

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -

PPGEM

**Caracterização de polpas de minerais industriais através do equipamento Colorcell  
visando o controle de qualidade do produto**

**James José Varela**

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -

PPGEM

**Caracterização de polpas de minerais industriais através do equipamento Colorcell  
visando o controle de qualidade do produto**

**James José Varela**

Engenheiro de Minas

Trabalho realizado no Laboratório de Processamento Mineral - LAPROM, Departamento de Engenharia de Minas - DEMIN da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral

Porto Alegre

2002

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Otávio Petter

Banca Examinadora:

Dr. Fábio Larroyd

Dr. Rubens Müller Kautzmann

Prof. Dr. Washington Aliaga

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho à minha Avó, Celina (em memória); e à minha Mãe, Líria; maravilhosas e incansáveis mulheres que dedicaram suas vidas a favor da educação dos seus filhos.

## AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Aos professores, Carlos Hoffmann Sampaio pelo estímulo positivo proporcionado nos momentos certos; Carlos Otávio Petter pelo auxílio ao processo de validação dos resultados; e Washington Aliaga pelo empenho na correção deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica os meus votos de incentivo em seus futuros trabalhos. Aos doutorandos Paulo Nunes Conceição e Roberto Gliese pelas valiosas contribuições. Aos colegas pesquisadores deste fantástico laboratório agradeço pela convivência harmoniosa e pelas sugestões e observações valiosas.

Ao Núcleo de Tecnologia de Produção (NTP) e à empresa Olivério Ribeiro Ltda.

Ao povo brasileiro que mantém uma estrutura, representada pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, responsável pela pesquisa científica neste país, o meu eterno agradecimento. É triste lembrar que este mesmo povo, em sua grande maioria, está sujeito à marginalização por não concluir o ensino fundamental e não poder exercer todos seus direitos neste tão imenso e rico País.

Registro também, o meu protesto em relação à profunda crise pela democratização do conhecimento implementada por uma ditadura maquiada e aproveitadora. Acredito na real transformação social liderada por todos nós cidadãos.

Agradeço a Carla, geóloga do meu coração, por estar ao meu lado nos momentos de felicidade e também de dificuldade. Aos amigos, próximos e distantes, agradeço pelas constantes energias positivas compartilhadas ao longo das nossas peregrinações terrenas.

Também agradeço a toda a minha família, mãe, tios, avós e primos.

“Cor, color, Farbe.... estudada por tantas mentes brilhantes desde seus fundamentos teóricos até a sua aplicação cotidiana. Na verdade o que se deseja é o domínio de uma energia através de hipóteses, experimentos e situações de contorno.” (J. J. Varela)

**SUMÁRIO**

LISTA DE FIGURAS .....	XI
LISTA DE TABELAS .....	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS .....	XVIII
RESUMO .....	XX
ABSTRACT .....	XXI
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Objetivo.....	1
1.2 - Justificativa do trabalho .....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 - Minerais industriais.....	3
2.2 - Contexto histórico da produção mineral em termos de produtividade .....	5
2.3 - Controle de qualidade .....	6
2.4 - Projeto de experimentos.....	7
2.5 - Abordagem colorimétrica .....	8
2.5.1 - Influência das condições ambientais na cor.....	12
2.6 - Colorimetria aplicada ao controle de qualidade dos produtos .....	13
2.7 - O processamento realizado para a obtenção de minerais industriais - ênfase no caulim .....	17
2.7.1 - A etapa de alvejamento do caulim.....	19
2.8 - O desenvolvimento do equipamento Colorcell.....	20
3. EXPERIMENTAL .....	21
3.1 - Amostras .....	21
3.1.1 - Caulim da região de Pantano Grande - RS .....	21
3.1.2 - Caulim da região do Rio Capim - PA.....	24
3.1.3 - Calcário da região de Caçapava do Sul - RS.....	24

3.1.4 - Carbonato do município de Cachoeira do Itapemirim - ES.....	24
3.1.5 - Magnesita do município de Brumado - BA.....	25
3.2 - Instrumental .....	27
3.2.1 - Equipamento Colorcell .....	27
3.2.2 - Lente utilizada no equipamento Colorcell.....	32
3.2.2.1 - O efeito das lentes acopladas na célula de medição do equipamento Colorcell .....	33
3.2.3 - Espectrofotômetro.....	35
3.2.4 - Outros equipamentos .....	36
3.3 - Metodologia .....	37
3.3.1 - Metodologia de preparação e medição das amostras - método tradicional.....	37
3.3.2 - Metodologia de preparação e medição das amostras - sistema Colorcell .....	39
3.3.2.1 - Parâmetros operacionais do equipamento Colorcell.....	41
3.3.3 - Observador e iluminante utilizado nas caracterizações colorimétricas .....	41
4 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO COLORIMÉTRICA.....	44
4.1 - Avaliação do método tradicional .....	44
4.1.1 - Repetibilidade das medições - método tradicional .....	44
4.1.2 - Reprodutibilidade dos ensaios - método tradicional.....	46
4.2 - Avaliação do sistema Colorcell.....	49
4.2.1 - Variáveis internas do equipamento Colorcell.....	49
4.2.1.1 - Vazão de recirculação da polpa .....	49
4.2.1.2 - Tempo de recirculação da polpa.....	51
4.2.1.3 - Limpeza da lente.....	53
4.2.1.4 - Desmontagem da lente.....	54
4.2.2 - Repetibilidade das medições - sistema Colorcell .....	55



4.2.3 - Reprodutibilidade dos ensaios - sistema Colorcell.....	57
4.3 - Caracterização colorimétrica dos minerais industriais através do método tradicional.....	60
4.3.1 - Correlação da alvura seca ISO e GE.....	64
4.4 - Caracterização colorimétrica dos minerais industriais através do equipamento Colorcell.....	65
4.5 - Correlação dos índices colorimétricos determinados através dos dois distintos métodos.....	66
4.6 - Conclusão Parcial.....	71
5 - APLICABILIDADE DO SISTEMA COLORCELL NO CONTROLE DO PROCESSAMENTO MINERAL.....	73
5.1 - Estudo das variáveis da polpa na caracterização colorimétrica.....	73
5.1.1 - Influência da percentagem de sólidos em polpa.....	73
5.1.2 - Influência do pH da polpa de caulim.....	78
5.2 - Utilização do sistema Colorcell no controle da etapa de alveamento.....	83
5.2.1 - Estudo de caso.....	83
5.2.2 - Ensaios preliminares de alveamento.....	85
5.2.3.1 - Projeto de experimentos.....	90
5.2.3.2 - Avaliação da cinética de alveamento.....	91
5.2.3.3 - Influência dos reagentes na etapa de alveamento.....	97
5.2.4 - Quantificação do erro experimental dos ensaios de alveamento.....	99
5.2.5 - Caracterização colorimétrica dos produtos alvejados.....	100
5.3 - Conclusão Parcial.....	103
6. CONCLUSÕES.....	104
6.1 - Medição dos parâmetros colorimétricos.....	104
6.1.1 - Avaliação do método tradicional versus sistema Colorcell.....	104
6.1.2 - Caracterização colorimétrica dos minerais industriais.....	105

6.2 - Aplicabilidade do sistema Colorcell em controle de processos de beneficiamento mineral .....	106
7. TRABALHOS FUTUROS .....	109
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	110
ANEXO 1 - Roteiro de operação e controle do sistema Colorcell.....	116
ANEXO 2 - Repetibilidade das medidas a seco e em polpa .....	119
ANEXO 3 - Reprodutibilidade dos ensaios a seco e em polpa .....	124
ANEXO 4 - Valores colorimétricos dos minerais industriais - método tradicional e sistema Colorcell.....	128
ANEXO 5 - Comparativo entre os valores colorimétricos determinados através dos dois distintos métodos.....	133
ANEXO 6 - Influência da percentagem de sólidos em polpa nos valores colorimétricos ....	137
ANEXO 7 - Influência dos reagentes utilizados na etapa de alveamento .....	139
ANEXO 8 - Valores colorimétricos e diferenças colorimétricas para os produtos alvejados em laboratório .....	143
ANEXO 9 - Glossário de termos estatísticos .....	145
ANEXO 10 - Glossário de termos colorimétricos.....	152

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro eletromagnético.....	8
Figura 2 - Alguns iluminates utilizados na caracterização colorimétrica.....	9
Figura 3 - Geometrias de iluminação e observação definidas pelo CIE.....	10
Figura 4 - Espectro de reflectância de algumas cores .....	11
Figura 5 - Representação do sistema colorimétrico CIEL*a*b*, 1976.....	12
Figura 6 - Variação da alvura com o Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % das amostras de caulins da região de Pantano Grande-RS.....	18
Figura 7 - Diferença de cor entre as polpas PANTANO GRANDE A e P .....	23
Figura 8 - Equipamento Colorcell original desenvolvido para a indústria de tintas .....	28
Figura 9 - Vista geral do sistema Colorcell instalado no LAPROM.....	29
Figura 10 - Espectrofotômetro acoplado à célula de medição.....	29
Figura 11 - Detalhe do sistema de acionamento para a limpeza do equipamento Colorcell...	30
Figura 12 - Célula de medição e o sistema de limpeza da lente .....	30
Figura 13 - Detalhe da célula de medição da polpa.....	31
Figura 14 - Tanque com defletores, agitador e bomba de recirculação.....	31
Figura 15 - Vista superior da lente utilizada no equipamento Colorcell.....	32
Figura 16 - Desenho da vista inferior da lente utilizada no equipamento Colorcell .....	32
Figura 17 - Sistema Colorcell sendo utilizado para avaliar a cinética de alveamento do caulim.....	33
Figura 18 - Prensa utilizada na confecção de pastilhas .....	38
Figura 19 - Placa de calibração do espectrofotômetro e pastilha confeccionada a partir do método tradicional.....	38
Figura 20 - Caracterização colorimétrica através do método tradicional.....	39
Figura 21 - Fluxograma para a determinação de parâmetros colorimétricos de polpas através do sistema Colorcell .....	40

Figura 22 - Variação da alvura com a vazão de recirculação ao longo do tempo.....	50
Figura 23 - Variação do amarelamento da polpa com a vazão de recirculação ao longo do tempo.....	50
Figura 24 - Variação da temperatura no sistema Colorcell com o tempo de recirculação da polpa.....	52
Figura 25 - Influência da limpeza da lente na alvura da polpa.....	54
Figura 26 - Influência da limpeza da lente no amarelamento da polpa.....	54
Figura 27 - Espectros de reflectância das amostras PANTANO GRANDE - método tradicional.....	60
Figura 28 - Índices colorimétricos de alvura e amarelamento PANTANO GRANDE - método tradicional.....	61
Figura 29 - Espectros de reflectância dos minerais industriais - método tradicional.....	63
Figura 30 - Índices colorimétricos dos minerais industriais - método tradicional.....	63
Figura 31 - Correlação da alvura medida no LAPROM e na empresa Olivério - método tradicional.....	64
Figura 32 - Espectros de reflectância das polpas de minerais industriais.....	65
Figura 33 - Índices colorimétricos das polpas de minerais industriais.....	66
Figura 34 - Correlação da alvura medida a úmido e a seco para as amostras de caulim.....	67
Figura 35 - Correlação do amarelamento medido a úmido e a seco para as amostras de caulim.....	67
Figura 36 - Correlação da alvura medida a úmido e a seco para as amostras de carbonato e magnesita.....	68
Figura 37 - Correlação do amarelamento medido a úmido e a seco para as amostras de carbonato e magnesita.....	68
Figura 38 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra PANTANO GRANDE A.....	75
Figura 39 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra PANTANO GRANDE P.....	75

Figura 40 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra CAPIM .....	76
Figura 41 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra QUIMBARRA.....	76
Figura 42 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra MONEGO .....	77
Figura 43 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra BRUMADO FINO .....	77
Figura 44 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra BRUMADO GROSSO.....	78
Figura 45 - Variação do pH das amostras PANTANO GRANDE A.....	79
Figura 46 - Variação do pH das amostras PANTANO GRANDE P .....	79
Figura 47 - Variação do amarelamento da amostra PANTANO GRANDE P com pH alterado.....	81
Figura 48 - Fluxograma generalizado do processamento do caulim.....	84
Figura 49 - Espectros de reflectância do alvejamento industrial e dos ensaios preliminares em laboratório - método tradicional.....	86
Figura 50 - Espectros de reflectância do alvejamento industrial e dos ensaios preliminares em laboratório - sistema Colorcell.....	87
Figura 51 - Parâmetros do modelo cinético ajustado para a alvura.....	92
Figura 52 - Parâmetros do modelo cinético ajustado para o amarelamento.....	93
Figura 53 - Variação da alvura para os experimentos com alta velocidade de reação .....	94
Figura 54 - Variação da alvura para os experimentos com baixa velocidade de reação .....	95
Figura 55 - Variação do amarelamento para os experimentos com alta velocidade de reação .....	95
Figura 56 - Variação do amarelamento para os experimentos com baixa velocidade de reação .....	96
Figura 57 - Índices colorimétricos dos produtos alvejados - sistema Colorcell.....	100
Figura 58 - Índices colorimétricos dos produtos alvejados - método tradicional.....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos minerais industriais segundo o critério econômico .....	3
Tabela 2 - Quantidade produzida de alguns minerais industriais no ano de 2000 .....	4
Tabela 3 - Valor da produção de alguns minerais industriais no ano de 2000 .....	4
Tabela 4 - Influência das condições de temperatura na cor.....	13
Tabela 5 - Efeito da temperatura em pigmentos utilizados em pinturas automotivas.....	13
Tabela 6- Percepção das diferenças de cor em termos de $\Delta E$ .....	14
Tabela 7 - Fatores de ponderação para o cálculo do índice de alvura.....	16
Tabela 8 - Coeficientes utilizados para a determinação do índice amarelamento.....	17
Tabela 9 - Variação da composição química de alguns caulins mundiais.....	18
Tabela 10 - Alvura típica dos caulins da região de Pantano Grande - RS.....	19
Tabela 11 - % de sólidos das amostras Pantano Grande na etapa de alveijamento.....	22
Tabela 12 - pH das amostras Pantano Grande na etapa de alveijamento .....	22
Tabela 13 - Alvura dos produtos de caulim da região de Pantano Grande - RS .....	22
Tabela 14 - Reagentes utilizados na etapa de alveijamento dos caulins da região de Pantano Grande - RS .....	22
Tabela 15 - Características físicas da polpa de caulim da região de Pantano Grande - RS alvejada no LAPROM .....	23
Tabela 16 - Distribuição granulométrica ( $\mu\text{m}$ ) dos minerais industriais estudados .....	25
Tabela 17 - pHs das polpas a 30% sólidos dos minerais industriais estudados.....	26
Tabela 18 - Variação da composição química dos minerais industriais estudados.....	26
Tabela 19 - Planilha para o controle dos ensaios com o equipamento Colorcell .....	40
Tabela 20 - Influência do iluminante e do observador em uma polpa da alimentação do alveijamento.....	42
Tabela 21 - Influência do iluminante e do observador em uma polpa do produto do alveijamento.....	42

Tabela 22 - Resumo estatístico para a repetibilidade - método tradicional.....	45
Tabela 23 - Repetibilidade para a amostra PANTANO GRANDE FINAL - método tradicional.....	45
Tabela 24 - Repetibilidade para a amostra QUIMBARRA - método tradicional .....	46
Tabela 25 - Resumo estatístico para a reprodutibilidade - método tradicional .....	47
Tabela 26 - Reprodutibilidade para a amostra PANTANO GRANDE FINAL - método tradicional.....	48
Tabela 27 - Reprodutibilidade para a amostra QUIMBARRA - método tradicional.....	48
Tabela 28 - Variação dos parâmetros colorimétricos com a vazão de recirculação da polpa.....	49
Tabela 29 - Influência da vazão de recirculação da polpa ao longo do tempo.....	51
Tabela 30 - Variação dos parâmetros colorimétricos e da temperatura com o tempo de recirculação.....	51
Tabela 31 - Variação dos parâmetros colorimétricos e da temperatura com o tempo de recirculação em ambiente climatizado .....	52
Tabela 32 - Influência da limpeza da lente nos valores colorimétricos.....	53
Tabela 33 - Influência da desmontagem da lente nos valores colorimétricos.....	55
Tabela 34 - Repetibilidade para 35 % de sólidos - sistema Colorcell.....	55
Tabela 35 - Repetibilidade para 15 % de sólidos - sistema Colorcell.....	56
Tabela 36 - Resumo estatístico para a repetibilidade das medidas com uma alta % de sólidos - sistema Colorcell.....	56
Tabela 37 - Resumo estatístico para a repetibilidade das medidas com uma baixa % de sólidos - sistema Colorcell.....	56
Tabela 38 - Resumo estatístico para a reprodutibilidade dos ensaios de medição da alvura - sistema Colorcell.....	58
Tabela 39 - Resumo estatístico para a reprodutibilidade dos ensaios de medição do amarelamento - sistema Colorcell .....	58
Tabela 40 - Resumo estatístico para a reprodutibilidade dos ensaios com 40 % sólidos - sistema Colorcell .....	59

Tabela 41 - Caracterização colorimétrica da amostra PANTANO GRANDE A - método tradicional.....	61
Tabela 42 - Caracterização colorimétrica da amostra PANTANO GRANDE P - método tradicional.....	62
Tabela 43 - Índices colorimétricos medidos versus previstos para as amostras de caulim.....	70
Tabela 44 - Índices colorimétricos medidos versus previstos para as amostras de carbonato e magnesita .....	70
Tabela 45 - Influência da % de sólidos em polpa para a amostra PANTANO GRANDE A ...	74
Tabela 46 - Influência da % de sólidos em polpa para a amostra BRUMADO GROSSO .....	74
Tabela 47 - Variação dos valores de pH das polpas com a adição de reagentes.....	80
Tabela 48 - Variação dos parâmetros colorimétricos com a alteração do pH da polpa de caulim alimentação.....	80
Tabela 49 - Variação dos parâmetros colorimétricos com a alteração do pH da polpa de caulim produto.....	81
Tabela 50 - Influência do pH na caracterização colorimétrica PANTANO GRANDE A - método tradicional.....	82
Tabela 51 - Influência do pH na caracterização colorimétrica PANTANO GRANDE P - método tradicional.....	82
Tabela 52 - Diferenças de cor entre o alvejamento industrial e os ensaios preliminares em laboratório - método tradicional .....	85
Tabela 53 - Diferenças de cor entre o alvejamento industrial e os ensaios preliminares em laboratório - sistema Colorcell .....	85
Tabela 54 - Comparação dos índices de alvura dos alvejamentos preliminares com o alvejamento industrial .....	86
Tabela 55 - Níveis do plano de experimentos .....	90
Tabela 56 - Ensaios de alvejamento .....	91
Tabela 57 - Parâmetros do modelo cinético ajustado.....	93
Tabela 58 - Efeito da reoxidação do ferro na alvura seca .....	97
Tabela 59 - Parâmetros significativos na etapa de alvejamento para o índice de alvura .....	98



Tabela 60 - Quantificação do erro experimental dos ensaios de alveamento - método tradicional.....	99
Tabela 61 - Quantificação do erro experimental dos ensaios de alveamento - sistema Colorcell.....	99
Tabela 62 - Resumo estatístico do erro experimental dos ensaios de alveamento avaliado através dos dois métodos de caracterização colorimétrica.....	99
Tabela 63 - Conversão das alvuras obtidas nos ensaios em laboratório para a escala industrial.....	101
Tabela 64 - Custo estimado com o consumo de reagentes na etapa de alveamento .....	102

**LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS**

a\* - coordenada de cromaticidade, variando do positivo (vermelho) ao negativo (verde)

AP - Estado do Amapá

ASTM - American Society for Testing and Materials

b\* - coordenada de cromaticidade, variando do positivo (amarelo) ao negativo (azul)

BA - Estado da Bahia

FOB - free on board

c - velocidade de propagação da luz =  $3 \times 10^8$  m/s

C - iluminante padrão definido pelo CIE

CIE - Commission Internationale de l'Eclairage (Comissão Internacional de Iluminação)

h - constante de Planck =  $6,63 \times 10^{-34}$  joules.s

hh:mm:ss - hora:minuto:segundo

Hz - hertz (frequência)

I.C. - intervalo de confiança

ISO - The International Organization for Standardization

ISO 2470 Br - índice de alvura

J - joule -  $2,4 \times 10^{-8}$  calorias

Kg - quilograma, 1 Kg = 1000 gramas (g)

L - litro, 1 L = 1000 mililitros (mL)

L\* - luminosidade, variando de 0 para o preto até 100 para o branco

m - metro, 1 m =  $10^9$  nanômetros (nm)

MG - Estado de Minas Gerais

PA - Estado do Pará

ROM (Run Of Mine) - Minério bruto não beneficiado

rpm - rotação por minuto

RS - Estado do Rio Grande do Sul

s - segundo

ton. - tonelada, 1 ton = 1000 Kg

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Inc.

YI E313-00 - índice de amarelamento

2° - observador padrão definido pelo CIE

∅ - diâmetro

λ - comprimento de onda

v - frequência (1/λ)

ΔE (DE\*ab ou simplesmente DE) - diferença de cor calculada entre um par de amostras utilizando uma fórmula particular de diferença de cor.

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

\* Outros símbolos e siglas relacionadas às áreas de colorimetria e estatística encontram-se nos glossários específicos (ver anexo 9 e 10).

## RESUMO

Todos os processos industriais são forçados a cumprir especificações de produto através da inserção de rigorosos parâmetros de controle, principalmente devido à globalização do mercado. A tendência mundial indica que cada vez mais a cor passa a ser um parâmetro primordial para a colocação do produto no mercado.

Neste contexto, uma das dificuldades da indústria mineral é a inexistência de equipamentos adequados para a medição da cor de polpas de minério durante o processamento mineral. Isto se verifica principalmente para os minerais industriais que são caracterizados, na maioria das vezes, em termos de índices de alvura e amarelamento.

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o uso do equipamento Colorcell, utilizado e desenvolvido pela empresa Renner-Herrmann para a produção de tintas, na indústria de processamento mineral. Os ensaios foram realizados com um equipamento similar ao original. Para se compreender as variáveis operacionais do equipamento utilizou-se um produto à base de carbonato de cálcio natural. Após a delimitação das variáveis e definição de uma metodologia de trabalho, foram caracterizados outros minerais utilizados nas indústrias de tintas, papel e plásticos.

O sistema Colorcell também foi utilizado para o controle do processamento de caulim de uma empresa da região sul do Brasil. Ensaios em laboratório permitiram o ajuste de um modelo cinético para a etapa de alvejamento da empresa.

A tecnologia Colorcell indica que além dos resultados benéficos ao controle de processo é possível correlacionar a caracterização colorimétrica em polpa com o método tradicional de medição de cor.

## ABSTRACT

All the industrial processes are forced to fulfill product specifications through the insertion of rigorous control parameters, mainly due to the market globalization. The world tendency indicates that the color is becoming more and more an important parameter for placing products in the market.

In this context, one of the difficulties of the Brazilian mineral industry is the absence of appropriate equipments for measuring pulps ore optical properties during processing. This is particularly true for industrial minerals that are characterized, most of the time, in terms of brightness and yellowness indexes.

This work, has as the main objective, the evaluation of the optical measuring equipment Colorcell, used and developed by the Renner-Herrmann company for the production of inks, in the mineral processing industry. The tests were accomplished with a similar system to the original equipment. To understand the equipment operation a product based on natural calcium carbonate was used. After the tuning up of the equipment variables and definition of a work methodology, were characterized others minerals used in the industry of inks, paper and plastics.

The system Colorcell was also used for controlling the Kaolin process of a south area of Brazil. Laboratory tests allowed the fitting of a kinetic model for the company bleaching stage.

The Colorcell technology indicates that, besides the beneficial results as a process control, it is possible to correlate the colorimetric characterization in pulp with the traditional method of color measurements.

## 1. INTRODUÇÃO

A caracterização, a lavra, o processamento e, conseqüentemente, a utilização dos minerais industriais nos distintos segmentos industriais constitui-se em uma importante cadeia geradora de bens e serviços ao ser humano. A qualidade dos produtos tornou-se uma questão fundamental para a sua colocação no mercado, a exemplo do controle colorimétrico dos minerais industriais.

### *1.1 - Objetivo*

Esta dissertação tem seu foco de estudo na adaptação da tecnologia Colorcell para a medição de propriedades óticas de polpas de minerais industriais, sendo que seus objetivos principais são:

- Adaptação da tecnologia existente na indústria de tintas para uso na indústria mineral;
- Estudo da aplicação do equipamento para diversos minerais industriais produzidos no Estado do Rio Grande do Sul e no Brasil;
- Correlação entre os valores colorimétricos da amostra em polpa, obtidos com o equipamento Colorcell, e os valores da amostra seca, determinados pelo método tradicional de pastilha prensada;
- Estudo de caso: utilização da tecnologia Colorcell para o controle de uma etapa do processamento mineral.

Para se atingir os objetivos principais, o trabalho foi dividido nas seguintes etapas que se constituíram nos objetivos específicos do trabalho:

- Seleção e coleta de amostras de minerais industriais que necessitam de uma caracterização colorimétrica exigida pelo mercado consumidor;

- Instalação e adaptação do equipamento Colorcell no LAPROM e a elaboração de uma metodologia a ser adotada para a caracterização de polpas minerais;
- Testes com polpas de minerais industriais sob condições controladas e definidas na etapa anterior para a determinação dos valores colorimétricos;
- Testes com os minerais industriais para a determinação dos valores colorimétricos pelo método tradicional em pastilha seca prensada;
- Análise e validação dos resultados obtidos.

### ***1.2 - Justificativa do trabalho***

Dentro do processo de globalização do mercado, todos os setores industriais são obrigados a se adequarem a especificações de produto cada vez mais rigorosas, com a inserção de mais e mais parâmetros de controle. O comportamento do mercado mundial indica que cada vez mais a cor dos minerais industriais passa a ser um diferencial importante para a colocação do produto no mercado.

A indústria de tintas, que tradicionalmente direciona a pesquisa para o desenvolvimento do produto, pouco inovou em termos de processo produtivo. A Renner-Herrmann S.A. rompeu com essa tradição ao desenvolver o primeiro processo contínuo de produção de tintas a nível mundial. Tal processo se encontra em fase operacional na unidade da Renner-Dupont em Guarulhos (SP) e, mais recentemente, na unidade da Dupont em Mt-Clemmens (EUA). Para isso, a Renner desenvolveu o equipamento denominado “Colorcell”.

O minerais utilizados para a produção de tintas, papéis e plásticos, determinam a cor dos produtos finais. Tendo em vista as rigorosas especificações colorimétricas dos produtos gerados por estas indústrias, a cor é um dos principais requisitos para a inserção dos minerais industriais no mercado. Porém, uma das dificuldades da indústria mineral é a inexistência de equipamentos adequados para a medição da cor de polpas de minério durante o processo de beneficiamento. Assim, a idéia de adaptar a tecnologia Colorcell à indústria mineral, revela-se muito promissora. Ressalta-se que a tecnologia Colorcell é uma tecnologia nacional e a sua aplicação no beneficiamento mineral é um conceito totalmente inovador.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tendo em vista que o objetivo desta dissertação é a aplicação da tecnologia Colorcell à indústria mineral é necessário conceituar as amostras que serão estudadas.

### 2.1 - *Minerais industriais*

Entre os diversos conceitos emitidos por vários autores para minerais industriais o mais abrangente e aceito atualmente é o de FERNANDES (1997) citado por FARINA (1999) que propõe a seguinte definição:

“Minerais industriais são rochas, minerais ou outros materiais de natureza mineral, quando consumidos em todas as suas aplicações não metalúrgicas e não energéticas por um amplo espectro de segmentos da indústria de transformação, pela própria indústria extrativa mineral e/ou utilizados diretamente por outras atividades econômicas (construção, agricultura, saneamento básico, entre outros)”.

Outros autores ao conceituar minerais industriais adotam definições excludentes como aquela encontrada no Bureau of Mines (1968): “Rock and mineral not produced as sources of the metals but excluding mineral fuels”. Pode-se classificar os minerais industriais de diferentes maneiras em função do critério utilizado, alguns exemplos são: o geológico, o econômico (veja tabela 1), a utilização industrial, etc.

**Tabela 1 - Classificação dos minerais industriais segundo o critério econômico**

Grupo	Critério econômico		Minerais industriais
	Preço	Quantidade produzida	
I	Baixo	Grande	Matérias-primas para a construção (argilas comuns, agregados, gesso e calcário)
II	Alto	Grande	Matérias-primas para a indústria química (potássio, carbonato de sódio e enxofre)
III	Alto	Pequena	Barita, feldspato, fluorita, cianita, diatomito, mica, talco.

Adaptado de WRIGHT (1962) citado por FARINA (1999)



As quantidades de minerais industriais produzidas são determinadas pela demanda e oferta dos produtos no mercado, enquanto o preço final dos produtos é determinado pela sua qualidade, pelos custos (produção, transporte, comercialização, etc.) e pela margem de lucro do produtor. O preço de um produto também pode sofrer oscilações relacionadas às características do mercado (oferta/demanda).

A tabela 2 descreve a quantidade produzida brasileira, assim como a do principal Estado produtor e a produção gaúcha para alguns minerais industriais no ano de 2000.

**Tabela 2 - Quantidade produzida de alguns minerais industriais no ano de 2000**

Mineral Industrial	Quantidade bruta (t)			Quantidade beneficiada (t)		
	Brasileira	Principal produtor	Gaúcha	Brasileira	Principal produtor	Gaúcha
Caulim	3.740.815	1.696.628 (PA)	120.661	1.639.673	720.674 (AP)	26.079
Calcário	80.657.204	26.988.074 (MG)	3.050.134	72.506.313	22.139.084 (MG)	3.128.356
Magnesita	1.131.481	1.094.611 (BA)	*	375.672	356.077 (BA)	*

\* o Estado não produz este mineral industrial

Fonte: DNPM (2001)

A tabela 3 descreve o valor da produção brasileira, assim como a do principal Estado produtor e a produção gaúcha para alguns minerais industriais no ano de 2000.

**Tabela 3 - Valor da produção de alguns minerais industriais no ano de 2000**

Mineral Industrial	Valor da produção bruta (R\$/t)			Valor médio da produção beneficiada (R\$/t)		
	Brasileira	Principal produtor	Gaúcha	Brasileira	Principal produtor	Gaúcha
Caulim	11,27	3,36** (AP)	11,97	204,23	205,89 (AP)	130,04
Calcário	5,1	1,7 (MG)	31,56	9,63	7,01 (MG)	10,36
Magnesita	***	***	*	153,88	153,84 (BA)	*

\* o Estado não produz este mineral industrial

\*\* valor unitário de transferência

\*\*\* valores não disponíveis

Fonte: DNPM (2001)

Destaca-se o alto valor agregado aos produtos de minerais industriais obtido após o seu processamento (adequação granulométrica, enriquecimento químico, etc.). O calcário pode ser citado como exemplo, sendo que uma tonelada de carbonato de cálcio (PCC cobertura) pode ser comercializada na Europa a um preço de US\$ 218 segundo CARVALHO (1997).

## ***2.2 - Contexto histórico da produção mineral em termos de produtividade***

Diversos estados brasileiros, apesar de seu potencial em termos de minerais industriais, têm tido uma importância secundária nesse setor devido ao baixo nível tecnológico empregado tanto na fase de exploração quanto no beneficiamento desses bens minerais. No Estado do Rio Grande do Sul, por exemplo, vários minerais industriais que o Estado tem capacidade de produzir são comprados de outras regiões pelas indústrias consumidoras (a indústria de plásticos compra talco do nordeste e caulim do norte, as indústrias de papel e tintas compram calcário do sudeste, etc.) justamente pela baixa qualidade agregada ao produto local.

O desenvolvimento de uma tecnologia de controle on-line da cor dos minerais industriais pode permitir tanto o controle da qualidade dos produtos, conforme já mencionado, quanto aumentar a produtividade exigida pelo mercado atual. Algumas das vantagens aliadas ao ganho de produtividade que pode ser alcançado estão relacionadas com a otimização do uso de reagentes, tempo de processamento, eficiência de equipamentos, uma melhor classificação e especificação do minério a ser processado e conseqüentemente produzido.

Todas as vantagens associadas à produtividade almejada na indústria mineral estão intimamente vinculadas ao controle de qualidade das suas atividades. Atualmente as políticas de controle da qualidade praticadas no Brasil estão sofrendo significativas mudanças, principalmente nas empresas brasileiras adquiridas por grupos multinacionais. A seguir serão feitas considerações a respeito do conceito de controle de qualidade.

### ***2.3 - Controle de qualidade***

A palavra controle indica um processo que tem três etapas: (1) obter informações sobre os resultados de uma atividade ou processo, (2) compará-la com a informação sobre os objetivos, e (3) implementar alguma ação para assegurar a realização dos objetivos. Via de regra, as empresas buscam a maximização do lucro em suas atividades.

VARELA (2000) citando diversos autores aponta duas importantes ferramentas que podem ser utilizadas para avaliar tanto o processo, o procedimento, o produto ou a performance no serviço de uma empresa: o Controle da Qualidade Total (TQC - Total Control Quality) e o “Benchmarking”. Outra ferramenta útil para as empresas que buscam a organização de um sistema de qualidade é a adoção de padrões internacionais a exemplo da ISO 9000.

O controle de qualidade total é um sistema administrativo aperfeiçoado no Japão, a partir de idéias americanas ali introduzidas logo após a Segunda Guerra Mundial. O TQC é baseado na participação de todos os setores da empresa e de todos os empregados no estudo e condução do controle de qualidade.

A definição mais genérica do termo “*benchmarking*” é a procura por melhores procedimentos que conduzirão a um desempenho superior (melhor performance). O “*benchmarking*” é utilizado para obter-se um contínuo melhoramento nos processos, esta definição realça a sua importância estratégica.

A venda de produtos de baixa qualidade, que apresentam defeitos ou confiabilidade reduzida, diminui a competitividade das empresas. A melhoria da qualidade pode eliminar desperdícios, reduzir os índices de produtos defeituosos fabricados, diminuir a necessidade de realização de inspeções e aumentar a satisfação dos clientes, fatores que implicam em um aumento da produtividade e da competitividade.

Mesmo os produtos não defeituosos apresentam variações dentro dos limites de sua especificação, o que significa dizer que estes produtos não são exatamente idênticos. Se estas variações forem diminuídas, os defeitos certamente diminuirão, o que implicará em uma elevação do nível de qualidade do produto. A redução da variabilidade dos processos permite a produção de itens cuja característica da qualidade de interesse esteja próxima a um valor alvo desejado e dentro dos limites de especificação estabelecidos.

A variabilidade está presente em todos os processos de produção de bens e de fornecimento de serviços. Existem muitas causas para a presença desta variabilidade, como por exemplo, as matérias-primas, as condições dos equipamentos, os métodos de trabalho, as condições ambientais e os operadores envolvidos no processo considerado. A variabilidade ainda é decorrente do sistema de medição empregado.

Segundo SCHOLTES (1992) citado por VARELA (2000), as variações podem ser a resultante de causas comuns e/ou especiais. A soma de pequenas causas comuns pode resultar em um alto nível de variação ou um grande número de defeitos ou erros. É a soma das causas comuns que determina a variação inerente ao processo, e determina seus limites e sua capacidade enquanto ele está sendo operado no momento. Causas especiais de variação não são parte do processo o tempo todo. Surgem devido a circunstâncias específicas e necessitam ser verificadas devido ao seu impacto na variabilidade (erro aceitável) de um processo.

O tratamento de cada causa exige abordagens distintas. Se reagirmos a variações devido às causas comuns como se elas fossem originadas por causas especiais, apenas tornaremos as coisas piores e aumentaremos a variação, os defeitos e os erros. Se deixarmos de notar o aparecimento de uma causa especial, perderemos uma oportunidade de pesquisar e eliminar uma fonte de problemas.

Deve-se estudar os aspectos econômicos da redução da variação ao aplicar-se qualquer mudança no sistema. Devido a este aspecto, serão feitas algumas considerações a respeito do planejamento de experimentos comumente aplicados à área de engenharia.

#### ***2.4 - Projeto de experimentos***

O delineamento de experimentos é uma ferramenta crítica importante na engenharia para melhorar o desempenho dos processos. A aplicação das técnicas de projeto de experimentos no desenvolvimento de processos pode resultar em:

- Melhora nos ganhos do processo;
- Variabilidade reduzida e conformidade com o alvo nominal;
- Tempo de desenvolvimento reduzido;

- Custos gerais reduzidos

Para se entender um processo, no presente caso estudado, a etapa de alvejamento do caulim, exige-se que conheçamos profundamente quais e quanto as variáveis influenciam significativamente nas propriedades óticas do produto alvejado.

### 2.5 - Abordagem colorimétrica

Qualquer radiação eletromagnética pode ser representada em termos de seu comprimento de onda. A região de luz visível compreende apenas uma pequena fração de todo o espectro eletromagnético que é aproximadamente entre os comprimentos de onda 380 a 780 nm. A figura 1 ilustra o espectro eletromagnético e a luz visível compreendida entre a luz violeta e a luz vermelha.

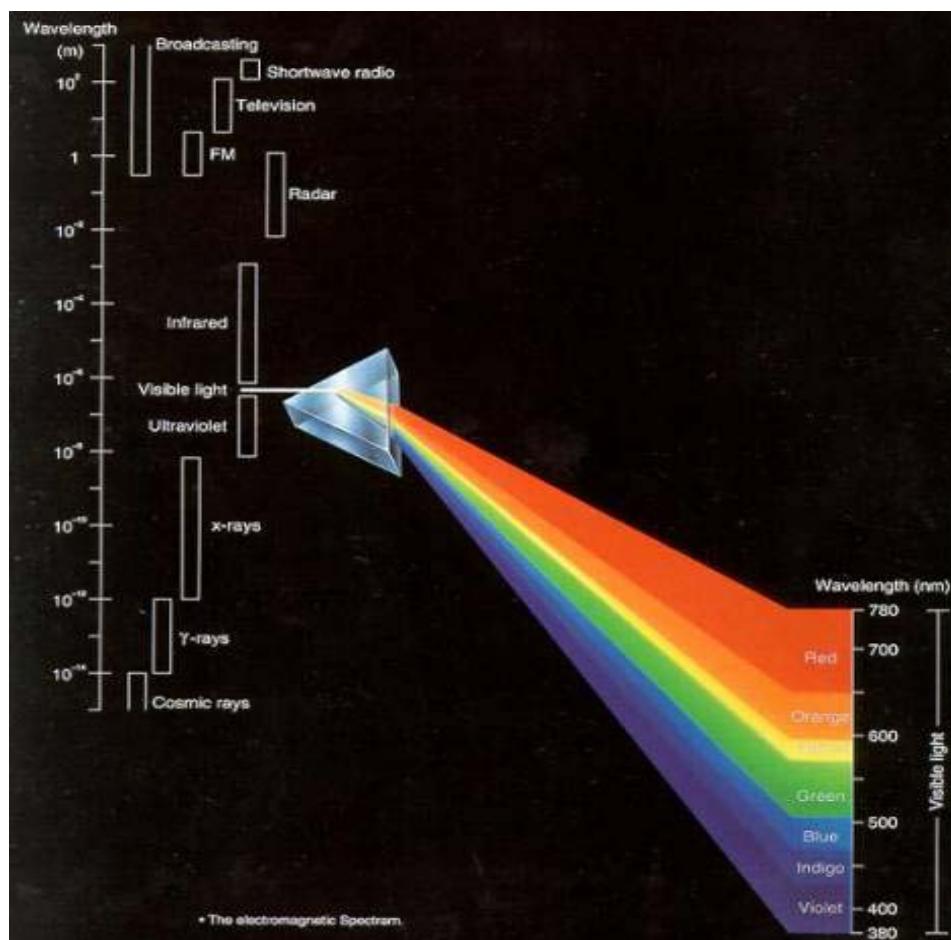


Figura 1 - Espectro eletromagnético

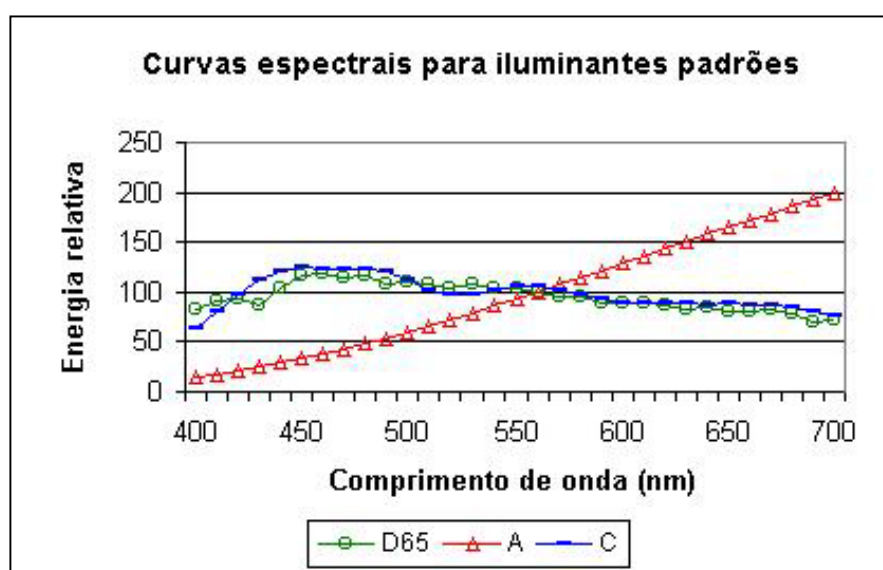
Sob o ponto de vista puramente físico, a produção de cor requer três fatores: uma fonte de luz (iluminante), um objeto a ser iluminado (amostra) e um detector foto sensitivo (observador) BILLMEYER e SALTZMAN (1966). Quando a luz incide sobre um objeto, um ou mais fenômenos pertinentes à cor pode acontecer:

a) transmissão: a luz é transmitida através de um material que é dito transparente.

b) absorção: além de transmitida, a luz pode ser absorvida. Se o material é colorido parte da luz é absorvida, mas se toda a luz for absorvida o material é preto.

c) reflexão: parte da luz além de transmitida e/ou absorvida pode ser refletida. A reflexão pode se dar em apenas uma direção quando a superfície do material for lisa, neste caso a reflexão é dita especular. Caso contrário a reflexão é dita difusa.

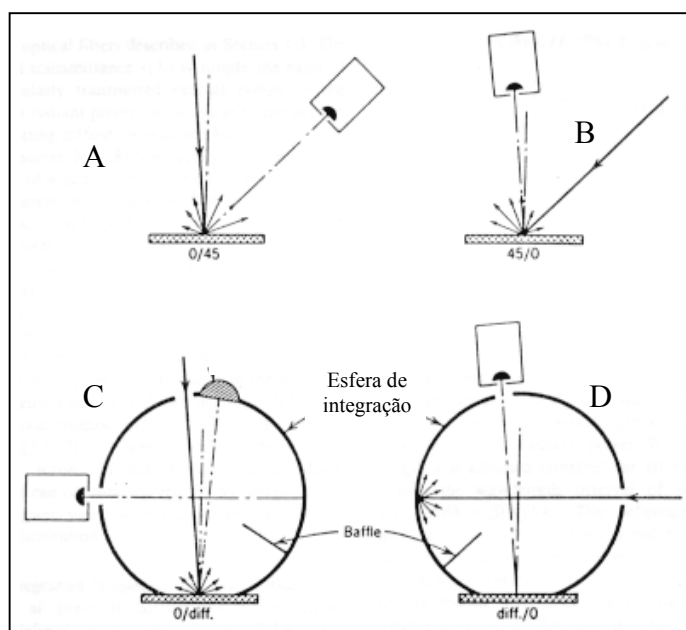
A figura 2 apresenta as curvas espectrais de iluminantes - que representam a luz resultante de uma lâmpada de tungstênio e filtros específicos definidos por normas específicas do CIE - utilizados para se determinar a reflectância de amostras.



**Figura 2 - Alguns iluminates utilizados na caracterização colorimétrica**

Os iluminantes D65 e C representam a luz do dia e pode-se observar na figura 2 que eles apresentam curvas espectrais muito similares. Também se observa que o iluminante A apresenta uma energia relativa crescente com o comprimento de onda (aproximadamente linear).

Na figura 3 observa-se as quatro geometrias de iluminação e observação definidas pelo CIE para se determinar a reflectância de amostras.



**Figura 3 - Geometrias de iluminação e observação definidas pelo CIE**

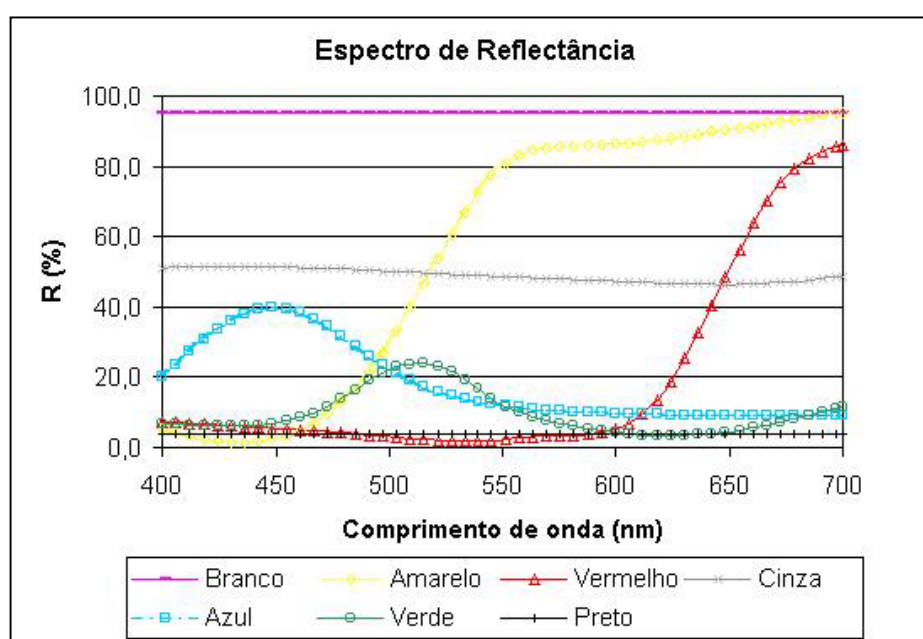
Observa-se nas ilustrações A e B da figura 3 que a reflectância da amostra é obtida sem a presença de uma esfera de integração, ao contrário das ilustrações C e D. Por outro lado, nas ilustrações A e C o feixe de luz incidente na amostra é direcionado perpendicularmente a mesma, ao contrário das ilustrações B e D onde o detector está posicionado perpendicular à amostra.

A luz refletida por uma amostra, percebida por nós como uma cor, é uma mistura de luz em vários comprimentos de onda dentro da região visível. Porém, o olho humano percebe apenas três diferentes estímulos de cor: vermelho, verde, azul. Desta forma qualquer cor pode ser representada em termos desses três estímulos, e as quantidades das três cores primárias presentes em um objeto são chamadas de valores tristimulus. Em cada comprimento de onda a quantidade de luz que chega no observador é obtida por meio da multiplicação da emissão espectral do iluminante pela reflectância do material.

Devido à dificuldade em produzir padrões de calibração (referência) com alta precisão, o CIE adotou, após 1969, novas técnicas para a confecção de padrões de calibração. Desta forma, variações na superfície das amostras de óxido de magnésio, da ordem de 2%, foram reduzidas para 0,1% com as novas técnicas utilizadas para a confecção de difusores perfeitos.

Apesar da maior acuracidade obtida após 1969 para os padrões dos instrumentos que avaliam a reflectância de materiais, constatou-se diferenças de reflectância de uma amostra após a medição com os novos padrões. A reflectância que utiliza o óxido de magnésio como referência (padrão de calibração) é 1 a 1,5% maior do que a reflectância que utiliza o difusor perfeito como referência.

O espectro de reflectância para algumas cores distintas percebidas pelo homem pode ser visualizado na figura 4, onde está representada a reflectância (%) em função do comprimento de onda.



**Figura 4 - Espectro de reflectância de algumas cores**

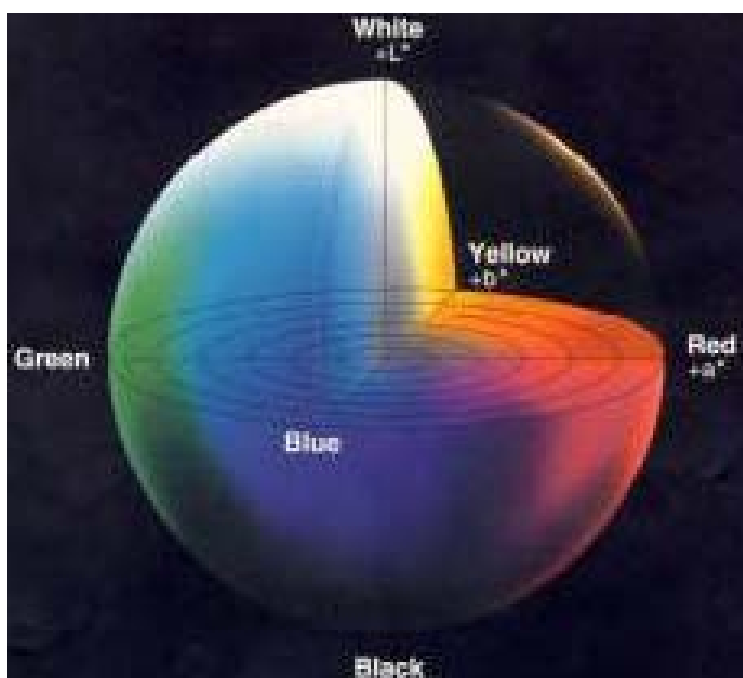
Verifica-se na figura 4 que a cor branca possui uma alta e constante reflectância ao longo de todo o espectro, ao contrário da cor preta. Cada cor apresenta uma particularidade, como por exemplo, o vermelho que possui uma baixa reflectância na região compreendida entre os comprimentos de onda 400 a 600 nm e uma alta reflectância para os comprimentos de onda 700 nm.

Em aplicações de controle de qualidade dos produtos, onde há a necessidade de se quantificar cores, utiliza-se sistemas colorimétricos. O sistema colorimétrico mais amplamente utilizado e recomendado pelo CIE é o espaço uniforme CIELAB 1976 (CIEL\*a\*b\*).

O CIEL\*a\*b\* é representado por 3 coordenadas (L\*, a\* e b\*) que são obtidas por meio de transformações matemáticas dos valores tristimulus X, Y e Z, onde o:



- $L^*$  mede a luminosidade que varia de 100, para o branco nominal, a zero, para o preto;
- $a^*$  varia de positivo a negativo: quanto mais positivo mais vermelha é a cor e quanto mais negativo mais verde é a cor da amostra;
- $b^*$  também varia de positivo a negativo: quanto mais positivo mais amarela é a cor e quanto mais negativo, mais azul é a cor da amostra.



**Figura 5 - Representação do sistema colorimétrico CIE L\*a\*b\*, 1976**

A seguir serão feitas considerações a respeito da influência das condições ambientais na cor, e após, exemplificadas algumas aplicações colorimétricas no controle de qualidade.

### ***2.5.1 - Influência das condições ambientais na cor***

A cor pode mudar devido à mudança de temperatura da amostra avaliada, este fenômeno é chamado de termocromismo. Para se avaliar a cor de uma amostra a medição deve ser realizada em um ambiente climatizado (temperatura fixa) após o objeto a ser

caracterizado atingir a temperatura ambiente (MINOLTA, 1998). A tabela 4 ilustra o fenômeno de termocromia, em termos de DE, a partir de uma variação de 10°C nas condições ambientais.

**Tabela 4 - Influência das condições de temperatura na cor**

Cor	DE
Branco	0,01
Preto	0,02
Cinza escuro	0,05
Azul escuro	0,17
Rosa escuro	0,60
Amarelo	0,92
Verde	0,92
Vermelho	1,32
Laranja	1,52

Fonte: MINOLTA (1998)

SPITZER et al. (1996) determinaram o efeito da temperatura sobre a cor dos carros na indústria automotiva. A tabela 5 ilustra as diferenças de cor causadas por uma variação da temperatura de 20 para 60°C na etapa de repintura dos carros.

**Tabela 5 - Efeito da temperatura em pigmentos utilizados em pinturas automotivas**

Cor	DE*ab
Branco	0,15
Preto	0,7
Azul	0,22 - 0,48
Amarelo	0,12 - 4,25
Verde	0,18 - 1,39
Vermelho	0,21 - 1,47
Laranja	1,13 - 1,63
Violeta	0,08
Marrom	0,1 - 0,28

FONTE: SPITZER et al. (1996)

## ***2.6 - Colorimetria aplicada ao controle de qualidade dos produtos***

Atualmente é crescente a caracterização de minerais industriais através do uso de suas propriedades colorimétricas que são originadas pela interação entre luz e matéria CONCEIÇÃO (2000).

As indústrias que utilizam a reflectância como parâmetro de qualidade nos seus processos objetivam avaliar as propriedades óticas dos seus produtos. Entre estas propriedades pode-se citar opacidade, brilho, coeficiente de espalhamento, coordenadas de cromaticidade, grau de brancura (whiteness), índice de alvura e de amarelamento definidos por normas técnicas específicas.

Também são encontradas referências com relação à percepção de diferenças de cor ( $\Delta E$ ) na indústria de tintas (veja a tabela 6) PETER e GLIESE (2000). Deve-se observar que o cálculo do  $\Delta E$  é específico para cada espaço colorimétrico utilizado e também está relacionado com o iluminante e o observador utilizado.

**Tabela 6- Percepção das diferenças de cor em termos de  $\Delta E$**

DE	Diferença de cor
< 0,2	Imperceptível
0,2 a 0,5	Muito pequena
0,5 a 1,5	Pequena
1,5 a 3,0	Distinguível
3,0 a 6,0	Facilmente distinguível
6,0 a 12,0	Grande
> 12,0	Muito grande

Fonte: Indústria de tintas

A mesma percepção visual de diferenças de cor correspondente a um  $\Delta E=1$  para duas cores vermelhas não corresponde à mesma diferença para duas cores azuis com um mesmo  $\Delta E=1$ . Devido à sensibilidade do olho humano não ser linear percebe-se maiores ou menores diferenças de cor para as distintas tonalidades. Portanto a aplicação de tabelas rígidas para a percepção colorimétrica depende da aplicação industrial e das variáveis relacionadas com as características da amostra.

A reflectância é uma propriedade ótica de cada mineral (curva característica), porém deve-se observar a maneira com que esta caracterização é realizada. Desta forma com o propósito de avaliar as propriedades colorimétricas, a preparação da amostra e a geometria de medição do equipamento utilizado, são determinados através de normas específicas.

Os índices colorimétricos são calculados a partir do espectro de reflectância da amostra. Na indústria mineral os índices colorimétricos mais utilizados são o índice de alvura e o de amarelamento.

As impurezas no caulim, do tipo óxidos e hidróxidos de ferro, óxido de titânio, matéria orgânica, mica, feldspato e quartzo, influenciam diretamente na alvura PRASADA et al. (1991), citado por LUZ e CHAVES (2000). A reflectância dos minerais industriais afeta a reflectância dos materiais em que eles são incorporados, a exemplo do caulim utilizado na fabricação do papel.

A alvura GE é uma medida de alvura direcional que utiliza, essencialmente, feixes paralelos de luz para iluminar a superfície da amostra a um ângulo de 45°. Esta medida de alvura é muito comum nos Estados Unidos e é definida pela norma TAPPI T 452 “Brightness of Pulp, Paper, and Paperboard (Directional Reflectance at 457 nm)”. A norma TAPPI T 646 “Brightness of Clay and Other Mineral Pigments (45°/0°)” também utiliza a geometria de iluminação 45° e a geometria de observação perpendicular à amostra.

A alvura difusa é obtida através de um equipamento composto por uma esfera de integração e uma geometria de observação perpendicular a amostra. A luz proveniente de uma lâmpada, antes de atingir a amostra, incide na parede interna da esfera que é coberta por um material branco com uma alta reflectância sofrendo múltiplas reflexões. A luz refletida pela amostra é captada por um detector posicionado perpendicularmente à amostra.

No Canadá, Europa, e América do Sul é mais comumente usada a alvura difusa ISO. As normas ISO 2469 “Paper, board, and pulps - Measurement of diffuse reflectance factor”, ISO 2470 “Paper and Board - Measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness)” e ISO 3688 “Pulps - Measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness)” determinam as metodologias apropriadas para se obter a alvura ISO. A alvura difusa de uma polpa também pode ser medida utilizando-se as normas TAPPI, os procedimentos para a obtenção desta alvura encontram-se na norma T 525 “Diffuse Brightness of Pulp (d/0°)” e T 534 “Brightness of clay and other mineral pigment”.

De acordo com as normas ISO 2469 e ISO 2470 a alvura das amostras deve ser obtida excluindo-se a componente especular de reflexão (SCE). Conforme as mesmas normas, a reflectância das amostras que possuem brilho, obtidas com a componente de reflexão especular inclusa (SCI), pode ter um acréscimo de 1%.

Devido à geometria do instrumento das normas T 452 e T 646 ser diferente das normas T 525, T 534, ISO 2469, ISO 2470, e ISO 3688, não há nenhuma relação simples entre as duas escalas de alvura. A discordância randômica entre os diferentes instrumentos torna impossível derivar uma equação ou uma tabela de correção para se alcançar uma

perfeita correlação entre os valores de alvura direcionais e difusas, a menos que a amostra que está sendo medida possua propriedades ópticas ideais.

O valor de alvura é calculado a partir de uma média ponderada dos valores de reflectância entre os comprimentos de onda 400 a 510 nm. A tabela 7 ilustra os fatores utilizados para o cálculo da alvura, observa-se que há uma importância maior para a reflectância determinada no comprimento de onda 460 nm.

**Tabela 7 - Fatores de ponderação para o cálculo do índice de alvura**

Comprim. de onda (nm)	Fator de peso (F)
400	1,00
410	6,70
420	18,20
430	34,50
440	57,60
450	82,50
460	100,00
470	88,70
480	53,10
490	20,30
500	5,60
510	0,30
Soma	468,50

Ao contrário da alvura, o índice de amarelamento é calculado a partir de todo o espectro visível, sendo, portanto sensível às variações nos comprimentos de onda maiores que 510 nm. O amarelamento fornece um dado relativo a forma espectral. Existem várias fórmulas para se calcular o índice de amarelamento. O índice de amarelamento definido como Friele's Yellowness é calculado a partir das coordenadas R (Red), G (Green) e B (Blue) pela fórmula (1):

$$YI = 1/2(R + G)/B \quad (1)$$

A norma ASTM E313-00 "Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates" calcula o índice de amarelamento através dos valores X, Y e Z a partir da fórmula (2):

$$YI = 100(C_x X - C_z Z)/Y \quad (2)$$

Sendo que os coeficientes  $C_x$  e  $C_z$  estão apresentados na tabela 8, de acordo com o iluminante e o observador utilizado na caracterização colorimétrica de uma amostra.

**Tabela 8 - Coeficientes utilizados para a determinação do índice amarelamento**

	Geometria de iluminação e observação (Iluminante e observador padrão CIE)			
	C , 2 ° (1931)	D <sub>65</sub> , 2° (1931)	C , 10° (1964)	D <sub>65</sub> , 10° (1964)
C <sub>x</sub>	1,2769	1,2985	1,2871	1,3013
C <sub>z</sub>	1,0592	1,1335	1,0781	1,1498

**2.7 - O processamento realizado para a obtenção de minerais industriais - ênfase no caulim**

Os processos de beneficiamento mineral que objetivam eliminar impurezas e adequar a distribuição granulométrica dos produtos, em sua grande maioria, são realizados via úmido.

No caso dos caulins as distribuições granulométricas exigidas são obtidas mediante o desareamento e o fracionamento do minério, podendo em alguns casos ser aplicado o processo de delaminação. As impurezas dos caulins são removidas através de operações unitárias, diga-se processos ou etapas de beneficiamento, como a floculação seletiva, a flotação, a separação magnética, a lixiviação redutora e a lixiviação oxidante (LUZ e CHAVES, 2000).

A tabela 9 apresenta a variação da composição química de alguns caulins mundiais e a composição química da caulinita teórica. Comparando-se os teores de óxido de Fé, Ti, Ca, Mg, K, Na, apresentados na tabela 9, é possível verificar que todos possuem contaminações indesejáveis à qualidade dos produtos de caulim. DANA (1974) afirma que os feldspatos, a principal fase precursora dos caulins primários, podem ser identificados através da presença de óxidos de sódio (albita), potássio (ortoclásio), cálcio (anortita), entre outros.

**Tabela 9 - Variação da composição química de alguns caulins mundiais**

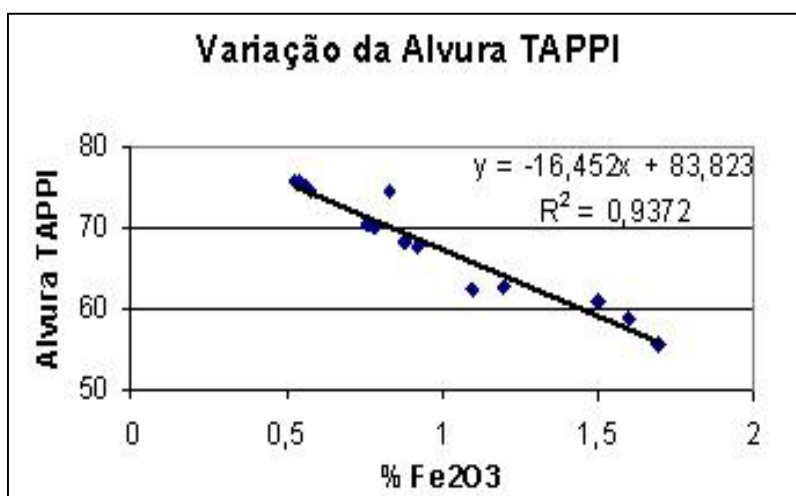
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO+MgO	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	PF
	%	%	%	%	%	%	%
CAULINITA TEÓRICA	46,30	0,00	39,80	0,00	0,00	0,00	13,90
TCHECOSLOVÁQUIA	46,48	0,81	38,92	0,00	0,08	0,61	13,16
ALEMÃES	58,86	0,65	29,19	0,00	0,35	0,80	10,20
INGLESES	46,99	0,53	37,21	0,20	0,38	1,31	12,85
CHINESES	47,60	0,84	37,16	0,00	0,26	0,63	12,95
GEÓRGIA - "moles"	43,11	1,21	39,16	1,14	0,04	0,21	13,36
GEÓRGIA-"semiduros"	43,33	1,46	38,71	1,20	0,03	0,16	13,32
GEÓRGIA - "duros"	42,85	1,68	38,83	1,09	0,04	0,28	13,15
GEÓRGIA - "todos"	42,12	2,62	38,30	1,35	0,18	0,66	13,61
DELAWARE, EUA	48,40	1,85	35,65	0,03	0,00	1,55	11,60
CAR. DO NORTE, EUA	47,64	0,62	36,60	0,03	0,00	0,60	14,44
FLÓRIDA, EUA	45,58	0,51	38,35	0,44	0,20	0,35	14,61
CAR. DO SUL, EUA	44,85	0,86	38,60	1,20	0,65	0,10	13,61

\* Valores muito pequenos (traços) foram considerados iguais a zero

Adaptado de KLINEFELTER & HAMLIN (1957) e citado por SANTOS (1975)

SILVA (2000) realizou testes de peneiramento e fracionamento granulométrico para as três tipologias de caulins da região de Pantano Grande processados pela empresa Olivério Ribeiro Ltda., e observou que o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminui com a granulometria dos produtos obtidos. Porém as frações finas dos caulins, produto beneficiado para as indústrias de papel, de tintas e plástico, ainda apresentam teores significativos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Através dos resultados do fracionamento granulométrico e da determinação da alvura TAPPI realizados por SILVA (2000) pode-se uma relação entre o índice de alvura e a % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 6).



**Figura 6 - Variação da alvura com o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% das amostras de caulins da região de Pantano Grande-RS**

O coeficiente de correlação ( $R^2$  aproximadamente igual a 0,94), ilustrado na figura 6, indica que há uma influência do teor de óxido de ferro na qualidade do produto (índice de alvura).

SILVA (2000) determinou a alvura TAPPI típica dos caulins da região de Pantano Grande com granulometria menor que 20 $\mu$ m através do espectrocolorímetro Hunterlab Ultrascan XE. Estes valores estão expressos na tabela 10.

**Tabela 10 - Alvura típica dos caulins da região de Pantano Grande - RS**

Tipo de caulim	Alvura TAPPI
Rosa escuro	62,5
Rosa claro	75,5
Branco	74,5

Pode-se verificar que o caulim denominado de Rosa escuro apresenta uma diferença de mais de 10 pontos de alvura em relação ao caulim Rosa claro.

### ***2.7.1 - A etapa de alvejamento do caulim***

Inúmeros trabalhos citam a influência dos reagentes e a maneira com que são empregados para eliminar, mais eficazmente, as impurezas coloridas do caulim. O baixo índice de alvura do caulim é influenciado pelas impurezas coloridas de minerais que contém ferro.

Uma etapa de alvejamento do caulim tem o objetivo de aumentar a alvura do produto. O alvejamento do caulim pode ser realizado mediante uma lixiviação redutora ou oxidante dependendo das características das impurezas a serem eliminadas. As particularidades da lixiviação a ser realizada estão relacionadas, principalmente, com a adição dos reagentes na polpa de caulim.

A lixiviação oxidante é realizada mediante a adição de reagentes oxidantes na presença de catalisadores com o objetivo de oxidar a matéria orgânica. Os reagentes oxidantes mais utilizados são o peróxido de hidrogênio, ozônio, permanganato de potássio e hipoclorito de sódio (PRASADA et al., 1991 citados por LUZ e CHAVES, 2000).



A lixiviação redutora é realizada mediante a adição de reagentes redutores com o objetivo de remover os óxidos de ferro dos caulins. A adição do ácido fosfórico na etapa de alveamento do caulim tem o objetivo de complexar os íons ferrosos resultantes desta etapa, evitando a reversão do  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$ .

O processo de lixiviação do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , também conhecido como alveamento ou branqueamento, é realizado em pH 3 a 3,5 de modo a aumentar o potencial redox da reação de lixiviação. O ditionito de sódio, também conhecido como hidrossulfito, é o reagente redutor mais utilizado na etapa de alveamento do caulim. O sulfato de ferro formado a partir desta reação é removido na etapa de desaguamento da polpa (equação 3).



Considerando que o controle da etapa de alveamento é de extrema importância para a obtenção de um produto com alta alvura, e conseqüentemente de alta qualidade, torna-se evidente a necessidade de equipamentos para tal propósito.

### ***2.8 - O desenvolvimento do equipamento Colorcell***

O equipamento Colorcell foi originalmente desenvolvido para o controle de qualidade de processos que utilizam a cor a úmido de tintas. Desde a década de oitenta, o grupo Renner-Herrmann vem buscando um aumento em produtividade e qualidade de produção em suas plantas, adequando-se a nova realidade econômica brasileira e mundial.

Neste sentido foi criado o Núcleo de Tecnologia de Produção (NTP), instalado no município de Gravataí-RS, que realiza pesquisa e desenvolvimento com o objetivo de medir e controlar *on-line* as variáveis do processo de produção de tintas. Os profissionais do NTP atuam nas áreas de espectrofotometria, ótica e mecânica de precisão, colorimetria e desenvolvimento de software.

Entre os resultados do NTP encontra-se o equipamento Colorcell descrito no capítulo 3.2.1. Recentemente este grupo está desenvolvendo um equipamento, denominado de Multicell, capaz de analisar tintas através do princípio de transmissão da luz.

### **3. EXPERIMENTAL**

A seguir estão descritas as amostras e os equipamentos utilizados para a obtenção dos resultados desta dissertação.

#### ***3.1 - Amostras***

As amostras estudadas neste trabalho são denominadas de minerais industriais conforme a definição de FARINA (1999). Os minerais industriais selecionados para este trabalho compreendem os grupos I, II e III da classificação proposta por WRIGHT et al. (1962) tendo em vista que possuem preços e quantidades produzidas muito variadas.

A seguir são apresentadas as características físicas e químicas dos minerais industriais estudados.

##### ***3.1.1 - Caulim da região de Pantano Grande - RS***

Foram caracterizadas seis amostras distintas de caulim que representam amostragens realizadas em uma usina de processamento da empresa Olivério Ribeiro Ltda. localizada na região Sul do Brasil, aproximadamente 150 Km de Porto Alegre. Estas amostras foram denominadas de PANTANO GRANDE.

Atualmente a empresa comercializa dois tipos de produto de caulim que representam a alvura GE almejada após o processamento mineral (GE = 88 ou 90). As quatro amostras coletadas em polpa antes e após a etapa de alveamento foram denominadas, respectivamente, de A (GE = 88 e GE = 90) e P (GE = 88 e GE = 90).

Os valores das características físicas da amostra GE = 88 representam uma média de 7 tanques amostrados em 3 dias distintos; e os valores que caracterizam a amostra GE = 90 representam uma média de 2 tanques amostrados em um único dia (veja tabelas 11 a 14). A amostra FINAL representa o produto final seco da empresa (GE = 88) amostrado em

um único dia. A amostra ESPECIAL representa uma única polpa de um produto diferenciado que está sendo testado na empresa.

**Tabela 11 - % de sólidos das amostras Pantano Grande na etapa de alveijamento**

Amostra	% sólidos
PANTANO GRANDE GE =88	24,5
PANTANO GRANDE GE =90	27,6
PANTANO GRANDE ESPECIAL	28,8

A variação no teor de sólidos das polpas amostradas é causada pelas oscilações naturais do processo industrial, neste caso principalmente pela etapa de espessamento.

**Tabela 12 - pH das amostras Pantano Grande na etapa de alveijamento**

Amostra	pH Olivério	pH LAPROM
PANTANO GRANDE A GE = 88	4,8	4,6
PANTANO GRANDE P GE = 88	3,0	3,3
PANTANO GRANDE A GE = 90	4,6	4,3
PANTANO GRANDE P GE = 90	2,8	3,2
PANTANO GRANDE ESPECIAL	-	3,8

**Tabela 13 - Alvura dos produtos de caulim da região de Pantano Grande - RS**

Amostra	Alvura (GE)
PANTANO GRANDE GE = 88	88,4
PANTANO GRANDE GE = 90	90,4
PANTANO GRANDE FINAL	87
PANTANO GRANDE ESPECIAL	93,3

As dosagens de reagentes utilizadas na etapa de alveijamento da empresa estão descritas na tabela 14.

**Tabela 14 - Reagentes utilizados na etapa de alveijamento dos caulins da região de Pantano Grande - RS**

Amostra	Kg/ton		
	Ácido Sulfúrico (1)	Ácido Fosfórico (2)	Hidrosulfito de Sódio (3)
GE = 88	2,1	6,5	3,1
GE = 90	2,1	8,5	3,8

Descrição dos reagentes

(1) ONU 1830-8, Fornecedor Quimicamar Comércio de Produtos Químicos Ltda.

(2) 74% ONU 1805-8, Fornecedor Quimicamar Comércio de Produtos Químicos Ltda.

(3) Pureza Mínima 88% ONU 1384-4, Fornecedor Quim. Comércio de Produtos Químicos Ltda.

A amostra PANTANO GRANDE GE = 88 LAPROM, apresentada na tabela 15, representa uma coleta realizada em um dia distinto aos outros dias amostrados e que foi alvejada no LAPROM. O pH apresentado na tabela representa a polpa antes da etapa de alveamento, portanto anterior a adição dos reagentes.

**Tabela 15 - Características físicas da polpa de caulim da região de Pantano Grande - RS alvejada no LAPROM**

Amostra	% sólidos	pH	Distribuição granulométrica (micrometros) *		
			d10	d50	d90
PANTANO GRANDE GE = 88 LAPROM	28,6	4,6	0,2	1,5	10,5

\* A distribuição granulométrica utilizada neste trabalho é representada pelo d10, d50 e d90. Os d10 e d90 representam os diâmetros em que, respectivamente, a fração mássica acumulada de 10 e 90% do material é passante (menor); o d50 representa a mediana das partículas.

Na tabela acima se verifica que a mediana das partículas, da amostra alvejada no LAPROM, apresenta um diâmetro de 1,5 µm. O pH da amostra antes da etapa de alveamento é de 4,6 e a percentagem de sólidos em polpa é de 28,6.

Visualmente é possível identificar a enorme diferença de tonalidade entre as amostras que representam a alimentação e o produto da etapa de alveamento. A figura 7 ilustra a cor vermelha e branca, respectivamente, para as amostras PANTANO GRANDE A e P.



**Figura 7 - Diferença de cor entre as polpas PANTANO GRANDE A e P**

Os reagentes utilizados no LAPROM para a simulação da etapa de alveamento industrial foram fornecidos pela empresa Olivério Ribeiro Ltda.

### ***3.1.2 - Caulim da região do Rio Capim - PA***

Neste estudo também foi caracterizada uma amostra, que representa um único lote de produto final de caulim, de uma empresa em operação na região Norte do Brasil. Esta amostra de caulim proveniente da região do Rio Capim foi denominada de CAPIM.

### ***3.1.3 - Calcário da região de Caçapava do Sul - RS***

Além do caulim, também foi estudada uma amostra de calcário (ROM) do interior do Estado do Rio Grande do Sul. O calcário caracterizado foi coletado em uma parte da jazida - com características especiais em relação à alvura - localizada no município de Caçapava do Sul. A empresa mineradora que cedeu as amostras tem voltado suas atividades para a produção e distribuição de calcário e seus subprodutos nas linhas agrícola e industrial.

A preparação do minério ROM consistiu em britagem utilizando-se um britador de martelos, cominuição a seco realizada com um moinho de bolas de alumina e peneiramento seco a 16 mesh (1mm) no LAPROM. Esta amostra de calcário dolomítico foi denominada de MONEGO.

### ***3.1.4 - Carbonato do município de Cachoeira do Itapemirim - ES***

Uma outra amostra utilizada neste estudo é proveniente da região Sudeste do Brasil, e foi denominada de QUIMBARRA. Esta amostra representa um produto final de carbonato de cálcio natural (cominuído) produzido por uma empresa instalada no município de Cachoeira do Itapemirim.

Atualmente a amostra QUIMBARRA tem sido utilizada no pólo petroquímico do RS para a confecção de plásticos. A excelente alvura e o baixo preço do produto de

carbonato de cálcio têm sido um fator decisivo para a sua colocação neste mercado consumidor.

### 3.1.5 - Magnesita do município de Brumado - BA

Outro mineral industrial que foi utilizado neste estudo foi a magnesita. A magnesita caracterizada representa uma porção de uma jazida localizada no município de Brumado - área pertencente ao Polígono das secas do Brasil - interior do Estado da Bahia.

O minério ROM de magnesita, denominado de BRUMADO, foi dividido em duas partes (FINO e GROSSO) de acordo com a preparação realizada em laboratório. A preparação consistiu em uma britagem utilizando-se um britador de martelos e uma cominuição a seco utilizando-se um moinho de bolas de alumina. Posterior a etapa de redução granulométrica realizou-se uma etapa de peneiramento a seco.

O minério GROSSO representa o material que foi britado e após peneirado a 35 mesh (0,42 mm). O minério FINO representa o material que foi cominuído e após peneirado a 65 mesh (0,21 mm). As distribuições granulométricas resultantes encontram-se na tabela 16.

Foram preparadas polpas para cada um dos minerais industriais descritos anteriormente. Na tabela 16 estão ilustradas as distribuições granulométricas das amostras, verifica-se que as amostras de caulim possuem a granulometria mais fina e as amostras de magnesita possuem a granulometria mais grosseira.

**Tabela 16 - Distribuição granulométrica ( $\mu\text{m}$ ) dos minerais industriais estudados**

Amostra	micrômetros		
	d10	d50	d90
PANTANO GRANDE GE = 88	0,2	1,4	10,7
PANTANO GRANDE GE = 90	0,2	1,5	10,3
PANTANO GRANDE FINAL	0,2	0,9	8,8
PANTANO GRANDE ESPECIAL	0,1	0,8	6,7
CAPIM	0,1	0,6	5,1
MONEGO	0,5	9,3	45,2
QUIMBARRA	0,9	6,6	19,1
BRUMADO FINO	2,2	25,6	78,7
BRUMADO GROSSO	16,8	89,2	290,9

A tabela 17 ilustra o pH das polpas dos minerais industriais caracterizados, observa-se que os minerais industriais apresentam características neutras a básicas.

**Tabela 17 - pHs das polpas a 30% sólidos dos minerais industriais estudados**

Amostra	pH
CAPIM	7,0
MONEGO	9,0
QUIMBARRA	8,4
BRUMADO FINO	8,5
BRUMADO GROSSO	8,2

Na tabela 18, que ilustra a composição química dos minerais industriais estudados, pode-se verificar que os caulins apresentam os maiores teores de  $Fe_2O_3$  e a amostra QUIMBARRA o menor teor.

**Tabela 18 - Variação da composição química dos minerais industriais estudados**

Amostra	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
PANTANO GRANDE A GE=88	46,55	0,37	0,16	1,02	37,65	0,25	0,20	0,14	0,01	14,05
PANTANO GRANDE P GE=88	46,45	0,44	0,13	0,94	37,70	0,26	0,16	0,13	0,32	13,68
CAPIM	46,00	0,03	0,01	0,56	39,10	0,10	0,15	0,67	0,16	13,74
QUIMBARRA	2,10	0,01	46,40	0,07	0,09	5,70	0,10	0,01	0,03	45,62
MONEGO	1,20	0,06	32,10	0,26	0,15	21,00	0,10	0,01	< 0,01	45,58
BRUMADO	5,40	0,01	0,20	0,41	0,08	47,47	0,10	0,01	0,03	47,50

### ***3.2 - Instrumental***

Os equipamentos utilizados para a obtenção dos resultados desta dissertação estão listados a seguir.

#### ***3.2.1 - Equipamento Colorcell***

O equipamento Colorcell utilizado no LAPROM para medição de parâmetros e índices colorimétricos de polpas minerais foi desenvolvido pela empresa Renner-Herrmann para uso em processo contínuo de fabricação de tintas.

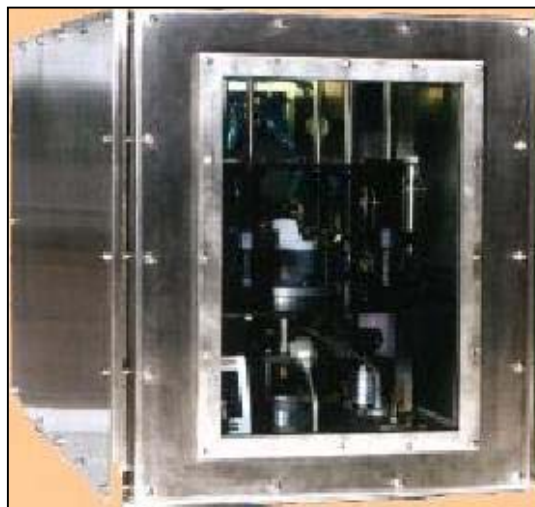
A idéia básica usada no equipamento Colorcell é a passagem de um fluido por uma célula de medição. Esta célula possui a forma de um cilindro de 3,5 centímetros de diâmetro e 3 centímetros de profundidade, sendo que a mesma é lacrada com a lente de medição. No interior da célula de medição encontra-se um dispositivo que realiza a limpeza interna da lente sendo acionado por uma haste de ferro (veja figura 13).

A medida de reflexão da amostra, obtida por um espectrofotômetro acoplado à célula de medição (veja figura 10), é efetuada através da lente de medição projetada para tal propósito (ver figura 15 e 16). No sistema Colorcell utilizado neste trabalho a caracterização colorimétrica é realizada através de um orifício confeccionado com um material transparente (quartzo).

O conjunto inteiro é colocado em uma cabine metálica para que o sistema não seja danificado em caso de acidentes industriais (ver figura 8). Um microcomputador, também colocado dentro da cabine, é responsável pelo controle dos dispositivos e pela comunicação/transmissão dos dados.

Para uma melhor visualização dos resultados da caracterização colorimétrica das amostras, é comum a utilização de softwares específicos. Estes softwares também são muito úteis em análises e tomadas de decisão relativas ao controle de qualidade das amostras processadas. O software utilizado neste trabalho foi o SpectraMatch, versão 3.4.1 da Cyber Chrome, Inc.





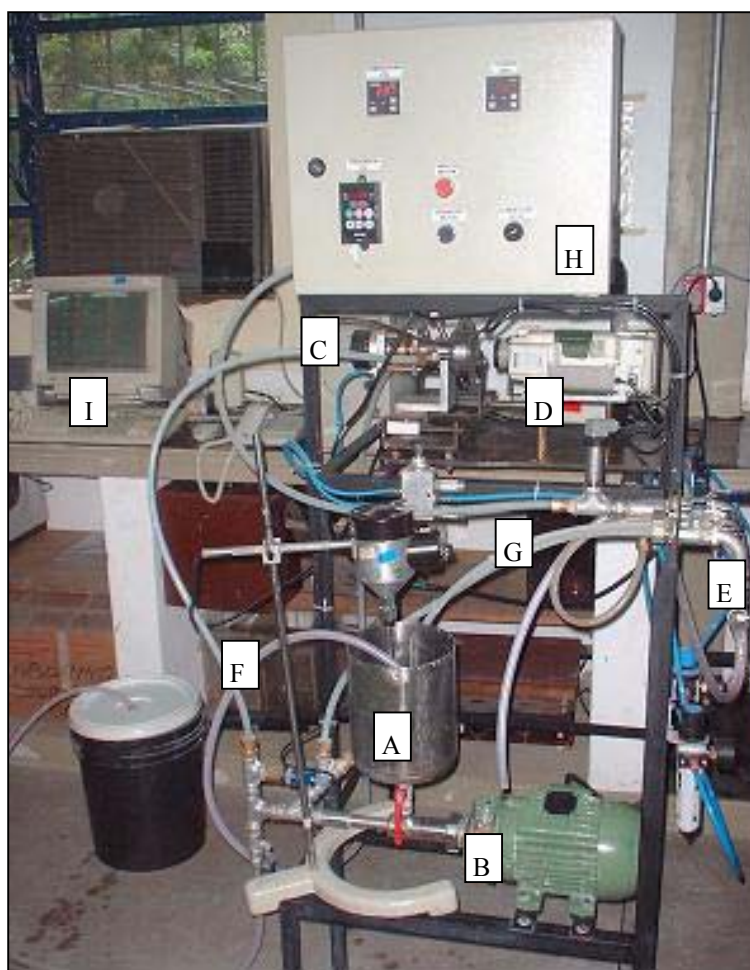
**Figura 8 - Equipamento Colorcell original desenvolvido para a indústria de tintas**

O sistema Colorcell instalado no LAPROM, ilustrado na figura 9, é uma versão adaptada do equipamento original. Este sistema é constituído por: um tanque de aço inox com capacidade máxima de 5 L e um agitador para homogeneização da polpa (A); uma bomba de polpa com rotação controlável (B); uma célula de medição com lente de quartzo (C); um espectrofotômetro portátil (D); cinco válvulas para limpeza do sistema (E); duas mangueiras para recirculação da amostra (F) e cinco mangueiras para a limpeza do sistema (G); um painel de controle (H); um micro computador conectado ao espectrofotômetro (opcional) (I).

Através do painel de controle do sistema Colorcell é possível ajustar a vazão de recirculação da amostra, e também medir a pressão interna e a temperatura do sistema.

Para a operação do sistema necessita-se de energia elétrica. A limpeza do sistema (lente, mangueiras de recirculação da amostra, célula de medição e tanque) é realizada com água e ar pressurizado.

As figuras 9 a 14 ilustram o sistema Colorcell, instalado no LAPROM, utilizado para caracterizar polpas de minerais industriais através do espectro de reflectância.

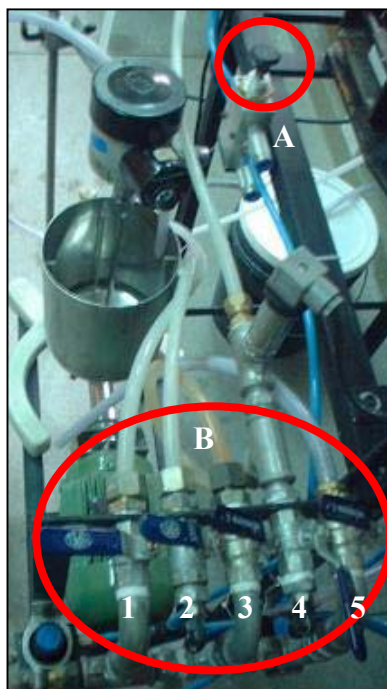


**Figura 9 - Vista geral do sistema Colorcell instalado no LAPROM**

Através da caracterização da amostra no sistema Colorcell também é possível avaliar a eficiência de uma etapa do processamento mineral (as letras ilustradas na figura 9 representam as partes do sistema detalhadas anteriormente). A figura 10 ilustra o espectrofotômetro acoplado horizontalmente à célula de medição do sistema Colorcell.



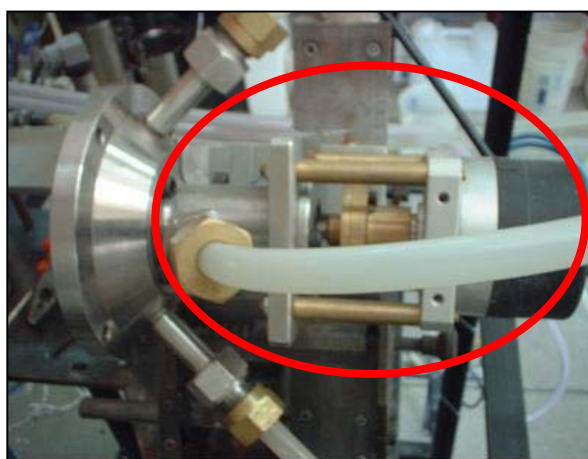
**Figura 10 - Espectrofotômetro acoplado à célula de medição**



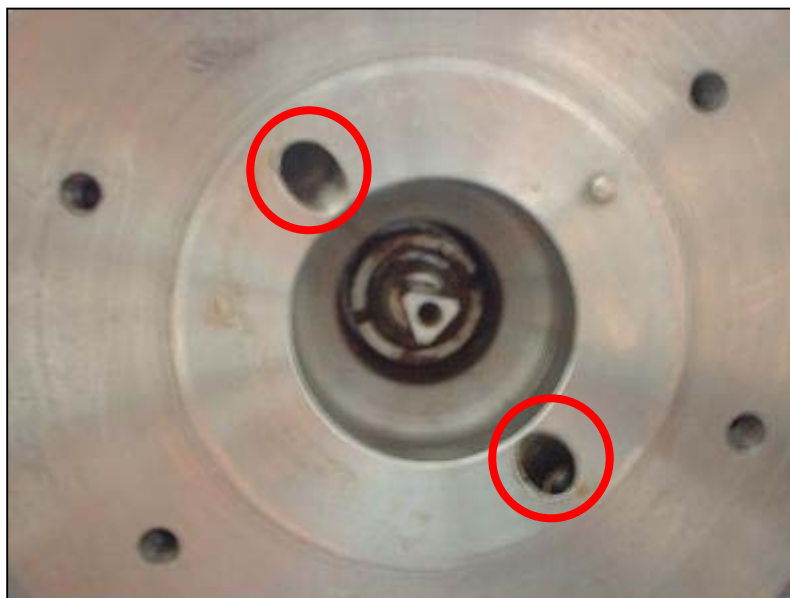
**Figura 11 - Detalhe do sistema de acionamento para a limpeza do equipamento Colorcell**

O acionamento do sistema de limpeza interna da lente (destacado com um círculo na figura 12) é realizado manualmente (círculo A da figura 11), assim como as válvulas de ar e água (círculo B da figura 11) responsáveis pela limpeza do sistema. A descrição das válvulas é a seguinte: 1 e 2 - água e ar para limpar a tubulação conectada junto à bomba; 3 e 4 - água e ar para limpar as mangueiras de recirculação da amostra e a célula de medição; 5 - água para limpar o tanque.

No caso do sistema Colorcell utilizado nesta dissertação, os procedimentos de posicionamento e a calibração do espectrofotômetro são realizados manualmente, ao contrário do equipamento original.



**Figura 12 - Célula de medição e o sistema de limpeza da lente**



**Figura 13 - Detalhe da célula de medição da polpa**

A célula de medição é confeccionada de aço e possui dois orifícios para a recirculação da amostra (ver círculos em detalhe na figura 13). A figura 14 ilustra o conjunto bomba/tanque e o agitador de polpa, com rotação controlável, utilizado para a homogeneização da amostra. A bomba - marca WEG - utilizada no sistema possui uma potência de 1 cv e uma rotação de 1730 rpm.



**Figura 14 - Tanque com defletores, agitador e bomba de recirculação**

### 3.2.2 - Lente utilizada no equipamento Colorcell

A lente utilizada no sistema Colorcell instalado no LAPROM é constituída de quartzo e possui 11 mm de diâmetro (ver figuras 15 e 16). A sua espessura foi determinada utilizando-se um micrômetro Mitutoyo no Laboratório de Medições Mecânicas (LMM) da UFRGS sendo utilizado o procedimento de caracterização de lentes proposto por Varela (2001). A média das medidas foi de  $2,18 \pm 0,02$  mm.



Figura 15 - Vista superior da lente utilizada no equipamento Colorcell

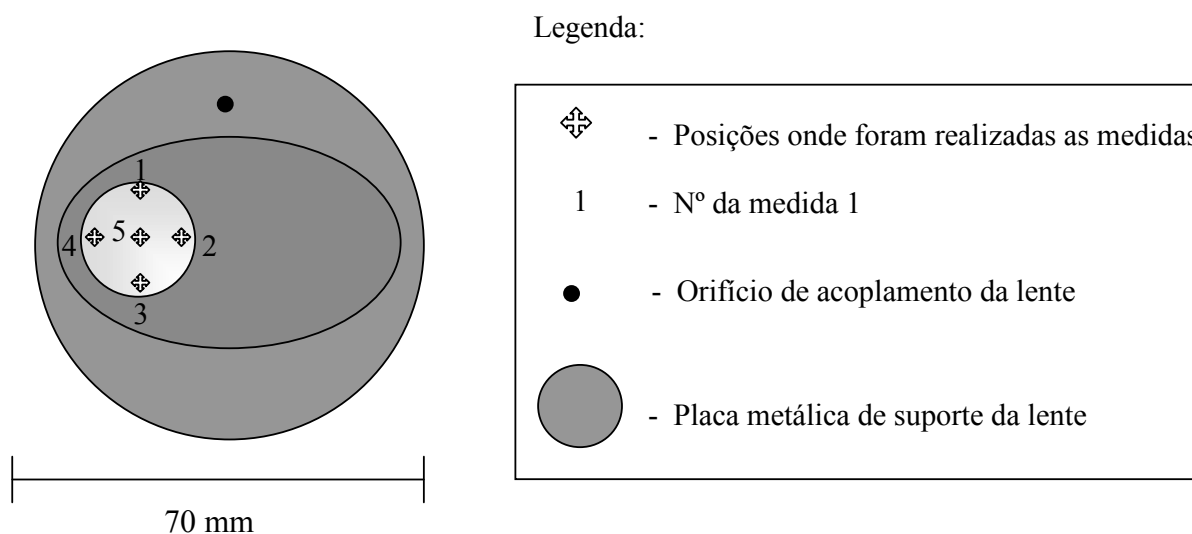


Figura 16 - Desenho da vista inferior da lente utilizada no equipamento Colorcell



**Figura 17 - Sistema Colorcell sendo utilizado para avaliar a cinética de alveijamento do caulim**

A figura 17 ilustra o sistema Colorcell sendo utilizado para o controle da etapa de alveijamento do caulim em tempo real. Uma das vantagens desta tecnologia é possibilidade de se otimizar o uso de reagentes e o tempo de processamento dos produtos.

### ***3.2.2.1 - O efeito das lentes acopladas na célula de medição do equipamento Colorcell***

Há a necessidade de se caracterizar a lente utilizada no equipamento Colorcell para que o espectro de reflectância de uma amostra seja corretamente avaliado. Através de trabalhos direcionados para a indústria de tintas, em convênio LAPROM-Renner desde o final da década de 90, observa-se que o efeito da lente na caracterização de uma amostra ainda não

está completamente compreendido. Entre os trabalhos desenvolvidos com este objetivo é possível citar um modelo proposto por GLIESE (1999) para se corrigir a influência de uma placa de vidro sobre a medição de uma tinta a úmido.

VARELA (2001) caracterizou cinco espessuras de lentes confeccionadas na empresa Renner Sayerlack e constatou que a diferença em termos de  $\Delta E$  para as mesmas amostras caracterizadas no equipamento Colorcell não se deviam apenas à diferença de espessura. O mesmo autor constatou que existiam erros relacionados à troca de lente (procedimento de montagem da lente), e também erros associados à troca de amostra (retirada da amostra, limpeza do sistema e inserção de nova amostra). Neste trabalho, a influência da composição química dos distintos lotes do material utilizado (quartzo) na confecção das lentes idênticas para a aplicação na Colorcell não foi determinada.

Em outro trabalho relacionado com lentes confeccionadas pela mesma empresa VARELA (2001) caracterizou, através do Microscópio Eletrônico de Varredura, três lentes com espessuras supostamente iguais que geravam espectros de reflectância distintos para amostras de tintas idênticas. Neste trabalho não foi possível identificar diferenças significativas quanto à caracterização química das lentes. Porém através da análise das imagens obtidas, VARELA (2001) identificou a importância da superfície das lentes para a precisa determinação dos valores colorimétricos requeridos pela empresa.

Outro fator relevante apontado pelo autor, além da qualidade do polimento aplicado as lentes, foi a necessidade de mudança no projeto do equipamento para a obtenção de resultados mais satisfatórios citando a revisão bibliográfica de PETTER (1994).

Quanto maior é a relação entre reflexões especular e difusa, maior o brilho da superfície. A transição entre uma superfície que se comporta como um espelho para outra que espalha a luz incidente pode ser avaliada, quantitativamente, pelo critério de Rayleigh (equação 4):

$$h = \frac{\lambda}{(8 \times \cos \theta)} \quad (4)$$

Onde:

h - altura média das irregularidades da superfície,

$\lambda$  - comprimento de onda,

$\theta$  - ângulo de observação.

Ao observarmos uma superfície de modo perpendicular ( $\theta = 0^\circ$ ), o  $h$  deve ser menor que  $0,07 \mu\text{m}$  para que ela se comporte como um espelho. Inversamente, ao observarmos a superfície a um ângulo de observação rasante (próximo de  $90^\circ$ ), irregularidades de superfície de até  $4 \mu\text{m}$  seriam suportáveis para se considerar um comportamento especular da superfície.

A cor pode ser diferente devido à diferença nos níveis de reflectância especular de uma amostra. Para medirmos a cor de uma amostra da mesma forma que ela é vista, a reflectância especular deve ser excluída da medição, portanto apenas a reflexão difusa deve ser medida.

### ***3.2.3 - Espectrofotômetro***

O espectrofotômetro utilizado para a determinação dos valores colorimétricos das amostras é um equipamento portátil, marca Minolta e modelo CM-508d. Este equipamento foi utilizado tanto para a aquisição dos valores colorimétricos a seco (método tradicional via pastilha seca prensada) quanto a úmido (amostras em polpa), veja as figuras 10 e 20. Na medição a úmido o espectrofotômetro foi acoplado ao equipamento Colorcell.

Algumas das características do espectrofotômetro utilizado são: o sistema de iluminação difusa e observação a um ângulo de  $8^\circ$  (d/8), a possibilidade de se alternar entre o modo SCE (Componente Especular Exclusa) e SCI (Componente Especular Inclusa), caracterização das amostras na faixa de comprimento de onda de 400 a 700nm.

Tanto a área de iluminação quanto à abertura de medição do equipamento CM-508d possuem um diâmetro de 11 mm, porém a área de medição da amostra é realizada em um diâmetro de 8 mm. A repetibilidade do espectro de reflectância determinado com o espectrofotômetro possui um desvio padrão 0,2%, e a repetibilidade dos valores colorimétricos possui um desvio padrão de  $\Delta E^*_{ab}$  0,06.



As condições ambientais para a operação do equipamento são, respectivamente, de 0 a 40°C e uma umidade relativa menor que 85% a 35°C (95°F) sem condensação.

### ***3.2.4 - Outros equipamentos***

Os outros equipamentos utilizados para a caracterização dos minerais industriais foram:

- Balança eletrônica. Marca Sartorius, modelo BA 210S. Carga máxima de 210 g e precisão de 0,0001 g.
- Balança eletrônica. Marca Marte, modelo AMC 5500. Carga máxima de 5000 g e precisão de 0,01 g.
- Estufa. Marca Biomatic, modelo 1366. Temperatura máxima de 90 °C.
- Forno de microondas. Marca Eletrolux, modelo ME 900. Capacidade de 30 L.
- Picnômetro de vidro. Capacidade 99,316 cm<sup>3</sup>.
- Granulômetro a difração a laser. Marca Cilas, modelo 1064.
- Medidor de pH. Marca Quimis, modelo, 400A.
- Agitador de polpa. Marca Fisatom, modelo 713. Rotação máxima 6000 rpm.
- Filtro a vácuo. Marca Marconi, modelo MA058, série 939319.
- Prensa. Marca Merlo.
- Pulverizador de lâminas. Marca Arno, modelo PL, série KO.

Os utensílios utilizados para a obtenção dos resultados desta dissertação foram: bastão de vidro, Becker (80 a 4000 mL), proveta (25 a 2000 mL) pipeta e vidro de relógio.

### ***3.3 - Metodologia***

A caracterização colorimétrica de uma amostra é influenciada pela rotina de preparação e medição empregadas. O capítulo a seguir aborda os procedimentos adotados para a obtenção dos resultados desta dissertação. A medição e preparação das amostras foram realizadas pelo mesmo operador no laboratório de análises e preparação de amostras do LAPROM, em um ambiente climatizado ( $22 \pm 2$  ° C).

#### ***3.3.1 - Metodologia de preparação e medição das amostras - método tradicional***

O procedimento de preparação de pastilhas secas foi realizado a partir de 10 g de amostra de amostra. A primeira etapa de preparação consiste em retirar-se a umidade natural do mineral industrial através da secagem realizada em um forno de microondas durante 2 minutos. Após, a amostra seca é adicionada no “porta amostra” - cilindro metálico que possui um diâmetro interno de 4,6 cm e 2,3 cm de altura - colocado sobre uma placa de vidro. A última etapa de preparação consiste em aplicar-se uma pressão de 45Kgf durante 10 segundos sobre a amostra. Desta forma obtém-se uma superfície lisa e uniforme sobre a qual será feita a caracterização colorimétrica.

Além das etapas de preparação descritas anteriormente, as amostras em polpa de caulim PANTANO GRANDE foram submetidas a três etapas adicionais de preparação. A primeira etapa adicional corresponde à filtragem da polpa de caulim. Em seguida a amostra passa por uma etapa de secagem, realizada em uma estufa, durante 24 horas a uma temperatura de 50°C. A última etapa consiste na pulverização da amostra PANTANO GRANDE realizada através de 3 séries de 10 segundos para aproximadamente 50g de caulim seco adicionadas no pulverizador.

A figura 18 ilustra a prensa utilizada para a confecção das pastilhas de acordo com o método tradicional de caracterização colorimétrica com o espectrofotômetro ilustrado na figura 20.



**Figura 18 - Prensa utilizada na confecção de pastilhas**

No lado direito da prensa ilustrada na figura 18 localiza-se a alavanca utilizada para se aplicar a pressão sobre a amostra. A pressão é registrada pela balança ilustrada na parte de baixo da mesma figura 18.



**Figura 19 - Placa de calibração do espectrofotômetro e pastilha confeccionada a partir do método tradicional**

A correta utilização e preservação da placa de calibração do espectrofotômetro - também conhecida como calibrador - ilustrada na figura 19 é uma condição essencial para se realizar uma avaliação colorimétrica. Na figura 19 também está ilustrada a amostra QUIMBARRA preparada de acordo com o método tradicional descrito neste capítulo (a amostra é caracterizada dentro de um cilindro metálico).



**Figura 20 - Caracterização colorimétrica através do método tradicional**

O método tradicional de caracterização colorimétrica, apesar da normatização encontrada na literatura, apresenta variações dependendo do local em que este é realizado. A figura 20 ilustra um ensaio, segundo o método tradicional, onde se pode observar o espectrofotômetro colocado sobre um suporte de madeira. No presente caso os resultados colorimétricos são visualizados com o auxílio de um computador conectado ao espectrofotômetro.

### ***3.3.2 - Metodologia de preparação e medição das amostras - sistema Colorcell***

A padronização dos ensaios realizados com o sistema Colorcell se faz necessária para que os dois tipos de variáveis - internas (características do equipamento) e externas (características das amostras) ao procedimento de medição dos parâmetros colorimétricos de polpas - sejam compreendidos. Outros aspectos importantes a serem observados com a padronização dos ensaios estão relacionados com a segurança e saúde no ambiente de trabalho.

Desta forma após a realização dos ensaios preliminares, necessários para a compreensão das potencialidades e limitações do sistema Colorcell, foram definidos os procedimentos de operação e controle do sistema Colorcell. Estes procedimentos encontram-se detalhados no “Roteiro de operação e controle do sistema Colorcell” (vide o anexo 1).

Definindo-se a % de sólidos em peso a ser utilizada no ensaio com uma amostra de polpa calcula-se a quantidade de água e minério (base seca). A seguir a polpa é condicionada em um Becker de 4L utilizando-se um agitador de polpa com velocidade média (aproximadamente 150 rpm) por 1 minuto. As polpas de caulim, coletadas na empresa com galões apropriados, foram apenas agitadas no mesmo recipiente de coleta para se garantir a completa homogeneização da amostra.

Para uma melhor aquisição e análise dos dados obtidos nos testes realizados com o equipamento Colorcell, foi criada uma planilha padrão. Os campos desta planilha estão representados na tabela 19.

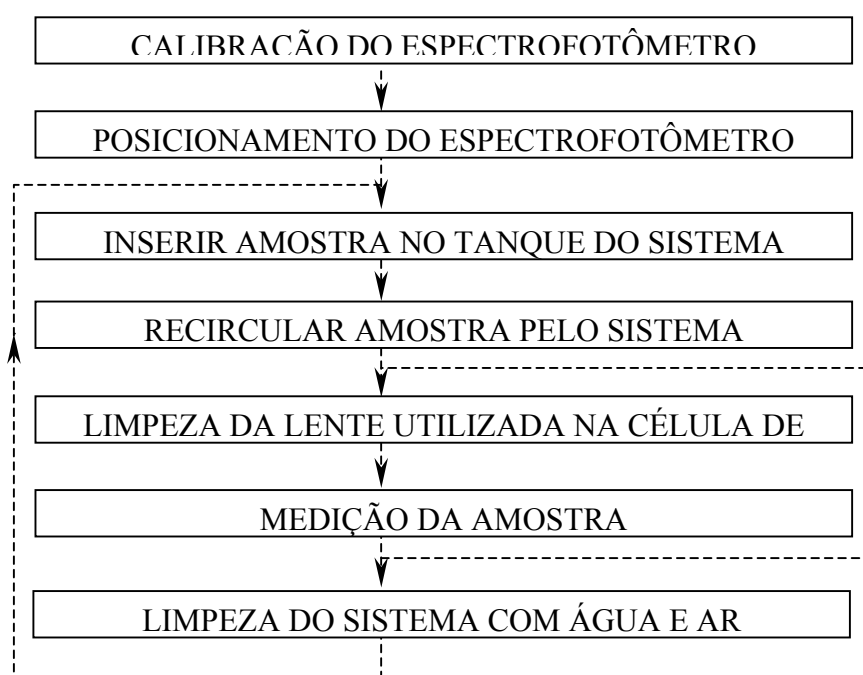
**Tabela 19 - Planilha para o controle dos ensaios com o equipamento Colorcell**

Operador:

Data:

Amostra	Nº da medida	Pressão / Rotação	Temperatura	OBS.
---------	--------------	-------------------	-------------	------

No campo OBS são registradas informações a respeito do teste e/ou medida realizada, assim como qualquer outro evento anormal ocorrido durante a operação do equipamento. O procedimento para determinação dos parâmetros colorimétricos das polpas através do sistema Colorcell está ilustrado no fluxograma ilustrado na figura 21.



**Figura 21 - Fluxograma para a determinação de parâmetros colorimétricos de polpas através do sistema Colorcell**

### ***3.3.2.1 - Parâmetros operacionais do equipamento Colorcell***

Vazão do teste = 1,0 L/min (frequência aplicada ao motor = 40 Hz)

Pressão = não foi registrada no sistema

Volume de polpa por ensaio = 2 L

Considerando que o sistema não necessita mais do que cinco segundos para realizar uma medida, determinou-se a quantidade de dez medidas em um intervalo de aproximadamente um minuto para se caracterizar uma polpa.

### ***3.3.3 - Observador e iluminante utilizado nas caracterizações colorimétricas***

A energia espectral incidente na amostra, neste trabalho denominada de iluminante, influencia na cor final de uma amostra. Alguns exemplos de iluminantes padrões utilizados em caracterizações colorimétricas são a luz fluorescente e a luz do dia.

Outra variável que influencia na cor de uma amostra é a forma como detectamos a energia espectral refletida. O modo como o ser humano detecta a luz foi determinado pelo CIE através de curvas de coincidência da cor para um determinado observador. Desta forma o CIE determinou dois ângulos de observação a serem utilizados em caracterizações colorimétricas (observador 2° e observador 10°).

A influência do observador e do iluminante na caracterização colorimétrica foi determinada utilizando-se dois iluminantes que simulam a luz do dia (C e D65), e os dois observadores padrão (2° e 10°) definidos pelo CIE. As amostras utilizadas para este fim foram duas polpas distintas: i) PANTANO GRANDE A e ii) PANTANO GRANDE P.

Os resultados colorimétricos podem ser visualizados respectivamente para as amostras PANTANO GRANDE A e P, nas tabelas 20 e 21. As linhas representam o iluminante/observador utilizado e as colunas ilustram os valores colorimétricos e as diferenças obtidas para cada condição. A última coluna ilustra a influência do iluminante e do observador em termos de diferença de cor ( $\Delta E$ ) para uma mesma amostra.

Verifica-se na tabela 20 que utilizando o observador 10° e alterando-se o iluminante D65 para o C a cor da amostra PANTANO GRANDE A apresenta um  $\Delta E$  de 0,4. Realizando-se a mesma modificação de iluminantes, porém utilizando o observador 2°, o  $\Delta E$  obtido é de aproximadamente 0,55.

Na mesma tabela 20 observa-se que a amostra PANTANO GRANDE A caracterizada com o iluminante D65 e com o observador 10° e 2° apresentou um  $\Delta E$  de 0,55. A mesma alteração de observadores realizada com o iluminante C apresentou um  $\Delta E$  de aproximadamente 0,7.

**Tabela 20 - Influência do iluminante e do observador em uma polpa da alimentação do alvejamento**

PANTANO GRANDE A	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
D65/10°	90,33	4,58	8,73				
C/10°	90,36	4,19	8,81	-0,03	0,39	-0,08	0,40
D65/2°	90,63	4,18	8,97				
C/2°	90,67	3,66	9,10	-0,05	0,52	-0,14	0,54
D65/10°	90,33	4,58	8,73				
D65/2°	90,63	4,18	8,97	-0,29	0,40	-0,24	0,55
C/10°	90,36	4,19	8,81				
C/2°	90,67	3,66	9,10	-0,31	0,52	-0,29	0,68

**Tabela 21 - Influência do iluminante e do observador em uma polpa do produto do alvejamento**

PANTANO GRANDE P	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
D65/10°	95,66	-0,21	5,23				
C/10°	95,65	-0,36	5,26	0,01	0,16	-0,03	0,16
D65/2°	95,82	-0,64	5,24				
C/2°	95,82	-0,85	5,31	0,00	0,21	-0,07	0,22
D65/10°	95,66	-0,21	5,23				
D65/2°	95,82	-0,64	5,24	-0,16	0,43	-0,01	0,46
C/10°	95,65	-0,36	5,26				
C/2°	95,82	-0,85	5,31	-0,17	0,49	-0,05	0,52

Pode-se concluir que a geometria de observação exerce maior influência em termos de diferença de cor observada do que os iluminantes utilizados para simular a luz do dia. Comparando-se a tabela 19 com a 20 também é possível concluir que a influência do observador e do iluminante para a polpa produto é menor do que para a polpa alimentação do alvejamento.

O iluminante e o observador padrão utilizados na caracterização colorimétrica das amostras desta dissertação foram, respectivamente, o C e o 2° (1931). O sistema colorimétrico utilizado foi o CIELAB 1976 (CIEL\*a\*b\*). Os índices de alvura e amarelamento apresentados neste trabalho são calculados, respectivamente, conforme as normas ISO 2470 e ASTM E313.



## **4 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO COLORIMÉTRICA**

A caracterização colorimétrica dos minerais industriais é de extrema importância para a incorporação destes produtos no mercado. A cor e a homogeneidade são alguns exemplos das propriedades óticas exigidas para os minerais industriais utilizados nas indústrias de plásticos, papéis e tintas. Neste sentido é importante a quantificação da cor destes materiais. A seguir serão apresentados os resultados da caracterização colorimétrica realizados tanto pelo método tradicional quanto pelo sistema Colorcell.

### ***4.1 - Avaliação do método tradicional***

Atualmente a caracterização colorimétrica efetuada nas empresas de mineração é realizada segundo as normas recomendadas pela ISO, TAPPI e ASTM. O método tradicional de caracterização colorimétrica é realizado através de uma pastilha prensada confeccionada a partir de uma amostra seca pulverizada.

#### ***4.1.1 - Repetibilidade das medições - método tradicional***

A repetibilidade da medição de uma amostra seca, através do método tradicional, foi determinada medindo 10 vezes as amostras PANTANO GRANDE FINAL e QUIMBARRA, os resultados podem ser visualizados no anexo 2. A tabela 22 ilustra o resumo estatístico destes resultados para os índices de alvura e de amarelamento para as amostras caracterizadas.

**Tabela 22 - Resumo estatístico para a repetibilidade - método tradicional**

	PANTANO GRANDE FINAL		QUIMBARRA	
	ISO 2470 Br	YI E313-00	ISO 2470 Br	YI E313-00
C.V.	0,05%	0,34%	0,04%	3,11%
Média	78,53	11,24	95,48	1,06
Erro padrão	0,01	0,01	0,01	0,01
Mediana	78,54	11,23	95,49	1,06
Desvio padrão	0,04	0,04	0,04	0,03
Intervalo	0,11	0,11	0,14	0,11
Mínimo	78,47	11,19	95,38	1,01
Máximo	78,58	11,30	95,52	1,12
Contagem	10,00	10,00	10,00	10,00
I.C.(95,0%)	0,03	0,03	0,03	0,02

Analisando os I.C. (95,0%) - intervalos de confiança para uma probabilidade de 95% - calculados na tabela 22 é possível verificar a mínima influência da repetibilidade das medidas na caracterização de uma amostra. Este fato pode ser constatado através dos pequenos valores, da ordem de 0,05, dos intervalos calculados. O maior coeficiente de variação do índice de amarelamento da amostra QUIMBARRA pode ser explicado devido ao baixo valor deste índice em relação à precisão do equipamento utilizado.

As diferenças de cor, em termos de  $\Delta E$ , calculadas entre a primeira e as outras medidas realizadas para as amostras PANTANO GRANDE FINAL e QUIMBARRA, estão ilustradas nas tabelas 23 e 24.

**Tabela 23 - Repetibilidade para a amostra PANTANO GRANDE FINAL - método tradicional**

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
1	94,39	-0,43	6,06				
2	94,41	-0,47	6,05	-0,02	0,05	0,01	0,05
3	94,36	-0,45	6,06	0,02	0,02	0,00	0,03
4	94,41	-0,43	6,08	-0,02	0,00	-0,02	0,03
5	94,40	-0,44	6,05	-0,01	0,01	0,01	0,01
6	94,39	-0,45	6,06	-0,01	0,02	0,00	0,02
7	94,41	-0,48	6,10	-0,02	0,05	-0,04	0,07
8	94,41	-0,42	6,09	-0,02	0,00	-0,03	0,04
9	94,41	-0,43	6,05	-0,02	0,00	0,01	0,02
10	94,40	-0,43	6,03	-0,01	0,00	0,03	0,03
Média	94,40	-0,44	6,06	-0,01	0,01	0,00	0,03

As linhas das tabelas 23 e 24 representam as dez caracterizações colorimétricas realizadas para uma mesma amostra, sendo que na última linha está representada a média das

medições. As colunas das tabelas 23 e 24 ilustram os valores colorimétricos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) e as diferenças colorimétricas obtidas para as amostras PANTANO GRANDE FINAL e QUIMBARRA, respectivamente, em relação à primeira medida.

**Tabela 24 - Repetibilidade para a amostra QUIMBARRA - método tradicional**

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$DL^*$	$Da^*$	$Db^*$	$DE^*ab$
1	98,59	-0,32	0,69				
2	98,60	-0,28	0,69	-0,01	-0,03	-0,01	0,03
3	98,57	-0,30	0,67	0,03	-0,02	0,02	0,04
4	98,58	-0,35	0,74	0,01	0,04	-0,05	0,06
5	98,61	-0,31	0,69	-0,02	-0,01	-0,01	0,02
6	98,61	-0,32	0,70	-0,01	0,00	-0,02	0,02
7	98,60	-0,31	0,68	-0,01	0,00	0,01	0,01
8	98,60	-0,34	0,69	-0,01	0,02	-0,01	0,03
9	98,59	-0,34	0,67	0,00	0,03	0,02	0,03
10	98,60	-0,30	0,67	-0,01	-0,02	0,01	0,03
Média	98,59	-0,32	0,69	0,00	0,00	0,00	0,03

Conforme ressaltado anteriormente, a cor representada através de um sistema de colorimétrico pode ser comparada utilizando-se a fórmula do  $\Delta E$ . Os ensaios de repetibilidade, para as amostras PANTANO GRANDE FINAL e QUIMBARRA, revelam que a média do  $\Delta E$  entre as medidas é da ordem de 0,03; portanto a repetibilidade das medições não apresenta influência significativa na caracterização de uma amostra seca.

#### ***4.1.2 - Reprodutibilidade dos ensaios - método tradicional***

Para determinar-se a reprodutibilidade dos valores colorimétricos determinados pelo método tradicional (pastilha seca) foram preparadas e medidas 10 pastilhas utilizando-se as amostras PANTANO GRANDE FINAL e QUIMBARRA.

Os resultados destas caracterizações colorimétricas podem ser visualizados no anexo3, e a tabela 25 ilustra o resumo estatístico para os índices de alvura e de amarelamento.

**Tabela 25 - Resumo estatístico para a reprodutibilidade - método tradicional**

	PANTANO GRANDE FINAL		QUIMBARRA	
	ISO 2470 Br	YI E313-00	ISO 2470 Br	YI E313-00
C.V.	0,36%	0,81%	0,12%	8,28%
Média	79,22	10,96	95,50	0,95
Erro padrão	0,09	0,03	0,04	0,02
Mediana	79,30	10,95	95,51	0,92
Desvio padrão	0,28	0,09	0,11	0,08
Intervalo	1,00	0,29	0,34	0,24
Mínimo	78,46	10,87	95,31	0,86
Máximo	79,46	11,16	95,65	1,10
Contagem	10,00	10,00	10,00	10,00
I.C.(95,0%)	0,20	0,06	0,08	0,06

Analisando os I.C.(95,0%), ilustrados na última linha da tabela 25, é possível quantificar a influência da reprodutibilidade dos ensaios na caracterização de uma amostra. As conclusões mais importantes são:

- os índices de alvura de alvura das amostras PANTANO GRANDE FINAL e QUIMBARRA podem apresentar, respectivamente, uma variação de 0,2 e 0,08 pontos;
- os índices de amarelamento das amostras PANTANO GRANDE FINAL e QUIMBARRA podem apresentar, uma variação de 0,06 pontos.

A amostra QUIMBARRA apresentou um maior coeficiente de variação para o índice de amarelamento. A explicação para este resultado é o baixo valor deste índice em relação à precisão dos procedimentos de medição e preparação da amostra, assim como a precisão do espectrofotômetro utilizado.

As diferenças de cor,  $\Delta E$ , entre a primeira e as outras pastilhas confeccionadas (identificadas nas linhas de 1 a 10) para as amostras PANTANO GRANDE FINAL e QUIMBARRA, estão ilustradas nas últimas colunas das tabelas 26 e 27, respectivamente. Nas colunas anteriores estão ilustrados os valores e as diferenças colorimétricas para as amostras.

**Tabela 26 - Reprodutibilidade para a amostra PANTANO GRANDE FINAL - método tradicional**

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
1	94,73	-0,71	6,06				
2	94,75	-0,71	6,01	-0,02	0,00	0,06	0,06
3	94,71	-0,67	6,01	0,02	-0,04	0,06	0,07
4	94,72	-0,70	6,06	0,01	-0,01	0,00	0,02
5	94,75	-0,66	5,98	-0,03	-0,05	0,09	0,11
6	94,64	-0,66	6,02	0,09	-0,05	0,04	0,11
7	94,38	-0,65	6,11	0,35	-0,06	-0,05	0,35
8	94,66	-0,68	6,04	0,06	-0,03	0,03	0,08
9	94,71	-0,62	5,96	0,02	-0,09	0,10	0,14
10	94,70	-0,66	5,97	0,03	-0,05	0,09	0,11
Média	94,68	-0,67	6,02	0,06	-0,04	0,05	0,12

Verifica-se nas tabelas 26 e 27 que o parâmetro colorimétrico b\* das amostras PANTANO GRANDE FINAL e QUIMBARRA são completamente diferentes, respectivamente, da ordem de 6,0 e 0,55. Estes valores revelam uma tonalidade amarela para a amostra de carbonato de cálcio muito inferior ao caulim estudado.

**Tabela 27 - Reprodutibilidade para a amostra QUIMBARRA - método tradicional**

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
1	98,49	-0,09	0,62				
2	98,53	-0,10	0,50	-0,04	0,01	0,12	0,12
3	98,58	-0,13	0,54	-0,09	0,03	0,07	0,12
4	98,52	-0,11	0,53	-0,03	0,02	0,09	0,10
5	98,48	-0,10	0,59	0,01	0,01	0,03	0,03
6	98,57	-0,09	0,52	-0,08	0,00	0,09	0,12
7	98,56	-0,15	0,60	-0,07	0,06	0,02	0,10
8	98,51	-0,12	0,52	-0,02	0,03	0,10	0,10
9	98,48	-0,11	0,53	0,01	0,02	0,09	0,09
10	98,51	-0,14	0,51	-0,02	0,05	0,11	0,12
Média	98,52	-0,12	0,55	-0,04	0,02	0,08	0,10

Através dos ensaios de reprodutibilidade obteve-se um  $\Delta E$  médio, ilustrado na última linha das tabelas 26 e 27, de aproximadamente 0,10. De acordo com a tabela 6, é possível concluir que tanto para a amostra PANTANO GRANDE FINAL quanto para a QUIMBARRA o erro intrínseco do método tradicional apresenta uma diferença de cor considerada imperceptível ( $\Delta E < 0,2$ ).

## 4.2 - Avaliação do sistema Colorcell

A caracterização colorimétrica de uma amostra em polpa através do sistema Colorcell pode ser influenciada por algumas variáveis relacionadas com a operação do equipamento. A seguir estão descritas as variáveis do equipamento e a forma utilizada para se quantificar a influência das mesmas em relação à cor.

Neste mesmo capítulo também estão ilustrados os ensaios de repetibilidade e de reprodutibilidade do sistema Colorcell. Desta forma é possível quantificar-se o erro associado à caracterização colorimétrica das amostras em polpa. A amostra de carbonato de cálcio foi utilizada para a avaliação do sistema Colorcell.

### 4.2.1 - Variáveis internas do equipamento Colorcell

#### 4.2.1.1 - Vazão de recirculação da polpa

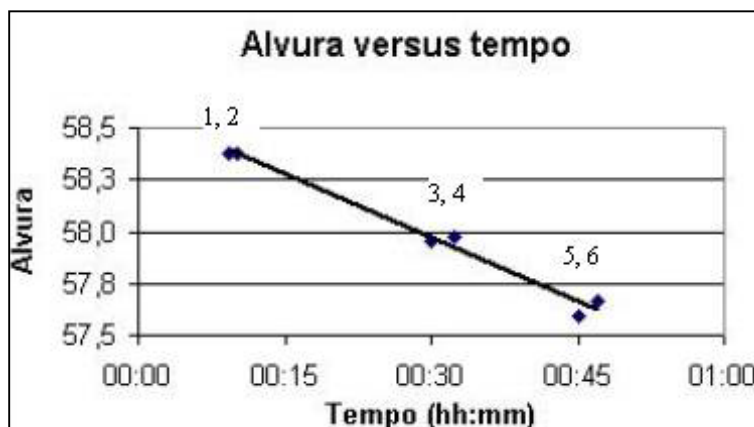
A vazão durante um ensaio no equipamento Colorcell pode ser ajustada no painel de controle através do controlador da frequência do motor da bomba. A frequência máxima que pode ser aplicada ao motor é 80 Hz. Para se evitar a operação do sistema em frequências extremas testou-se as frequências 40 e 60 Hz. A vazão de recirculação da polpa para estas frequências é de 1 e 1,5 L/min, respectivamente.

A tabela 28 ilustra um ensaio rápido de recirculação de uma polpa realizado em um intervalo de aproximadamente 2 minutos. Verifica-se que a influência da vazão nos valores colorimétricos é, em termos de  $\Delta E$ , inferior a 0,1.

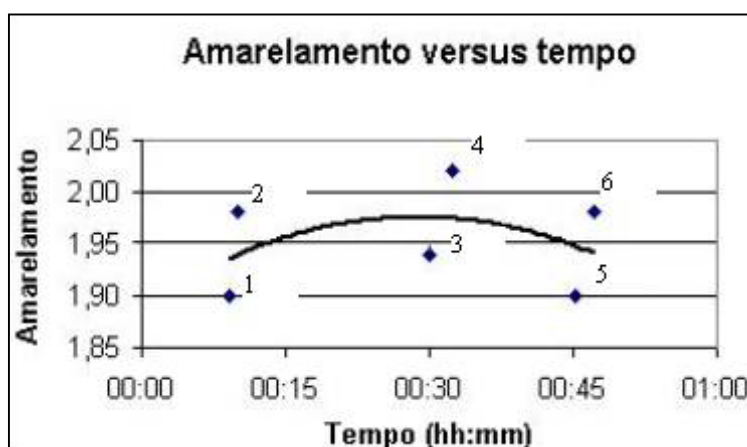
**Tabela 28 - Variação dos parâmetros colorimétricos com a vazão de recirculação da polpa**

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab	ISO 2470 Br	YI E313-00
Vazão 60 Hz	82,36	-0,38	1,35					59,61	2,63
Vazão 40 Hz	82,27	-0,39	1,36	0,09	0,01	-0,01	0,09	59,44	2,64

Em outro ensaio com uma longa recirculação da amostra QUIMBARRA se variou a vazão de recirculação da polpa ao longo de aproximadamente 45 minutos de operação com o sistema Colorcell. As figuras 22 e 23 ilustram, respectivamente, 6 medidas de alvura e amarelamento da polpa. As medidas 1, 3 e 5 foram realizadas com uma vazão de 1,0 L//min e as medidas 2, 4 e 6 com 1,5 L//min.



**Figura 22 - Variação da alvura com a vazão de recirculação ao longo do tempo**



**Figura 23 - Variação do amarelamento da polpa com a vazão de recirculação ao longo do tempo**

As variações nos índices de alvura e de amarelamento da polpa obtidos com distintas vazões de recirculação de polpa, ilustrados nas figuras 23 e 24 indicam que esta variável exerce maior influência no índice de amarelamento da amostra estudada.

Na tabela 29 estão apresentados os valores colorimétricos determinados com o ensaio longo de recirculação da polpa. Observa-se que a influência da vazão de recirculação da polpa nos valores colorimétricos ( $\Delta E < 0,1$ ) é menor do que a influência do tempo de recirculação da polpa ( $\Delta E \cong 0,4$ ) ilustrada na penúltima linha da tabela 29.

**Tabela 29 - Influência da vazão de recirculação da polpa ao longo do tempo**

Medida	Tempo hh:mm:ss	Parâmetros colorimétricos						
		L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
1	00:09:12	81,52	-0,54	1,07				
2	00:10:06	81,54	-0,51	1,10	-0,02	-0,03	-0,03	0,04
3	00:29:54	81,29	-0,50	1,07	0,23	-0,04	0,00	0,24
4	00:32:24	81,31	-0,52	1,12	0,20	-0,02	-0,05	0,21
5	00:45:09	81,08	-0,56	1,08	0,44	0,02	0,00	0,44
6	00:47:06	81,14	-0,50	1,09	0,38	-0,04	-0,02	0,38

#### 4.2.1.2 - Tempo de recirculação da polpa

A influência desta variável interna foi determinada a partir de um ensaio realizado com uma polpa recirculando pelo sistema Colorcell a uma vazão de 1 L/min durante aproximadamente 1 hora e 20 minutos.

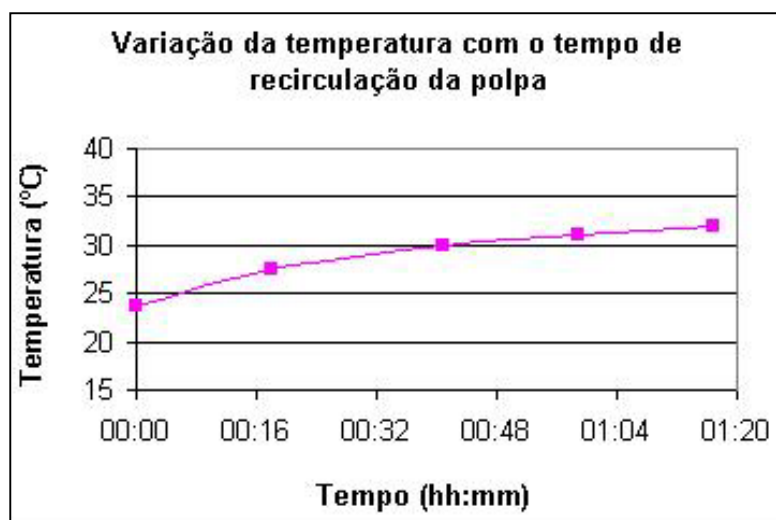
A tabela 30 apresenta a caracterização colorimétrica da amostra ao longo do tempo, assim como a variação de aproximadamente 8 °C na temperatura registrada pelo sistema Colorcell. A figura 24 ilustra o acréscimo no valor de temperatura registrado pelo equipamento Colorcell para o ensaio ilustrado na tabela 39.

**Tabela 30 - Variação dos parâmetros colorimétricos e da temperatura com o tempo de recirculação**

	°C	DC°	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
00:00	23,6		80,72	-0,41	1,32				
00:18	27,4	3,8	80,47	-0,39	1,36	0,26	-0,01	-0,03	0,26
00:41	30,0	6,4	80,21	-0,44	1,28	0,51	0,03	0,04	0,52
00:59	31,0	7,4	80,17	-0,46	1,27	0,55	0,05	0,05	0,55
01:17	31,9	8,3	80,06	-0,48	1,23	0,66	0,08	0,09	0,67

a diferença de cor percebida após 18 minutos de recirculação da amostra pode ser classificada, de acordo com a tabela 6, como uma diferença muito pequena (ver a tabela 30). Após 41 minutos de recirculação a diferença de cor é o dobro da percebida anteriormente, porém ainda sendo considerada pequena.





**Figura 24 - Variação da temperatura no sistema Colorcell com o tempo de recirculação da polpa**

Na figura 24 é possível observar um maior aumento da temperatura nos primeiros 40 minutos iniciais de recirculação de uma amostra através do sistema Colorcell. A explicação para este aumento de temperatura é o atrito ocasionado pelo eixo da bomba utilizada para recircular a amostra pelo sistema.

O tempo de recirculação da polpa apresenta uma influência significativa para a caracterização de um minério. A tabela 31 ilustra um ensaio similar ao realizado anteriormente, porém, com apenas 17 minutos de recirculação da polpa. Este ensaio foi realizado com o ambiente climatizado (temperatura mantida aproximadamente constante através de um ar condicionado) com a intenção de distinguir-se a influência da temperatura versus o tempo de recirculação.

**Tabela 31 - Variação dos parâmetros colorimétricos e da temperatura com o tempo de recirculação em ambiente climatizado**

Tempo	°C	DC°	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
00:00	22,1		80,60	-0,42	1,30				
00:02	22,3	0,2	80,62	-0,41	1,30	0,02	0,01	0,00	0,02
00:05	23,0	0,9	80,57	-0,41	1,27	-0,04	0,01	-0,03	0,05
00:10	23,3	1,2	80,57	-0,43	1,36	-0,04	0,00	0,06	0,07
00:13	23,6	1,5	80,51	-0,44	1,28	-0,09	-0,01	-0,02	0,09
00:17	23,8	1,7	80,49	-0,41	1,32	-0,11	0,02	0,02	0,11

A diferença de cor devido à recirculação de uma amostra em um ambiente climatizado, ilustrada na última linha da tabela 31, revela que o  $\Delta E$  após 17 minutos é de aproximadamente 0,10.

Comparado-se os valores de  $\Delta E$  da tabela 30 - ilustrado para 18 minutos de recirculação - e da tabela 31 - para 17 minutos - é possível verificar que a diminuição da variação de temperatura de 3,8 para 1,7° C influenciou na caracterização colorimétrica da polpa. A caracterização colorimétrica realizada em um ambiente climatizado favorece a obtenção de resultados mais precisos. Também se conclui que quanto mais rápidos os ensaios forem realizados, respeitando-se o tempo de 1 minuto para ambientar o sistema, menor será a influência da recirculação da polpa na caracterização colorimétrica.

#### 4.2.1.3 - Limpeza da lente

A influência da limpeza da lente na caracterização colorimétrica da polpa foi determinada acionando-se o sistema de limpeza uma vez e 3 vezes antes da medida ser realizada. Os valores colorimétricos da amostra também foram determinados sem o acionamento do sistema de limpeza logo após uma medição e após 1,5 minuto de recirculação da polpa.

A tabela 32 ilustra os resultados colorimétricos do ensaio realizado para a determinação da influência da limpeza da lente na caracterização colorimétrica. Pode-se ver que o não acionamento do sistema de limpeza da lente reduz a medida de luminosidade da amostra (parâmetro L\*).

**Tabela 32 - Influência da limpeza da lente nos valores colorimétricos**

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
Com 1 limpeza	82,11	-0,39	1,29				
Com 3 limpezas	82,11	-0,41	1,27	0,00	0,02	0,03	0,04
Sem limpeza	81,95	-0,40	1,35	0,16	0,01	-0,05	0,17
S/ limpeza (1,5min.)	81,90	-0,35	1,45	0,21	-0,04	-0,15	0,26

Ocorre uma acumulação de material na superfície da lente com a recirculação da polpa pelo sistema. Isto é verificado pela diminuição no índice de alvura e aumento do índice de amarelamento da amostra QUIMBARRA (ver figuras 25 e 26).

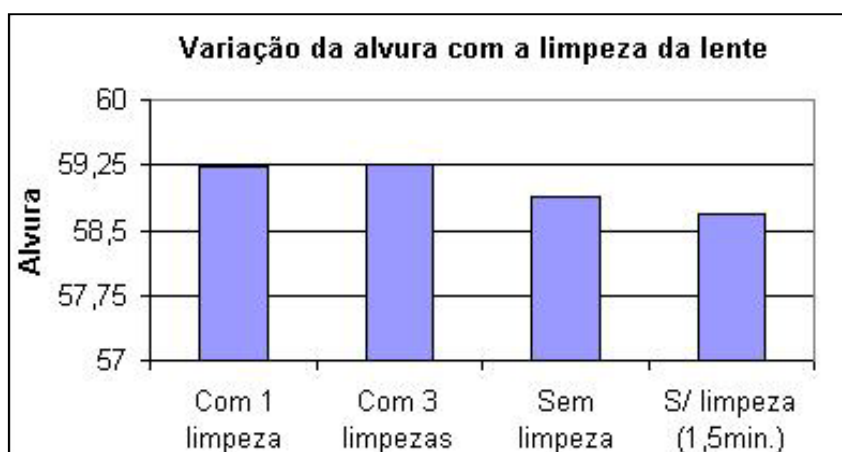


Figura 25 - Influência da limpeza da lente na alvura da polpa

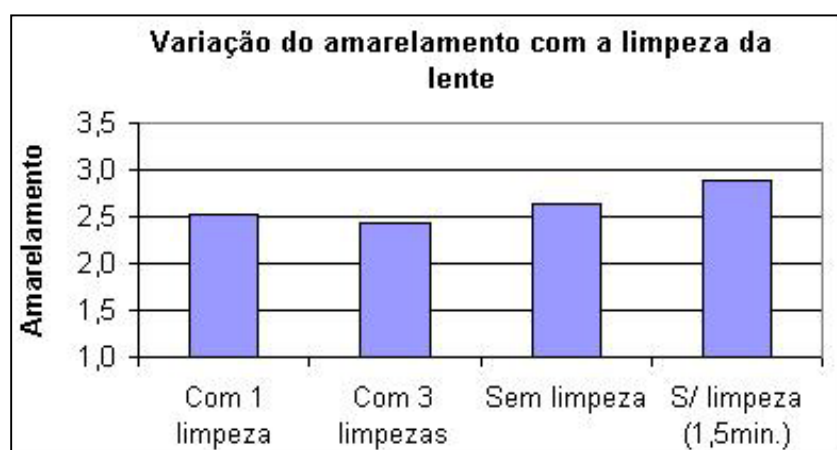


Figura 26 - Influência da limpeza da lente no amarelamento da polpa

O acionamento do sistema de limpeza da lente realizado uma vez foi considerado suficiente para a caracterização de uma polpa, pois o  $\Delta E$  entre um acionamento e três acionamentos é inferior a 0,05 pontos.

#### 4.2.1.4 - Desmontagem da lente

Eventualmente pode haver a necessidade de retirar-se a lente acoplada a célula de medição do equipamento Colorcell. A tabela 33 revela a influência deste procedimento na determinação dos valores colorimétricos de uma amostra.

**Tabela 33 - Influência da desmontagem da lente nos valores colorimétricos**

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
ANTES DESMONTAGEM	80,90	-0,37	1,05				
APÓS DESMONTAGEM	80,88	-0,37	0,93	0,02	0,00	0,12	0,12

No ensaio ilustrado na tabela 33 verifica-se que a desmontagem da lente ocasionou uma maior influência no parâmetro colorimétrico b\* (da ordem de 0,1). Conclui-se que existe uma influência muito pequena, aproximadamente  $\Delta E = 0,15$ , do procedimento de desmontagem da lente na determinação dos parâmetros colorimétricos de uma polpa.

Os resultados apresentados neste capítulo, além da experiência adquirida em outros ensaios realizados tanto no LAPROM quanto na empresa Renner, serviram de base para a determinação da metodologia de preparação e medição dos minerais industriais através do sistema Colorcell. A quantificação da repetibilidade das medições e da reprodutibilidade dos ensaios, ilustradas a seguir, foi realizada utilizando-se os parâmetros operacionais e a metodologia já citada para o sistema Colorcell (ver capítulo 3.3.2).

#### ***4.2.2 - Repetibilidade das medições - sistema Colorcell***

A repetibilidade dos valores colorimétricos medidos a úmido foi determinada a partir de dois ensaios com 10 medidas consecutivas realizadas em um intervalo de aproximadamente 1 minuto. Os ensaios foram realizados com a amostra QUIMBARRA utilizando-se duas percentagens de sólidos diferentes (15% e 35%). As tabelas 34 e 35 ilustram os resultados colorimétricos e as diferenças de cor obtidas (ver também anexo 2).

**Tabela 34 - Repetibilidade para 35 % de sólidos - sistema Colorcell**

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
1	82,93	-0,51	1,40				
2	82,92	-0,53	1,45	0,01	0,02	-0,05	0,05
3	82,89	-0,50	1,42	0,04	-0,01	-0,02	0,05
4	82,92	-0,50	1,39	0,02	-0,01	0,00	0,02
5	82,89	-0,53	1,42	0,04	0,02	-0,02	0,05
6	82,90	-0,52	1,43	0,03	0,01	-0,03	0,05
7	82,90	-0,52	1,41	0,03	0,01	-0,01	0,03
8	82,90	-0,53	1,46	0,04	0,02	-0,06	0,07
9	82,89	-0,49	1,37	0,04	-0,03	0,02	0,05
10	82,88	-0,49	1,40	0,06	-0,02	0,00	0,06
Média	82,90	-0,51	1,41	0,03	0,00	-0,02	0,05

Observa-se tanto nas colunas da tabela 34 quanto nas colunas da tabela 35 que os valores colorimétricos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) das medidas 1 a 10 variam muito pouco ( $< 0,05$ ).

**Tabela 35 - Repetibilidade para 15 % de sólidos - sistema Colorcell**

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$DL^*$	$Da^*$	$Db^*$	$DE^*ab$
1	81,30	-0,61	0,90				
2	81,31	-0,62	0,88	0,00	0,01	0,02	0,02
3	81,30	-0,60	0,93	0,00	-0,01	-0,03	0,03
4	81,31	-0,62	0,87	-0,01	0,01	0,03	0,03
5	81,34	-0,62	0,91	-0,04	0,01	0,00	0,04
6	81,30	-0,61	0,88	0,00	0,00	0,02	0,02
7	81,32	-0,64	0,94	-0,02	0,03	-0,04	0,05
8	81,33	-0,60	0,89	-0,03	-0,01	0,01	0,03
9	81,34	-0,63	0,90	-0,03	0,02	0,00	0,04
10	81,31	-0,61	0,90	-0,01	0,00	0,00	0,01
Média	81,32	-0,61	0,90	-0,02	0,01	0,00	0,03

As tabelas 36 e 37 ilustram os resumos estatísticos dos ensaios de repetibilidade realizados para a determinação dos índices de alvura e de amarelamento ilustrados nas tabelas 34 e 35.

**Tabela 36 - Resumo estatístico para a repetibilidade das medidas com uma alta % de sólidos - sistema Colorcell**

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	ISO 2470 Br	YI E313-00
C.V.	0,02%	-3,27%	1,78%	0,06%	1,75%
Média	82,90	-0,51	1,41	60,56	2,64
Erro padrão	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mediana	82,90	-0,52	1,41	60,55	2,63
Desvio padrão	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05
Intervalo	0,06	0,05	0,08	0,11	0,15
Mínimo	82,88	-0,53	1,37	60,51	2,57
Máximo	82,93	-0,49	1,46	60,62	2,72
Contagem	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
I.C.(95,0%)	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03

**Tabela 37 - Resumo estatístico para a repetibilidade das medidas com uma baixa % de sólidos - sistema Colorcell**

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	ISO 2470 Br	YI E313-00
C.V.	0,02%	-2,19%	2,31%	0,05%	3,02%
Média	81,32	-0,61	0,90	58,19	1,46
Erro padrão	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Mediana	81,31	-0,61	0,90	58,19	1,46
Desvio padrão	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04
Intervalo	0,04	0,04	0,07	0,09	0,14
Mínimo	81,30	-0,64	0,87	58,13	1,39
Máximo	81,34	-0,60	0,94	58,22	1,53
Contagem	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
I.C.(95,0%)	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03

Analisando os I.C. (95,0%) - intervalos de confiança para uma probabilidade de 95% - calculados nas tabelas 36 e 37 é possível verificar a mínima influência da repetibilidade das medidas na caracterização de uma amostra com o equipamento Colorcell. Este fato pode ser constatado através dos pequenos valores, inferiores a 0,05, dos intervalos calculados. O maior coeficiente de variação do índice de amarelamento da amostra QUIMBARRA pode ser explicado devido ao baixo valor deste índice colorimétrico em relação à precisão do equipamento utilizado.

A percentagem de sólidos em polpa, dentro do intervalo estudado, não apresentou influência significativa na determinação da repetibilidade das medidas ( $\Delta E$  médio de aproximadamente 0,05). A partir destes resultados, pode-se afirmar com 95% de confiança que os índices de alvura e de amarelamento da amostra QUIMBARRA apresentam um erro de aproximadamente 0,03 pontos, respectivamente.

Também foram realizados três ensaios de repetibilidade com quatorze amostras PANTANO GRANDE (vide anexo 2). Aplicando-se o mesmo critério estatístico (95% de confiança) os valores de alvura apresentam um erro médio de 0,02; enquanto os valores de amarelamento apresentam um erro médio de 0,04 pontos.

Portanto, as dez medidas consecutivas realizadas em um intervalo de aproximadamente 1 minuto não apresentaram diferenças significativas nos valores colorimétricos.

#### ***4.2.3 - Reprodutibilidade dos ensaios - sistema Colorcell***

A reprodutibilidade dos ensaios de caracterização colorimétrica através do sistema Colorcell foi determinada a partir de quatro ensaios idênticos com três amostras QUIMBARRA (15, 20 e 40% de sólidos em polpa). Também foram utilizados os resultados dos quarenta e dois testes realizados com as amostras PANTANO GRANDE A e P para a quantificação da reprodutibilidade dos ensaios realizados com o sistema Colorcell. Os resultados de cada reprodutibilidade podem ser visualizados no anexo 3 e as tabelas 38 e 39 ilustram os resumos estatísticos dos índices de alvura e de amarelamento das amostras.

As colunas das tabelas 38 e 39 representam os três tipos de amostras caracterizadas, verifica-se que os valores dos índices colorimétricos obtidos, apresentados na linha denominada de média, são bem distintos representando, portanto, suas características físicas e químicas particulares. A última linha das tabelas ilustra os intervalos de confiança para uma probabilidade de 95% para cada índice colorimétrico apresentado.

**Tabela 38 - Resumo estatístico para a reprodutibilidade dos ensaios de medição da alvura - sistema Colorcell**

	PANTANO GRANDE A	PANTANO GRANDE P	QUIMBARRA
	<i>ISO 2470 Br</i>	<i>ISO 2470 Br</i>	<i>ISO 2470 Br</i>
C.V.	0,35%	0,27%	0,65%
Média	27,27	44,91	59,23
Erro padrão	0,02	0,02	0,06
Mediana	27,28	44,89	59,26
Desvio padrão	0,10	0,12	0,39
Intervalo	0,28	0,35	0,98
Mínimo	27,13	44,73	58,69
Máximo	27,41	45,08	59,67
I.C.(95,0%)	0,04	0,05	0,12

**Tabela 39 - Resumo estatístico para a reprodutibilidade dos ensaios de medição do amarelamento - sistema Colorcell**

	PANTANO GRANDE A	PANTANO GRANDE P	QUIMBARRA
	<i>YI E313-00</i>	<i>YI E313-00</i>	<i>YI E313-00</i>
C.V.	1,06%	1,07%	17,12%
Média	46,04	19,29	2,17
Erro padrão	0,09	0,04	0,05
Mediana	46,16	19,31	2,15
Desvio padrão	0,49	0,21	0,34
Intervalo	1,33	0,66	0,98
Mínimo	45,30	18,95	1,69
Máximo	46,63	19,60	2,67
I.C.(95,0%)	0,18	0,08	0,11

Os ensaios com a amostra QUIMBARRA com uma alta percentagem de sólidos revelaram ser mais reprodutíveis do que os ensaios realizados com baixas percentagens de sólidos (vide o anexo). Na tabela 40 está apresentado o resumo estatístico para o ensaio de reprodutibilidade dos índices colorimétricos determinados para a amostra QUIMBARRA com 40% de sólidos em polpa (alta percentagem).

Comparando-se o C.V. - coeficiente de variação - para o índice colorimétrico de amarelamento apresentado nas tabelas 39 e 40 para a amostra QUIMBARRA pode-se notar a menor variação para uma alta percentagem de sólidos (17% contra 9%).

**Tabela 40 - Resumo estatístico para a reprodutibilidade dos ensaios com 40 % sólidos - sistema Colorcell**

	ISO 2470 Br	YI E313-00
C.V.	0,5%	9%
Média	60,60	2,90
Erro padrão	0,05	0,04
Mediana	60,59	2,91
Desvio padrão	0,32	0,27
Intervalo	0,86	0,76
Mínimo	60,17	2,50
Máximo	61,03	3,26
I.C.(95,0%)	0,10	0,09

A partir destes resultados de reprodutibilidade, pode-se afirmar com 95% de confiança que os índices de alvura da amostra QUIMBARRA apresentam um erro de 0,1 pontos; enquanto os índices de amarelamento apresentam um erro de 0,09. Aplicando-se o mesmo critério para a amostra PANTANO GRANDE A e P, os índices de alvura apresentam um erro de 0,04 e 0,05, respectivamente; enquanto os índices de amarelamento apresentam um erro de 0,18 (alimentação) e 0,08 (produto).

Através dos ensaios de reprodutibilidade obteve-se um  $\Delta E$  de aproximadamente 0,30 para uma mesma amostra (erro intrínseco do ensaio). Os resultados de reprodutibilidade com o equipamento Colorcell para um mesmo dia revelaram um menor  $\Delta E$  (aproximadamente 0,1).

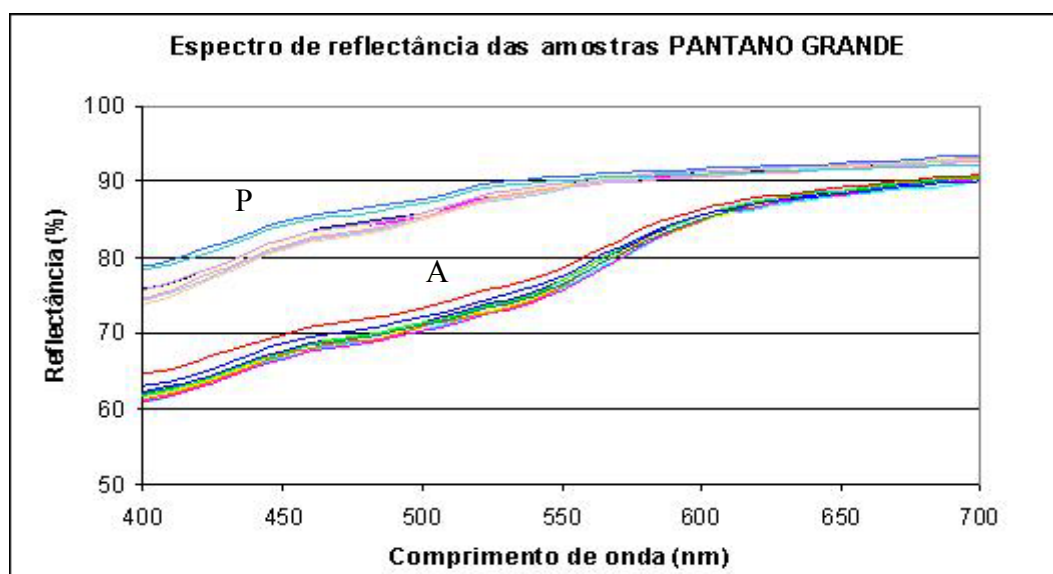


### 4.3 - Caracterização colorimétrica dos minerais industriais através do método tradicional

A qualidade dos minerais industriais está relacionada com suas características físicas e químicas. Conforme mencionado anteriormente, a cor de um mineral industrial é um dos principais parâmetros que determinam o seu preço e o seu emprego na indústria.

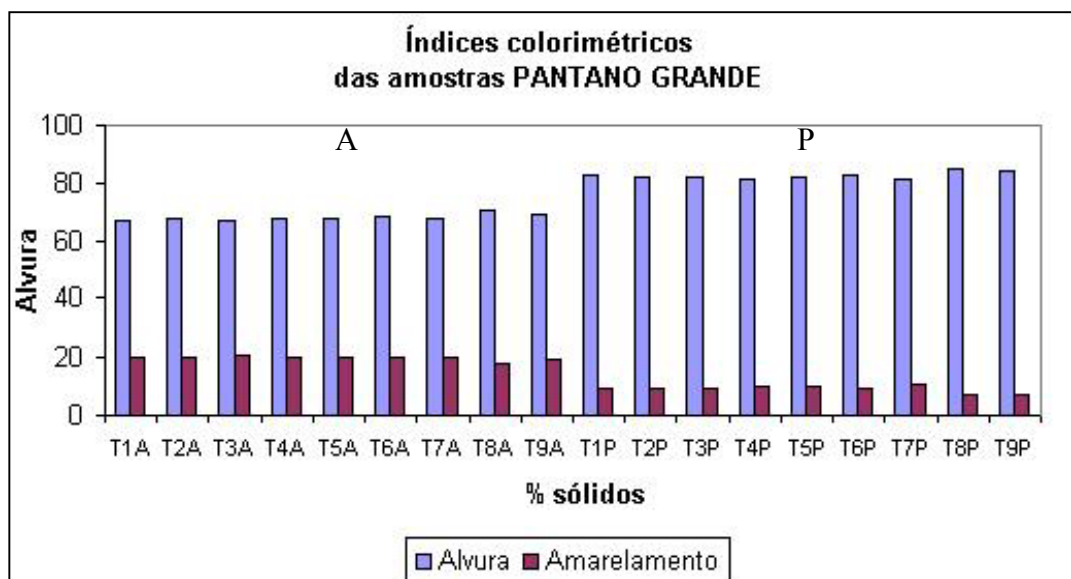
Quanto maior for a exigência de qualidade de um produto final maior será o controle de qualidade das matérias-primas empregadas em um determinado processo, como por exemplo, a pureza, a distribuição granulométrica e a alvura do carbonato de cálcio utilizado na indústria do papel. A seguir estão detalhados os resultados da caracterização colorimétrica realizada através do método tradicional para os minerais industriais estudados.

Os resultados expressos nas figuras 27 e 28 ilustram os espectros de reflectância das pastilhas de caulim PANTANO GRANDE A e P. Observa-se nestas figuras a diferença de qualidade dos dois distintos grupos de amostras A e P, respectivamente com uma baixa e alta reflectância.



**Figura 27 - Espectros de reflectância das amostras PANTANO GRANDE - método tradicional**

Verifica-se na figura 27 que o caulim submetido à etapa de alveamento sofre uma modificação no seu espectro de reflectância. A principal alteração na amostra PANTANO GRANDE P está relacionada com um maior aumento nos valores de reflectância na região compreendida entre os comprimentos de onda 400 a 600 nm.



**Figura 28 - Índices colorimétricos de alvura e amarelamento PANTANO GRANDE - método tradicional**

Segundo os resultados ilustrados na figura 28, observa-se que a amostra PANTANO GRANDE A apresenta um índice de alvura entre 67 a 70 pontos, por outro lado, a amostra PANTANO GRANDE P apresenta um índice de alvura entre 82 a 85 pontos.

Os parâmetros colorimétricos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), assim como as diferenças de cor ( $\Delta E$ ) em relação ao tanque 1, das amostras PANTANO GRANDE A e P estão apresentados nas colunas das tabelas 41 e 42.

**Tabela 41 - Caracterização colorimétrica da amostra PANTANO GRANDE A - método tradicional**

PANTANO GRANDE A				
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$DE^{*ab}$
Tanque 1	90,69	3,44	9,06	
Tanque 2	90,89	3,35	8,94	0,24
Tanque 3	90,67	3,66	9,11	0,23
Tanque 4	90,81	3,54	9,05	0,15
Tanque 5	90,93	3,47	8,79	0,36
Tanque 6	91,14	3,30	8,97	0,48
Tanque 7	91,13	3,29	9,17	0,47
Tanque 8	91,80	2,84	8,28	1,48
Tanque 9	91,33	2,93	8,61	0,93

**Tabela 42 - Caracterização colorimétrica da amostra PANTANO GRANDE P - método tradicional**

PANTANO GRANDE P				
	L*	a*	b*	DE*ab
Tanque 1	95,77	-0,76	5,22	
Tanque 2	95,63	-0,67	5,26	0,17
Tanque 3	95,67	-0,68	5,33	0,18
Tanque 4	95,51	-0,58	5,62	0,51
Tanque 5	95,55	-0,68	5,47	0,35
Tanque 6	95,82	-0,61	5,33	0,20
Tanque 7	95,60	-0,56	5,94	0,77
Tanque 8	96,19	-0,69	4,22	1,09
Tanque 9	95,94	-0,76	4,19	1,04
ESPECIAL	96,49	-0,64	3,76	1,63
FINAL	94,40	-0,44	6,06	1,64

As maiores diferenças de cor para os tanques de caulim comparados com o tanque 1 foram identificadas nos tanques 8 e 9 que representam a alimentação e o produto do caulim beneficiado para uma alvura  $GE = 90$  (ver a última coluna das tabelas 41 e 42).

A amostra PANTANO GRANDE ESPECIAL, ilustrada na tabela 42, também apresenta uma diferença de cor em relação aos produtos PANTANO GRANDE  $GE = 88$  e  $GE = 90$ . Tal diferença de cor pode ser explicada por uma diferença na granulometria das amostras ( $d_{50} = 0,8$  versus  $d_{50} = 1,4$ ), mas provavelmente a explicação para o maior índice de alvura da amostra PANTANO GRANDE ESPECIAL esteja relacionado com o percentual de  $Fe_2O_3$ .

Por outro lado, a amostra PANTANO GRANDE FINAL apresenta uma menor qualidade colorimétrica do que os produtos dos tanques de alveamento (ver tabela 42). Esta diferença nos parâmetros colorimétricos indica que as etapas de processamento da empresa, subsequentes ao alveamento, influenciam na cor da amostra (perda de alvura).

As figuras 29 e 30 ilustram os resultados colorimétricos obtidos pelo método tradicional para os minerais industriais estudados. Na figura 29, onde são graficados espectros de reflectância em função do comprimento de onda da luz, observa-se que a amostra QUIMBARRA apresenta os maiores valores de reflectância e que estes valores são aproximadamente constantes ao longo dos comprimentos de onda analisados (400 a 700 nm) (veja também resultados no anexo 4).

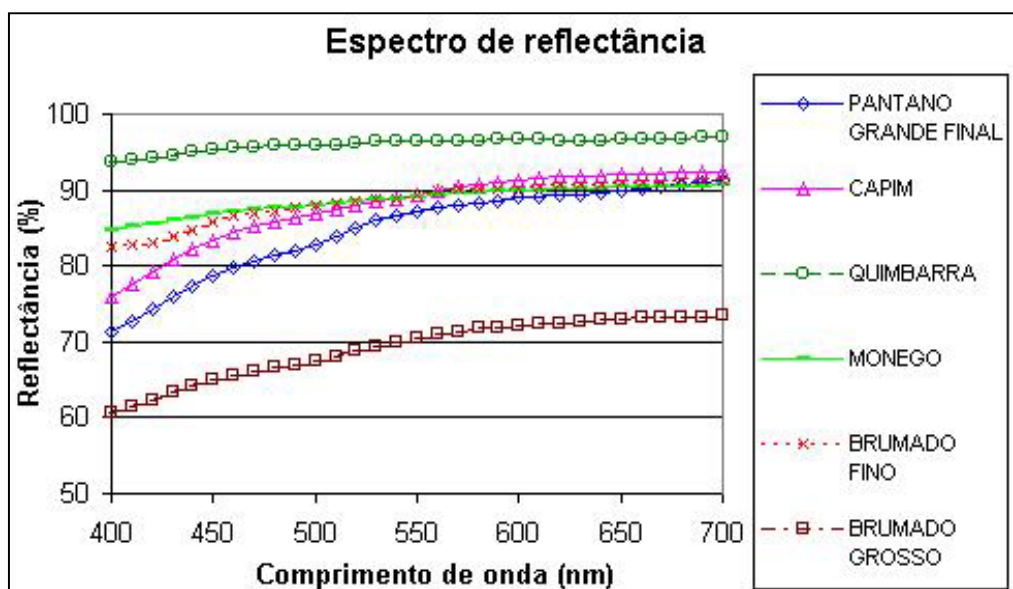


Figura 29 - Espectros de reflectância dos minerais industriais - método tradicional

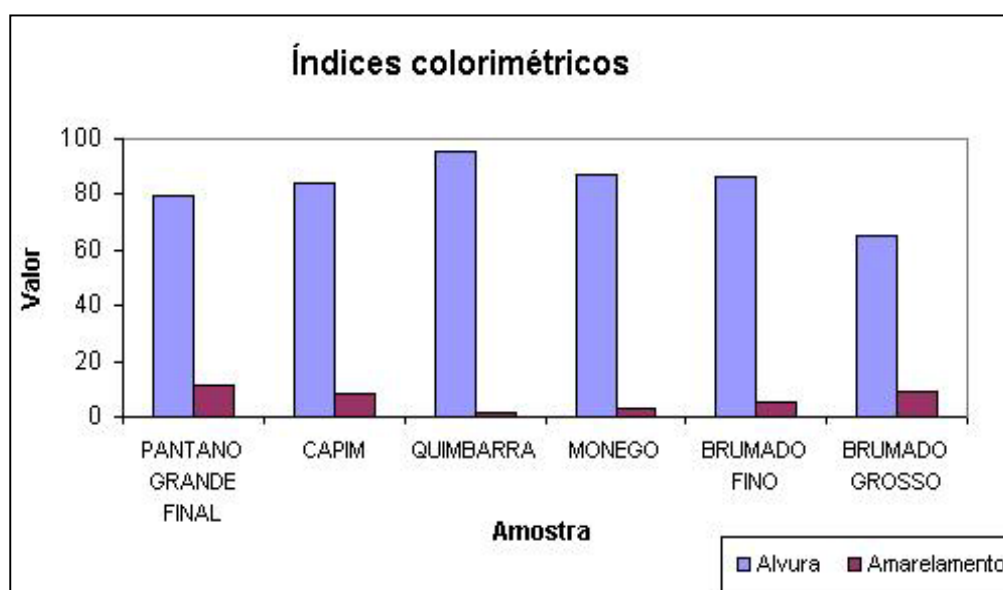


Figura 30 - Índices colorimétricos dos minerais industriais - método tradicional

Segundo os resultados apresentados na figura 30 a amostra QUIMBARRA apresentou o maior índice de alvura e o menor índice de amarelamento, seguida pela amostra MONEGO e pela BRUMADO FINO. Embora o índice de alvura da amostra BRUMADO GROSSO seja muito inferior ao da amostra PANTANO GRANDE FINAL, o índice de amarelamento desta amostra de caulim foi maior que o da amostra de magnésita.

#### 4.3.1 - Correlação da alvura seca ISO e GE

As normas ISO citam estudos realizados entre laboratórios para a determinação da alvura de uma mesma amostra. Nestes trabalhos, apesar da mesma metodologia adotada, a alvura é influenciada por equipamentos e operadores distintos. Para se verificar a correlação das alvuras entre dois laboratórios foram utilizadas as amostras PANTANO GRANDE. A correlação dos índices de alvura determinados pelo método tradicional no LAPROM e na empresa Olivério está ilustrada na figura 31 (vide também resultados no anexo 4).

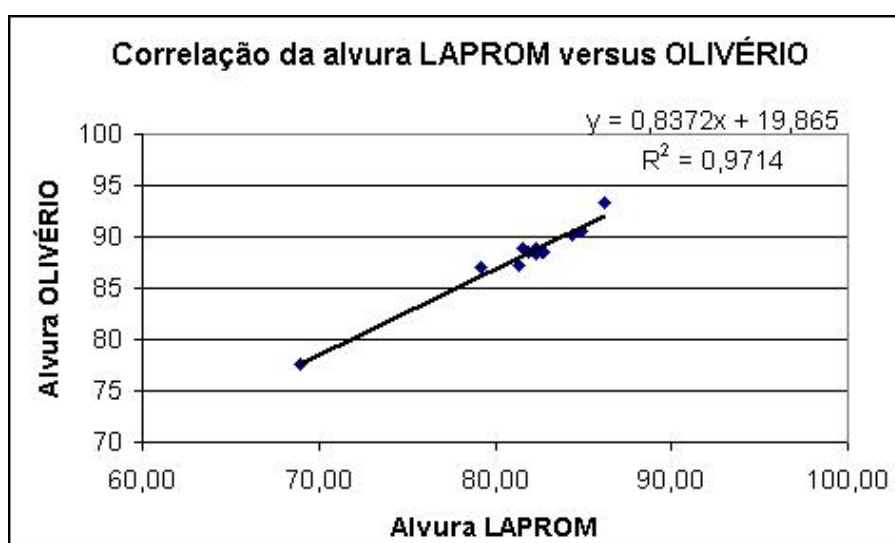
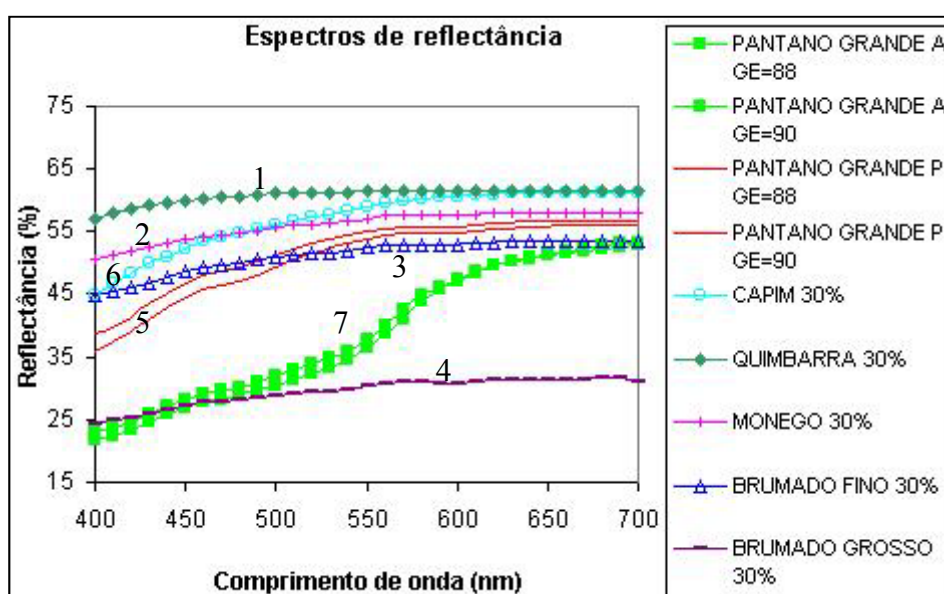


Figura 31 - Correlação da alvura medida no LAPROM e na empresa Olivério - método tradicional

Obteve-se uma boa correlação entre os valores de alvura determinados em dois laboratórios diferentes, considerando o coeficiente de correlação obtido através da regressão linear, apresentado na figura 31, de 0,97. Este resultado é de extrema importância haja visto a dificuldade em se ajustar uma correlação perfeita entre as escalas ISO E GE, e também se levando em consideração as variações nos procedimentos de preparação e medição das amostras.

#### 4.4 - Caracterização colorimétrica dos minerais industriais através do equipamento Colorcell

A caracterização colorimétrica das polpas de minerais industriais foi realizada após a determinação da rotina de operação e controle do sistema Colorcell. A figura 32 representa os espectros de reflectância dos minerais industriais estudados (veja também tabelas no anexo 4).



**Figura 32 - Espectros de reflectância das polpas de minerais industriais**

Na figura 32 é possível verificar que os espectros de reflectância das amostras QUIMBARRA, MONEGO e BRUMADO apresentam formas similares (ver curvas 1, 2, 3 e 4). As amostras PANTANO GRANDE P e CAPIM também apresentam uma semelhança nas suas formas espectrais (ver curvas 5 e 6).

Analisando-se a composição química das amostras (tabela 8) se verifica que quanto maior o teor de ferro das amostras menor é a reflectância da amostra na região entre os comprimentos de onda 400 a 550 (ver curvas 5, 6 e 7).

A figura 33 ilustra os índices colorimétricos dos minerais industriais determinados a partir dos espectros de reflectância ilustrados na figura 32. É importante ressaltar a excelente qualidade da amostra QUIMBARRA que apresenta aproximadamente 15 pontos de alvura superior às amostras PANTANO GRANDE P.

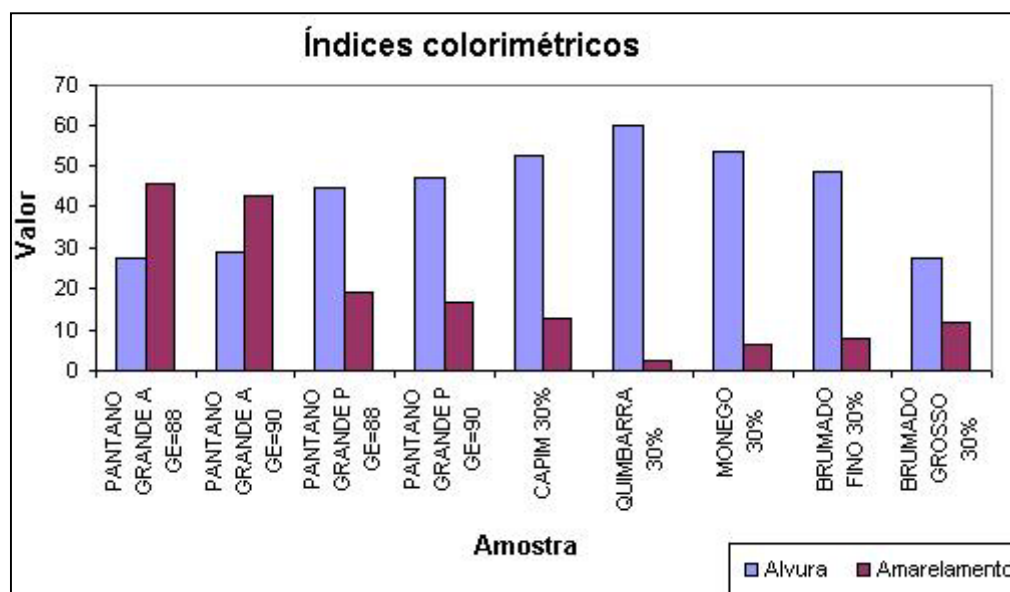


Figura 33 - Índices colorimétricos das polpas de minerais industriais

#### 4.5 - Correlação dos índices colorimétricos determinados através dos dois distintos métodos

Tendo em vista a possibilidade de caracterizar os minerais industriais através do sistema Colorcell, se faz necessário uma conversão dos valores colorimétricos medidos em polpa para os valores determinados a seco. A principal razão desta inevitável correlação (comparativo) é a atual padronização dos parâmetros de qualidade da cor.

A conversão dos índices de alvura e de amarelamento dos minerais industriais determinados pelo dois métodos de caracterização colorimétrica foi determinada a partir de uma equação linear. Correlações mais satisfatórias foram obtidas ao se dividir os dados colorimétricos das amostras em dois grupos.

No eixo das abscissas dos gráficos apresentados nas figuras 34 a 37 estão apresentados os índices colorimétricos da amostras em polpa e no eixo das ordenadas estão ilustrados os índices colorimétricos medidos a seco. Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das equações plotadas nas mesmas figuras podem ser utilizados para se avaliar as regressões obtidas para o grupo caulim e para o grupo carbonato-magnesita.

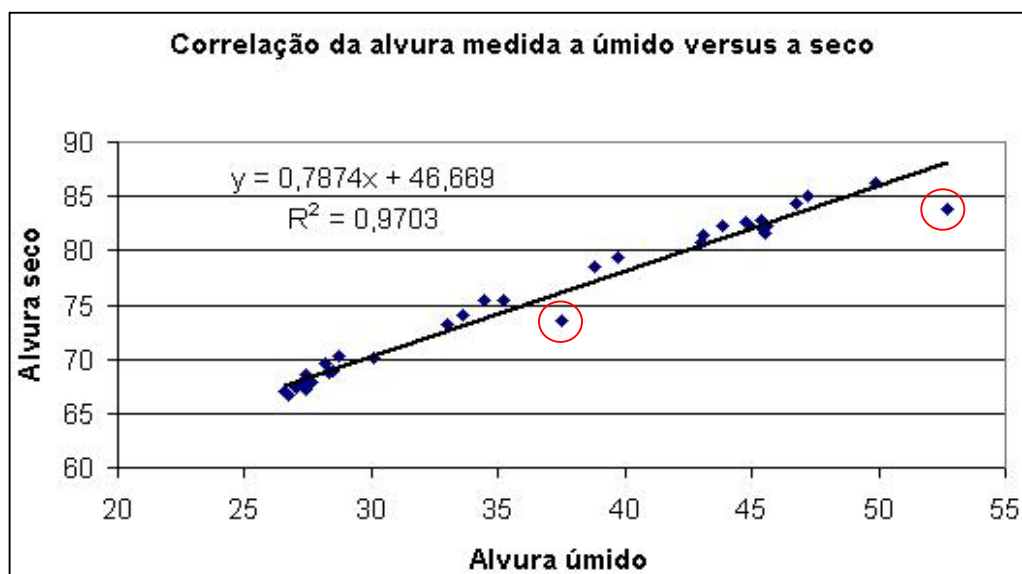


Figura 34 - Correlação da alvura medida a úmido e a seco para as amostras de caulim

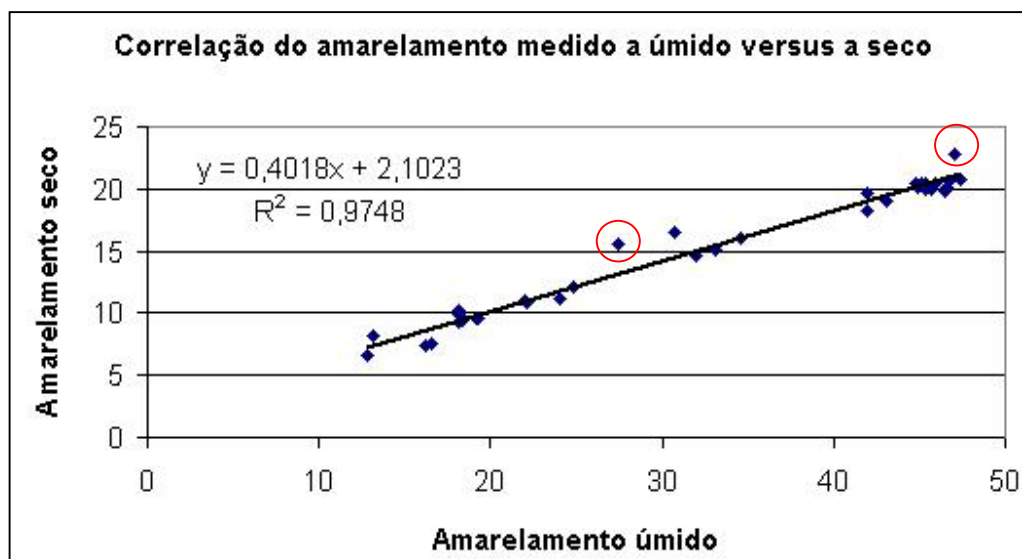


Figura 35 - Correlação do amarelamento medido a úmido e a seco para as amostras de caulim

Nas figuras 34 e 35 observa-se que existem alguns pontos estranhos (outliers) entre os valores medidos e previstos para as amostras de caulim. Provavelmente a explicação para estes resultados, além da possibilidade de uma ocorrência físico-química anômala, pode estar relacionada com as etapas de preparação das amostras necessárias para a determinação dos parâmetros colorimétricos pelo método tradicional. A secagem do produto pode ser citada como um exemplo destas etapas que alteram a qualidade colorimétrica.



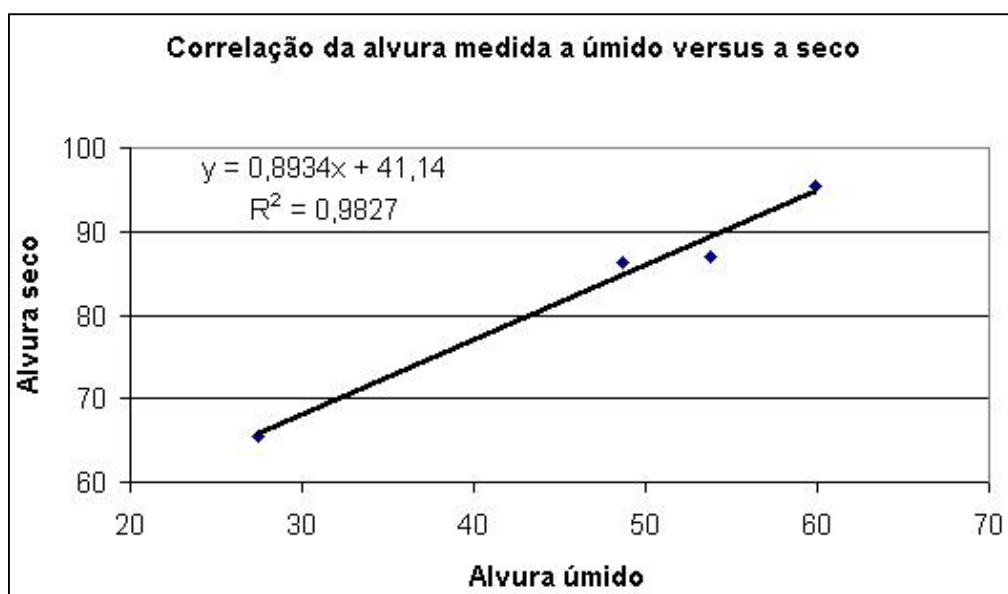


Figura 36 - Correlação da alvura medida a úmido e a seco para as amostras de carbonato e magnesita

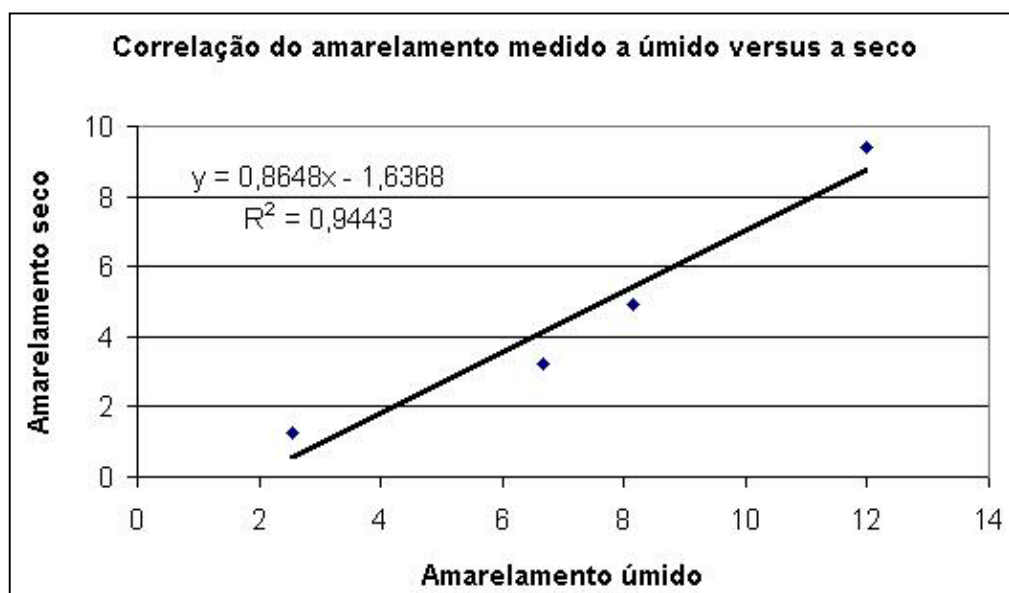


Figura 37 - Correlação do amarelamento medido a úmido e a seco para as amostras de carbonato e magnesita

Obteve-se uma boa correlação para os índices de alvura e amarelamento determinados através dos dois distintos métodos de caracterização colorimétrica. No caso do grupo caulim, o coeficiente de correlação tanto para o índice de alvura quanto para o amarelamento foram aproximadamente 0,97. O coeficiente de correlação do índice de

amarelamento para o grupo carbonato-magnesita foi um pouco inferior do que o determinado para o índice de alvura (aproximadamente 0,94 contra 0,98).

No anexo 5 estão apresentadas as diferenças e as relações colorimétricas entre os valores determinados através dos dois distintos métodos. Foi possível verificar que as maiores relações seco/úmido para os índices de alvura são obtidas para as amostras com baixa alvura.

As tabelas 43 e 44 apresentam os resultados para os índices colorimétricos medidos através do método tradicional e previstos pelas equações de correlação. O erro apresentado no final de cada tabela é calculado a partir da soma quadrática das diferenças entre os índices colorimétricos medidos e previstos.

**Tabela 43 - Índices colorimétricos medidos versus previstos para as amostras de caulim**

SECO	Medido		Previsto		Diferença	
	ISO 2470 Br	YI E313-00	ISO 2470 Br	YI E313-00	ISO 2470 Br	YI E313-00
T1A	67,1	20,4	68,3	20,1	1,1	-0,3
T2A	67,7	20,1	68,3	20,1	0,6	0,0
T3A	67,0	20,7	67,6	21,2	0,6	0,4
T4A	67,4	20,5	68,0	20,6	0,6	0,1
T5A	67,9	19,9	68,4	20,3	0,5	0,4
T6A	68,1	20,1	68,2	20,8	0,1	0,8
T7A	67,9	20,4	68,2	20,3	0,4	-0,1
T8A	70,2	18,3	69,3	19,0	-1,0	0,7
T9A	68,9	19,1	69,1	19,4	0,2	0,4
T1P	82,7	9,3	82,4	9,4	-0,3	0,1
T2P	82,3	9,5	82,6	9,5	0,2	0,0
T3P	82,3	9,6	81,2	9,8	-1,1	0,2
T4P	81,6	10,2	82,5	9,4	0,9	-0,8
T5P	81,9	9,9	82,5	9,4	0,6	-0,4
T6P	82,7	9,6	81,9	9,8	-0,7	0,2
T7P	81,4	10,8	80,6	11,0	-0,8	0,2
T8P	85,0	7,5	83,9	8,8	-1,1	1,3
T9P	84,4	7,4	83,5	8,6	-0,9	1,2
Especial	86,2	6,6	86,0	7,2	-0,3	0,6
T6AA	68,6	19,8	68,3	20,8	-0,3	1,0
T7AA	67,5	20,5	68,1	20,9	0,7	0,4
T6BP	82,3	9,7	82,0	9,8	-0,3	0,2
T7BP	80,8	11,0	80,5	10,9	-0,2	0,0
Experimento 1	70,1	19,6	70,3	18,9	0,2	-0,7
Experimento 2	79,3	11,1	77,9	11,7	-1,4	0,7
Experimento 3	75,5	14,7	74,4	15,0	-1,1	0,3
Experimento 4	69,5	20,0	68,9	20,5	-0,7	0,4
Experimento 5	66,7	22,7	67,7	21,0	1,0	-1,7
Experimento 6	75,5	15,0	73,8	15,4	-1,7	0,4
Experimento 7	73,2	16,6	72,6	14,5	-0,6	-2,1
Experimento 8	68,8	20,4	69,0	20,2	0,1	-0,2
Experimento 9	78,6	12,1	77,2	12,1	-1,4	0,0
Experimento 10	74,1	16,1	73,1	16,0	-0,9	-0,1
Experimento 11	73,5	15,6	76,2	13,1	2,6	-2,5
CAPIM	83,8	8,2	88,2	7,4	4,3	-0,8
ERRO					46,9	22,8

**Tabela 44 - Índices colorimétricos medidos versus previstos para as amostras de carbonato e magnesita**

SECO	Medido		Previsto		Diferença	
	ISO 2470 Br	YI E313-00	ISO 2470 Br	YI E313-00	ISO 2470 Br	YI E313-00
QUIMBARRA	95,4	1,3	94,4	0,5	-1,0	-0,8
MONEGO	87,0	3,2	89,0	4,8	2,0	1,6
BRUMADO FINO	86,3	4,9	84,5	5,4	-1,9	0,5
BRUMADO GROSSO	65,5	9,4	65,8	6,9	0,3	-2,5
ERRO					8,5	9,5

#### ***4.6 - Conclusão Parcial***

Os resultados da caracterização colorimétrica tanto a úmido quanto a seco apresentam variações inerentes às metodologias de preparação e medição das amostras. A rotina de preparação e medição das amostras em polpa estabelecida nesta dissertação possibilitou a caracterização colorimétrica através do sistema Colorcell com grande êxito.

Além da metodologia realizou-se uma avaliação do método tradicional e também do sistema Colorcell - um método alternativo - de caracterização colorimétrica. Determinou-se um intervalo de confiança, através dos ensaios de reprodutibilidade, para se avaliar com um bom grau de certeza a qualidade dos minerais industriais estudados:

- Para o método tradicional, é possível afirmar com 95% de confiança que para a amostra QUIMBARRA os valores de alvura e amarelamento podem apresentar um erro de aproximadamente 0,08 e 0,06 pontos, respectivamente. Aplicando o mesmo critério para a amostra PANTANO GRANDE FINAL, os valores de alvura e amarelamento apresentam um erro de aproximadamente 0,2 e 0,06 pontos, respectivamente.
- No caso do sistema Colorcell, é possível afirmar com 95% de confiança que para a amostra QUIMBARRA os valores de alvura e amarelamento podem apresentar um erro de aproximadamente 0,1. Por outro lado, para a amostra PANTANO GRANDE os valores de alvura podem apresentar um erro de 0,04 (alimentação) e 0,05 (produto); enquanto os valores de amarelamento apresentam um erro de aproximadamente 0,18 (alimentação) e 0,08 (produto).

Comparando-se os coeficientes de variação dos ensaios de reprodutibilidade dos dois distintos métodos de caracterização colorimétrica, conclui-se que o erro intrínseco das duas metodologias é aproximadamente igual.

As contaminações nos caulins determinam características singulares nos espectros de reflectância, principalmente por uma inflexão na região do comprimento de onda 550nm. Segundo CONCEIÇÃO (2000), as formas dos espectros de reflectância das amostras PANTANO GRANDE A revelam um maior teor de ferro do que as amostras PANTANO GRANDE P.

Os resultados da análise química dos caulins da região de Pantano Grande comprovam a presença de contaminantes na caulinita devido à presença de óxidos de cálcio, sódio, ferro, magnésio e potássio. Em termos de  $Fe_2O_3$  a diferença entre os caulins PANTANO GRANDE A e P foi de 0,1%. Por esta razão a caracterização colorimétrica on-line pode tornar-se uma poderosa ferramenta a ser utilizada em rotas de processamento para a obtenção de produtos mais nobres.

A etapa de alvejamento da empresa Olivério foi identificada como um grande potencial para a aplicação da tecnologia Colorcell. Em termos de parâmetros colorimétricos o efeito da lixiviação do ferro nesta etapa de processamento é constatado através da diminuição dos parâmetros colorimétricos  $a^*$  e  $b^*$  que representam uma respectiva redução das tonalidades vermelha e amarela da amostra (ver tabela 41 versus 42 e também anexo 4). Considerando que os espectros de reflectância, determinados tanto a úmido quanto a seco, foram modificados após a etapa de alvejamento é possível afirmar que a cor dos caulins é determinada pela presença do ferro livre na forma oxidada.

O índice de alvura dos caulins PANTANO GRANDE, determinado no laboratório da empresa Olivério Ribeiro Ltda. e no LAPROM, possui um coeficiente de correlação de aproximadamente 0,97. Tendo em vista que o método tradicional, realizado em locais distintos, não apresenta resultados exatos, as correlações obtidas para os índices colorimétricos medidos a úmido e a seco foram satisfatórias. Há a necessidade de se avaliar as distintas características físicas e químicas dos minerais industriais para se obter melhores correlações entre os dois métodos de caracterização colorimétrica.

## **5 - APLICABILIDADE DO SISTEMA COLORCELL NO CONTROLE DO PROCESSAMENTO MINERAL**

Um sistema de controle deve ser capaz de detectar variações significativas do processo (causas especiais), como por exemplo, a qualidade do minério ou eficiência de um equipamento, através de algum parâmetro. Ao mesmo tempo, ele deve ser robusto em relação a outras variáveis (causas comuns) que determinam a variabilidade inerente do processo. Exemplos de causas comuns ao longo do processamento mineral são as pequenas oscilações na percentagem de sólidos da polpa.

Como neste trabalho o sistema Colorcell é utilizado como elemento sensor, a variável empregada para se determinar as variações do processo é a cor da amostra. A seguir serão abordadas alterações nos valores colorimétricos devido à mudança de algumas possíveis características físicas da polpa ao longo do seu processamento.

### ***5.1 - Estudo das variáveis da polpa na caracterização colorimétrica***

Existem diversas causas pelas quais as propriedades óticas da polpa podem se alterar, como por exemplo, a composição química, a granulometria e o estado de agregação das partículas. Porém, há a necessidade de se identificar a variável ótica mais adequada para o controle, como por exemplo, os índices de alvura ou de amarelamento. A quantificação da influência dos parâmetros físicos e químicos na cor da polpa também pode ser realizada através do valor de  $\Delta E$  calculado a partir de modificações no espectro de reflectância.

#### ***5.1.1 - Influência da percentagem de sólidos em polpa***

Os resultados a seguir representam ensaios realizados com polpas minerais após duas diluições sucessivas. A faixa de percentagem de sólidos em polpa estudada foi de aproximadamente 20 a 30%.

As tabelas 45 e 46 ilustram a influência da percentagem de sólidos em polpa nos valores colorimétricos das amostras PANTANO GRANDE A e BRUMADO GROSSO. No anexo 6 encontram-se as tabelas para as amostras PANTANO GRANDE P, CAPIM, QUIMBARRA, MONEGO e BRUMADO FINO.

Na tabela 45 pode-se verificar que uma variação absoluta de 10 % de sólidos em polpa resultou em uma diferença nos valores colorimétricos ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ ) de no máximo 0,2 pontos. Em relação ao índice colorimétrico de amarelamento a variação no teor de sólidos da polpa provocou um decréscimo de 0,4 pontos.

**Tabela 45 - Influência da % de sólidos em polpa para a amostra PANTANO GRANDE A**

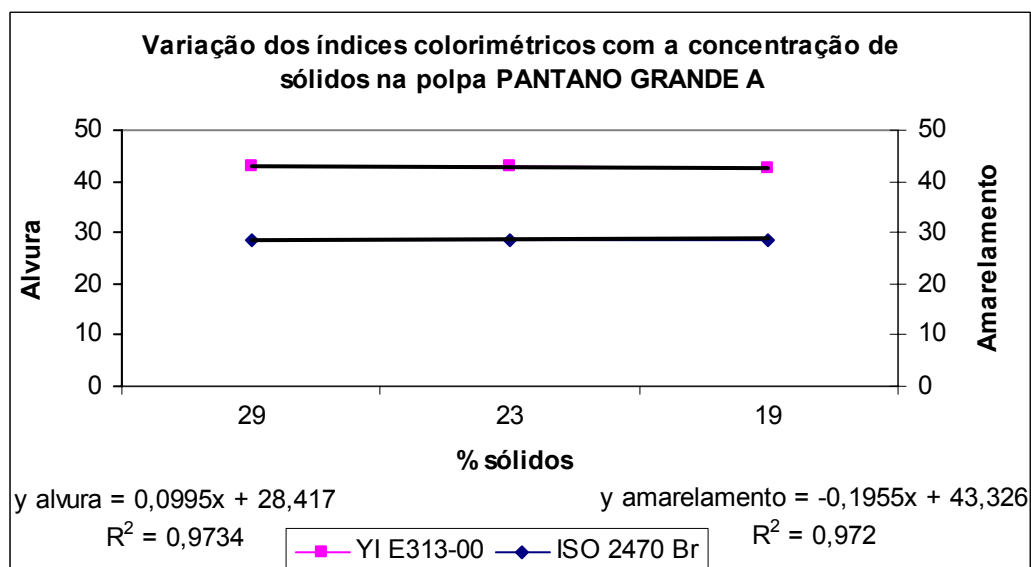
	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab	ISO 2470 Br	YI E313-00
29%	69,5	6,1	16,2					28,5	43,1
23%	69,6	6,0	16,2	-0,1	0,1	0,0	0,2	28,6	43,0
19%	69,7	5,9	16,1	-0,1	0,2	0,1	0,3	28,7	42,7

Observando-se as diferenças colorimétricas ( $\Delta L^* = 4,6$   $\Delta b^* = 1,0$ ) ilustradas na tabela 46 é possível verificar que uma variação absoluta de 10% de sólidos em polpa para a amostra BRUMANDO GROSSO é muito significativa. O decréscimo de 2 pontos no índice colorimétrico de amarelamento da polpa também revelam a importância do controle da percentagem de sólidos em polpa.

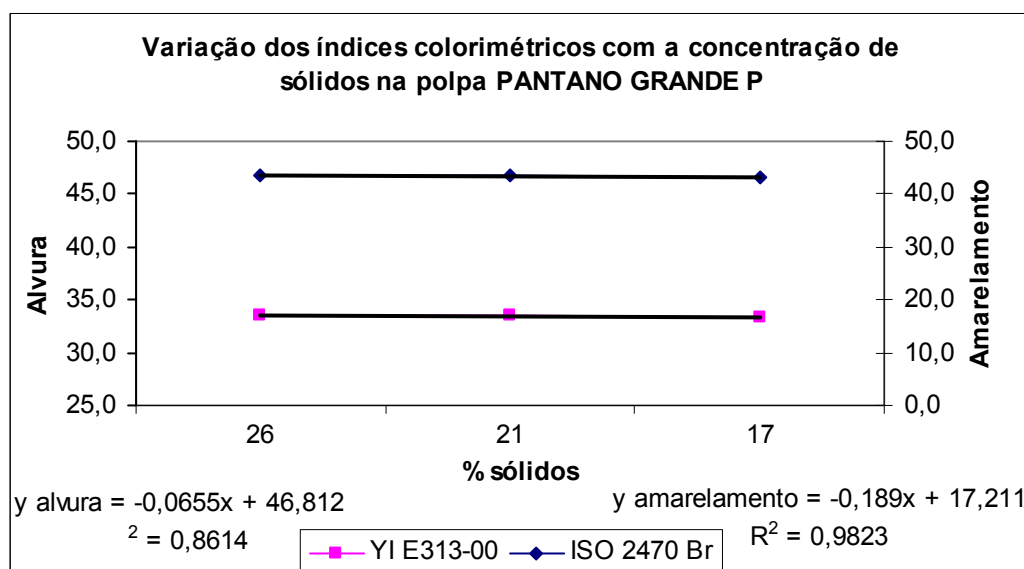
**Tabela 46 - Influência da % de sólidos em polpa para a amostra BRUMADO GROSSO**

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab	ISO 2470 Br	YI E313-00
30%	62,0	-0,4	4,6					27,5	12,0
24%	60,6	-0,5	4,3	1,3	0,1	0,3	1,4	26,2	11,2
20%	57,4	-0,5	3,6	4,6	0,1	1,0	4,7	23,3	9,8

As figuras 38 a 40 ilustram os índices colorimétricos das amostras PANTANO GRANDE e CAPIM em função da percentagem de sólidos em polpa. Nestes mesmos gráficos estão representadas as equações, na forma  $y = ax + b$ , que expressam a variação destes índices devido à concentração de sólidos estudada. Pode-se observar a magnitude desta influência através do coeficiente linear “a”, onde quanto maior o valor maior é a influência desta variável. O coeficiente de correlação,  $R^2$ , ilustra a exatidão do modelo ajustado.



**Figura 38 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra PANTANO GRANDE A**

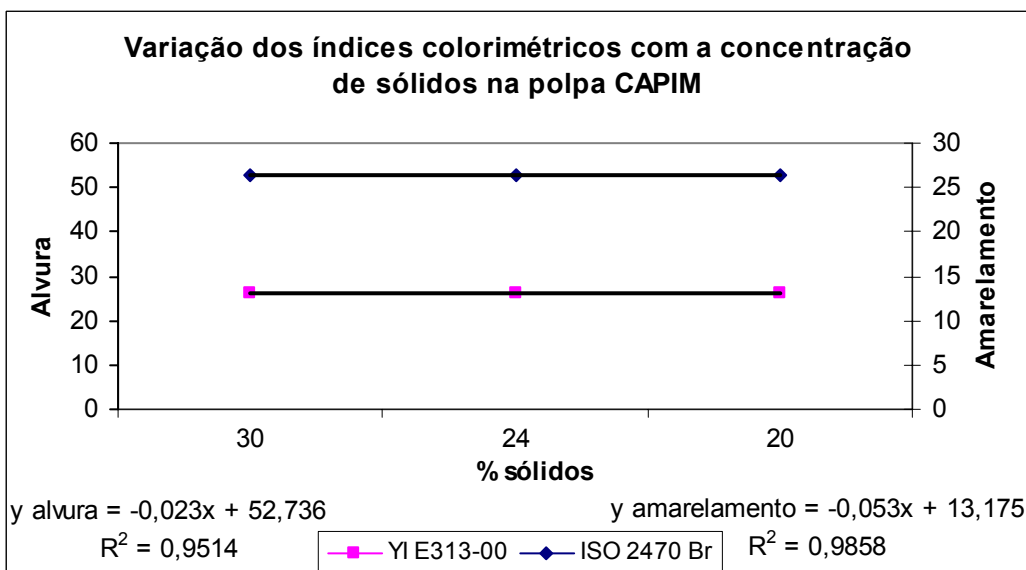


**Figura 39 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra PANTANO GRANDE P**

Observa-se que os coeficientes lineares das equações ilustradas nas figuras 38 e 39 para o índice colorimétrico de alvura da polpa, são menores do que os representados para o índice de amarelamento.

Nota-se também que os índices de amarelamento da amostra PANTANO GRANDE A - representados na forma de quadrados - da ordem de 40 pontos são muito maiores do que os valores obtidos para a amostra PANTANO GRANDE P. Ao contrário, os índices de alvura, representados por losângulos, são maiores para a amostra alvejada.

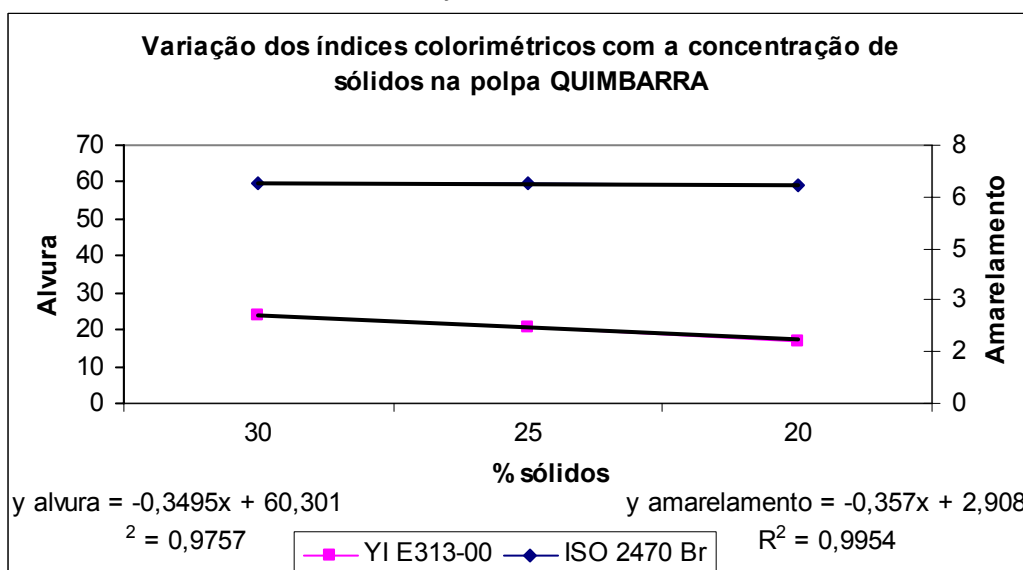




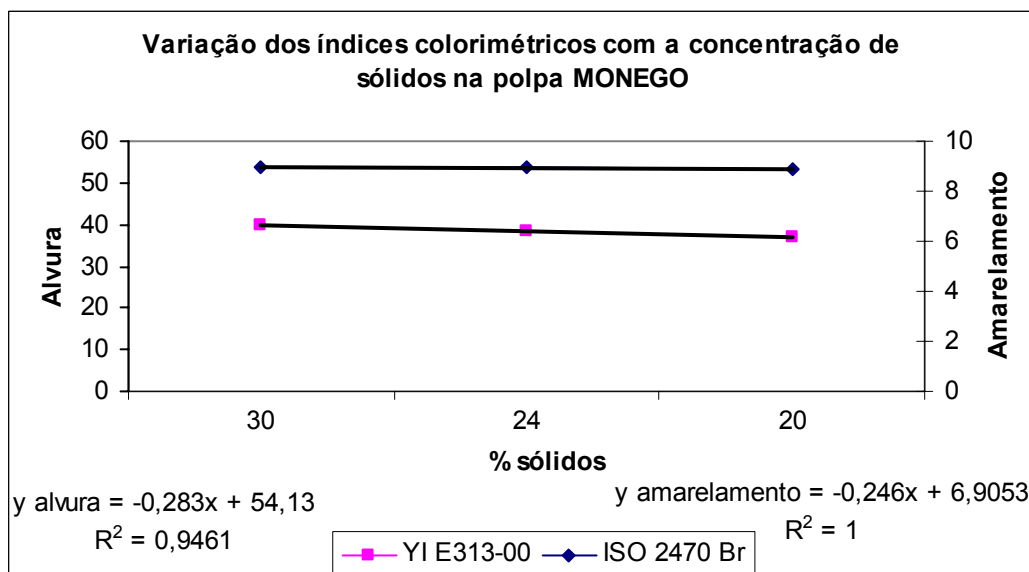
**Figura 40 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra CAPIM**

Os coeficientes lineares das equações de correlação apresentados na figura 40 para a amostra CAPIM são maiores do que para a amostra PANTANO GRANDE. Apesar deste resultado, a concentração de sólidos estudada praticamente não alterou os índices colorimétricos das amostras de caulim. O pequeno valor de  $\Delta E$  (0,3) representado na última linha da tabela 45, assim como os valores ilustrados no anexo 6, comprovam tal efeito.

As figuras 41 e 42 ilustram a variação nos índices colorimétricos das amostras QUIMBARRA e MONEGO com a alteração da % de sólidos.



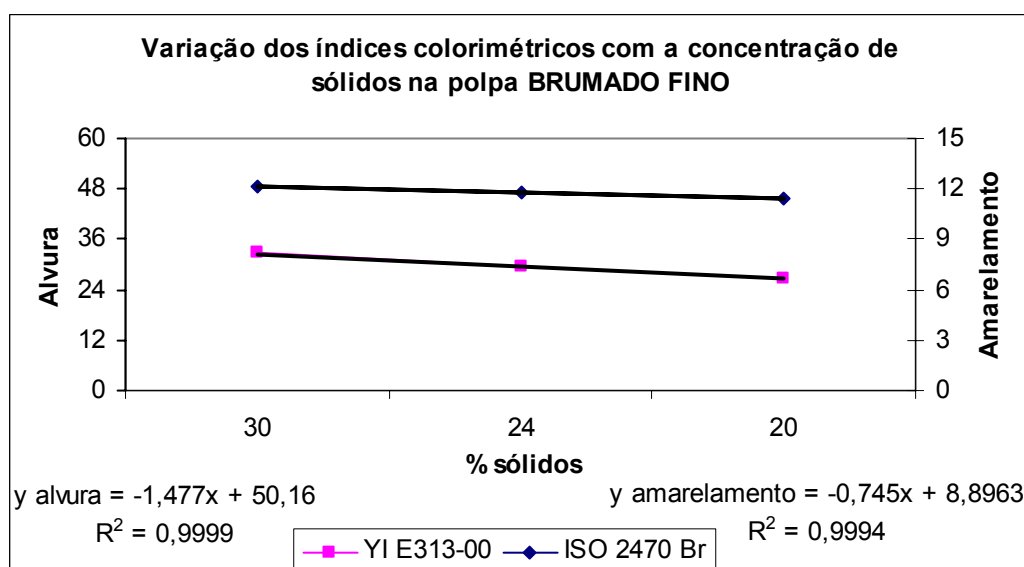
**Figura 41 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra QUIMBARRA**



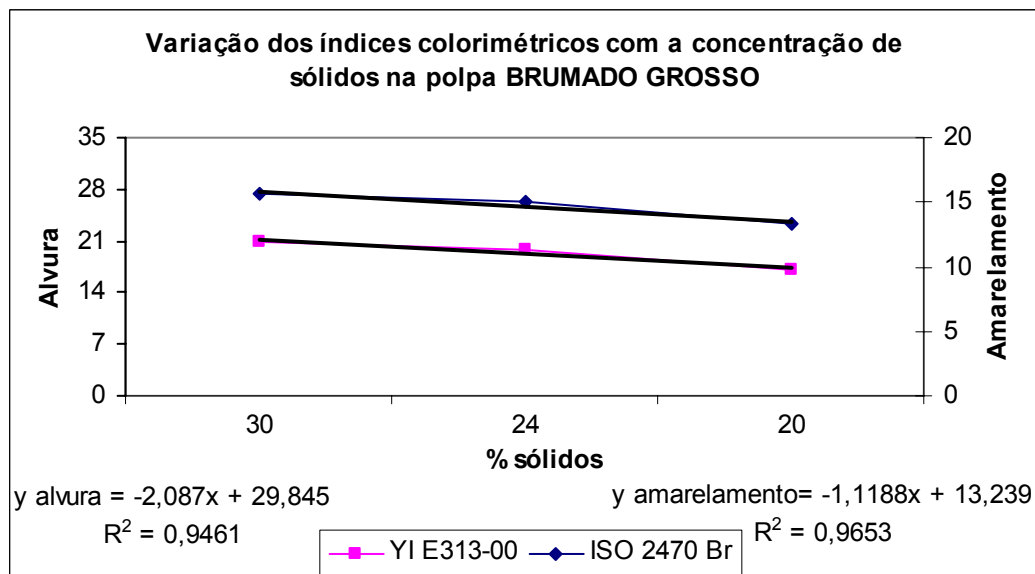
**Figura 42 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra MONEGO**

Os coeficientes lineares das equações representadas nas figuras 41 e 42, da ordem de 0,25 a 0,36, são maiores do que os representados nas figuras 38 a 40 (inferiores a 0,2). Desta forma, as diferenças nos índices colorimétricos das amostras QUIMBARARRA e MONEGO devido à % de sólidos em polpa estudada, foram um pouco maiores do que para as amostras de caulim (ver também os valores de  $\Delta E$  ilustrados nas tabelas do anexo 6).

As figuras 43 e 44 ilustram a variação nos índices colorimétricos das amostras BRUMADO com a alteração da % de sólidos.



**Figura 43 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra BRUMADO FINO**



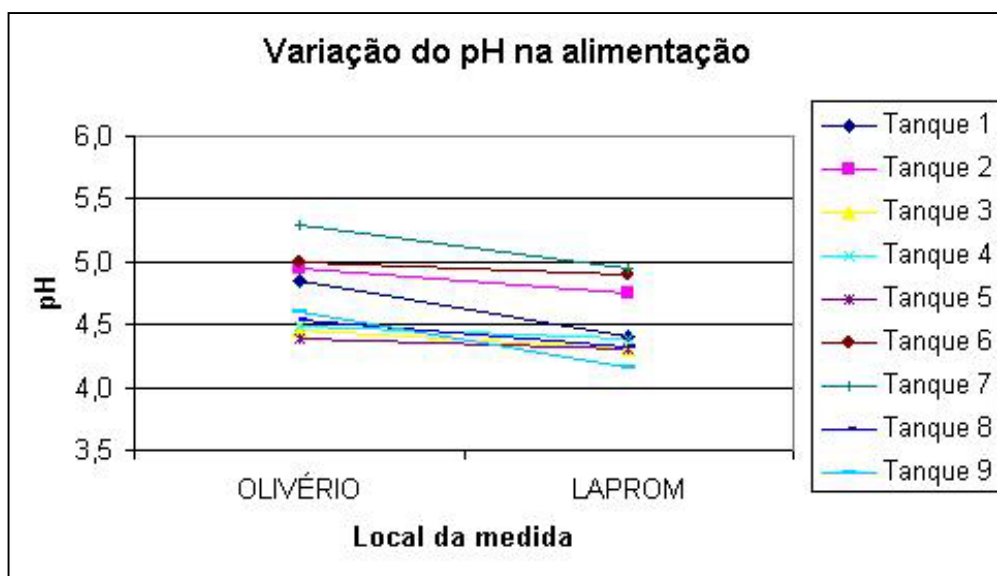
**Figura 44 - Influência da % de sólidos em polpa nos índices colorimétricos para a amostra BRUMADO GROSSO**

A grande influência da concentração de sólidos nos índices colorimétricos das amostras BRUMADO pode ser constatada através da magnitude dos coeficientes lineares representados nas figuras 43 e 44 (ver também os valores de  $\Delta E$  das tabelas 46 e anexo 6).

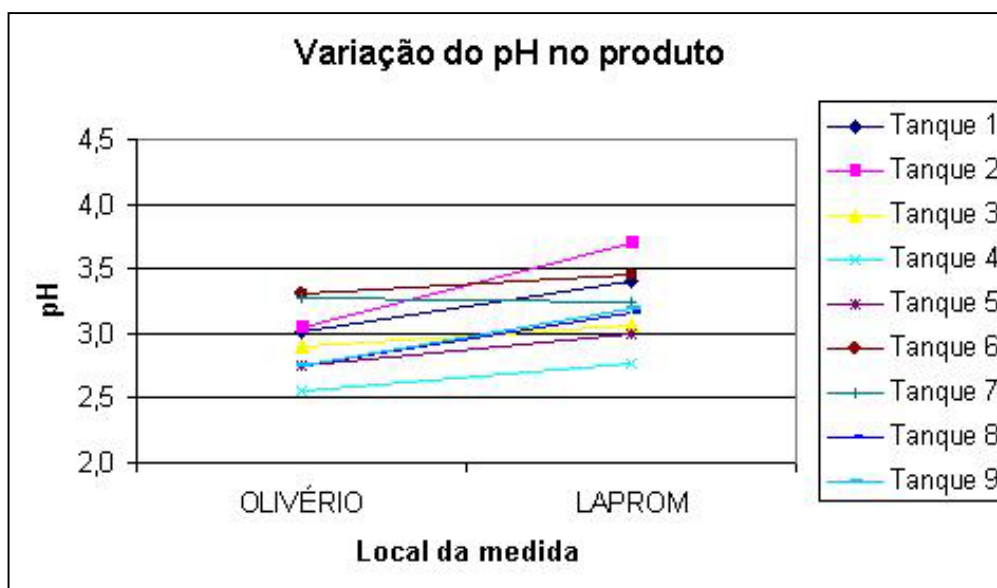
Em termos de diferença de cor causada pela concentração de sólidos em polpa, a amostra BRUMADO GROSSO apresenta o maior valor de  $\Delta E$  e a amostra PANTANO GRANDE apresenta o menor; em contrapartida, a amostra de caulim possui os menores tamanhos de partículas e a amostra de magnesita possui os maiores. Pode-se afirmar que a percentagem de sólidos em polpa torna-se mais significativa para as amostras que apresentam uma distribuição granulométrica mais grosseira.

### 5.1.2 - Influência do pH da polpa de caulim

A determinação da influência do pH na caracterização colorimétrica foi realizada utilizando-se a amostra PANTANO GRANDE. A motivação para este estudo foi a constatação de uma alteração, da ordem de 0,3 pontos, nos valores de pH da amostra. As figuras 45 e 46 ilustram as medidas de pH realizadas na empresa Olivério Ribeiro Ltda. (no momento da coleta) e no LAPROM (1 a 2 dias após a amostragem).



**Figura 45 - Variação do pH das amostras PANTANO GRANDE A**



**Figura 46 - Variação do pH das amostras PANTANO GRANDE P**

Nas figuras 45 e 46 verifica-se, respectivamente, o decréscimo e o aumento dos valores de pH das nove polpas de caulim amostradas na etapa de alvejamento. O pH médio da amostra PANTANO GRANDE A é de 4,7; por outro lado, o pH médio da amostra PANTANO GRANDE P é de 3,1.

A hipótese de que a diferença nos valores de pH das polpas fosse causada por um erro de medição causado por metodologias e/ou devido aos equipamentos utilizados nos dois laboratórios de análise não foi confirmada. No caso dos caulins alvejados, por exemplo, as alterações de pH estão relacionadas principalmente com as reações químicas devido a

adição de reagentes não terem se completado em um curto período. A seguir estão detalhados os experimentos realizados para se quantificar a influência do pH na alvura úmida e seca do caulim.

O pH da polpa de caulim foi alterado com uma solução de ácido sulfúrico a 1,5% e com uma amostra de carbonato de cálcio seco constituído por 95% de carbonatos totais. A quantidade de reagentes utilizados para alterar o pH das amostras da alimentação e do produto dos tanques de alvejamento foi de 1,5 mL de ácido sulfúrico e 2,5 g de carbonato de cálcio. A tabela 47 ilustra os pHs original e modificado das amostras PANTANO GRANDE representando a alimentação e o produto da etapa de alvejamento.

**Tabela 47 - Variação dos valores de pH das polpas com a adição de reagentes**

	pH original	pH modificado	
Alimentação 1	5,1	4,8	
Alimentação 2	5,1	6,7	
Produto 1	3,4	3,9	
Produto 2	3,4	3,1	4,9

Observa-se na tabela anterior que para a amostra Produto 2 foram realizadas duas alterações sucessivas de pH, ao contrário das amostras anteriores onde somente uma alteração foi realizada. Portanto para a amostra alimentação foram testados os pHs 4,8, 5,1 e 6,7; e para a amostra produto foram testados os pHs 3,1, 3,4, 3,9 e 4,9.

As tabelas 48 e 49 apresentam os resultados colorimétricos obtidos com as amostras de caulim ilustradas na tabela 47, considerando que as polpas foram tornadas mais ácidas e mais básicas em relação ao pH original.

**Tabela 48 - Variação dos parâmetros colorimétricos com a alteração do pH da polpa de caulim alimentação**

PANTANO GRANDE A

	L*	a*	b*	DE*ab	ISO 2470 Br	YI E313-00
Alimentação 1	69,1	7,3	17,1		27,4	46,6
Alimentação 1 (+ ácido)	69,1	7,3	17,1	0,0	27,4	46,5
Alimentação 2	69,0	7,4	17,2		27,2	46,8
Alimentação 2 (+ básico)	69,0	7,3	17,2	0,1	27,3	46,8

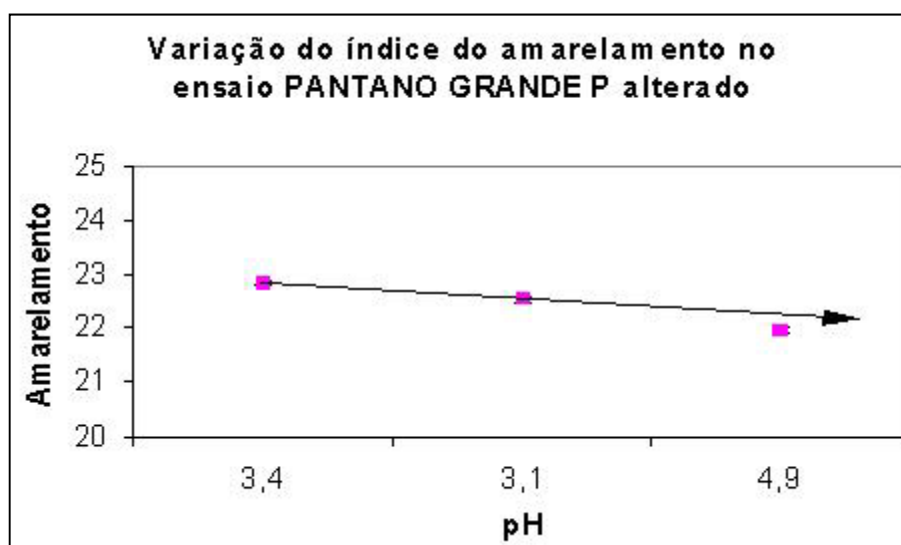
De acordo com os pequenos valores de  $\Delta E^*ab$  ilustrados na tabela 48 verifica-se que, para o intervalo testado, a alteração do pH não influencia na cor do caulim alimentação.

**Tabela 49 - Variação dos parâmetros colorimétricos com a alteração do pH da polpa de caulim produto**

PANTANO GRANDE P						
	L*	a*	b*	DE*ab	ISO 2470 Br	YI E313-00
Produto 1	78,2	-1,3	9,6		44,9	19,7
Produto 1 (+ básico)	78,0	-1,4	9,4	0,3	44,9	19,3
Produto 2	77,8	-1,1	11,0		43,1	22,9
Produto 2 (+ ácido)	77,6	-1,2	10,9	0,2	43,0	22,5
Produto 2 (+ básico)	77,5	-1,2	10,6	0,5	43,0	22,0

Pode-se notar que os valores de  $\Delta E^*ab$  ilustrados na tabela 49, da ordem de 0,3, são maiores que os apresentados na tabela 48. A variação do índice de amarelamento também indica uma maior influência do pH para os caulins alvejados.

As maiores diferenças nos valores colorimétricos para a amostra PANTANO GRANDE P foram observadas quando o pH da polpa alvejada é alterado para uma condição mais básica (3,4 para 4,9). A figura 47 ilustra o efeito do pH no índice de amarelamento da amostra Produto 2.



**Figura 47 - Variação do amarelamento da amostra PANTANO GRANDE P com pH alterado**

Na figura 47 pode-se verificar que tanto a alteração do pH para 3,1 quanto para 4,9 resultam em um decréscimo no índice de amarelamento da polpa. Apesar dos valores de  $\Delta E^*ab$  entre as amostras com o pH original e o alterado estarem próximos ao erro de reprodutibilidade dos ensaios, para o caulim alvejado, esta variável influencia nos valores colorimétricos determinados através do sistema Colorcell.

As tabelas 50 e 51 apresentam os resultados dos ensaios com pH alterado determinados pelo método tradicional.

**Tabela 50 - Influência do pH na caracterização colorimétrica PANTANO GRANDE A - método tradicional**

PANTANO GRANDE A						
	L*	a*	b*	DE*ab	ISO 2470 Br	YI E313-00
Alimentação 1	91,1	3,3	9,0		68,1	20,1
Alimentação 1 (+ ácido)	91,3	3,2	8,9	0,2	68,6	19,8
Alimentação 2	91,1	3,3	9,2		67,9	20,4
Alimentação 2 (+ básico)	90,9	3,3	9,2	0,2	67,5	20,5

Na tabela 50 e 51 pode-se verificar a pouca variação dos parâmetros colorimétricos da amostra de caulim alimentação, a exemplo do valor de a\* que varia de 3,3 para 3,2 pontos. Através dos valores de  $\Delta E^*ab$  iguais a 0,2 apresentados na mesma tabela verifica-se a mínima influência do pH na determinação da cor de uma polpa.

**Tabela 51 - Influência do pH na caracterização colorimétrica PANTANO GRANDE P - método tradicional**

PANTANO GRANDE P						
	L*	a*	b*	DE*ab	ISO 2470 Br	YI E313-00
Produto 1	95,82	-0,61	5,33		82,7	9,6
Produto 1 (+ básico)	95,70	-0,67	5,37	0,14	82,3	9,7
Produto 2	95,60	-0,56	5,94		81,4	10,8
Produto 2 (+ básico)	95,41	-0,65	6,06	0,24	80,8	11,0

Da mesma forma que os resultados colorimétricos da polpa alimentação, a alteração do pH da polpa alvejada resulta em uma pequena diferença da cor determinada através do método tradicional. Para a amostra produto 2, o índice de alvura foi reduzido em aproximadamente 0,5% e o índice de amarelamento sofreu um acréscimo de 0,2 pontos.

Conclui-se que o pH, dentro das variações impostas, influencia na determinação dos parâmetros colorimétricos da amostra de caulim PANTANO GRANDE. Considerando os valores de  $\Delta E^*ab$  inferiores a 0,5 pontos, determinados através dos dois métodos de caracterização estudados, a diferença de cor causada pelas condições de pH é pequena.

## ***5.2 - Utilização do sistema Colorcell no controle da etapa de alveamento***

Para as empresas que realizam o alveamento do caulim, sem dúvida, esta etapa do processo é a mais onerosa e crítica para a qualidade do produto final. Atualmente a caracterização colorimétrica e conseqüentemente o controle da etapa de alveamento dos caulins são realizados através de pastilhas confeccionadas a partir de amostras secas deste minério. Esta forma de análise, além de estar sujeita a erros de amostragem, preparação e medição da amostra, demanda bastante tempo, não sendo, portanto, adequada quando se deseja uma resposta em tempo real.

### ***5.2.1 - Estudo de caso***

A seguir encontram-se considerações importantes quanto ao processamento do caulim ROM (Run Of Mine) na empresa Olivério para elucidação da etapa de alveamento em todo o processamento deste minério (ver figura 48). Inicialmente, os distintos tipos de caulins provenientes da mina chegam em um pátio e são separados de acordo com a sua qualidade em: rosa claro, rosa escura e branco. O objetivo desta triagem é maximizar o aproveitamento da jazida e gerar um produto especificado pela empresa.

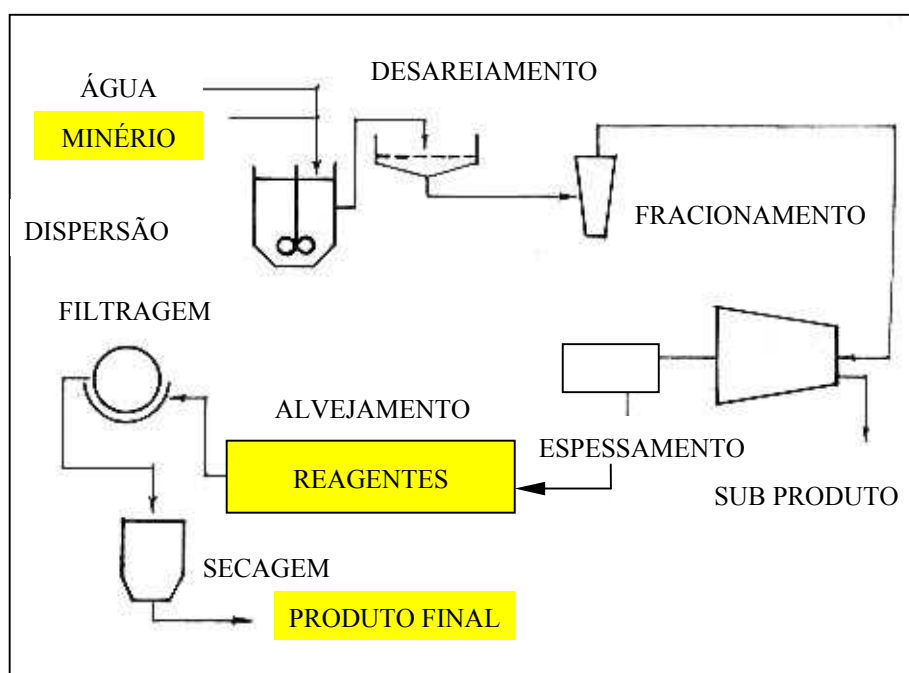
A qualidade do minério alimentado na planta de beneficiamento é determinada pela proporção de mistura dos três tipos de caulim. Atualmente a empresa tem utilizado quantidades iguais de ROM, ou seja, 1/3 para cada tipo de caulim. A primeira etapa do processamento é a dispersão do minério, concomitantemente com a adição de água. A polpa é então direcionada a etapa de desareamento/fracionamento por meio de calhas.

A etapa de desareamento/fracionamento na empresa é realizada através de baterias de ciclones e também por uma centrífuga sendo que a polpa nesta etapa possui aproximadamente 10% de sólidos. O rejeito da etapa anterior (fração compreendida entre 20 e 44  $\mu\text{m}$ ) é comercializado como um subproduto para a indústria da borracha. A fração arenosa (> 44  $\mu\text{m}$ ) retorna para a cava da mina. O produto da etapa desareamento/fracionamento



contendo o material mais fino ( $< 20 \mu\text{m}$ ) é espessado para 27% de sólidos. A polpa espessada segue para a etapa de alveamento.

O alveamento é realizado através de uma lixiviação redutora da polpa, com o objetivo de eliminar as impurezas na forma de óxidos de ferro prejudiciais à alvura do caulim. O alveamento é realizado em tanques com capacidade de  $23,4 \text{ m}^3$  de polpa. A etapa seguinte compreende a filtração do caulim alveado, cuja função é eliminar o ferro solúvel em água e reduzir a umidade do produto. Normalmente o produto desta etapa possui a forma de uma torta. A última etapa do processamento compreende a secagem do caulim. Porém, antes da torta de caulim de ser alimentado no secador é extrudado em frações de aproximadamente 1 cm para facilitar o processo de secagem. Na figura 48 está representado o fluxograma do processamento de caulim da empresa Olivério Ribeiro Ltda.



**Figura 48 - Fluxograma generalizado do processamento do caulim**

Conforme já destacado, o alveamento do caulim além de determinar a qualidade, também influencia diretamente no custo de processamento do produto. Considerando que ambos os fatores, qualidade e preço, são essenciais para sua permanência no mercado, é de extrema importância o controle da etapa de alveamento do caulim.

Os resultados a seguir ilustram a utilização do sistema Colorcell para o controle em tempo real do branqueamento de caulim. Com este objetivo foram realizados ensaios preliminares e um plano de experimentos com os reagentes utilizados pela empresa.

### 5.2.2 - Ensaios preliminares de alveijamento

Foram realizados três ensaios preliminares de alveijamento com uma amostra representando a polpa de caulim da alimentação da etapa de alveijamento da empresa Olivério (PANTANO GRANDE A). Nestes ensaios adotou-se a mesma dosagem de hidrossulfito utilizada na empresa no dia amostrado (2 Kg/ton); porém aumentou-se a dosagem de ácido utilizada nos ensaios (mantendo sempre a relação entre o ácido fosfórico/ ácido sulfúrico igual a 2,5).

O produto da planta industrial apresentou um pH final de 3,2, e os valores de pH final dos ensaios de alveijamento das amostras denominadas de LAPROM 1, LAPROM 2 e LAPROM 3 foram respectivamente 3,7; 3,3 e 3,2. As tabelas 52 e 53 e as figuras 49 e 50 apresentam os resultados colorimétricos do alveijamento industrial e dos experimentos realizados em laboratório para a amostra de caulim PANTANO GRANDE. Na tabela 54 está ilustrada a comparação do índice de alvura para os produtos caracterizados.

**Tabela 52 - Diferenças de cor entre o alveijamento industrial e os ensaios preliminares em laboratório - método tradicional**

PANTANO GRANDE P

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
INDUSTRIAL	96,19	-0,69	4,22				
LAPROM 1	95,44	-0,02	6,14	0,74	-0,66	-1,93	2,17
LAPROM 2	95,01	0,54	6,54	1,17	-1,23	-2,32	2,87
LAPROM 3	94,01	1,50	7,19	2,18	-2,19	-2,97	4,29

O caulim alvejado na indústria possui o menor parâmetro colorimétrico a\* das amostras avaliadas, da ordem de -0,7 pontos. Este resultado determinado através do método tradicional revela uma tonalidade mais vermelha para as amostras LAPROM.

**Tabela 53 - Diferenças de cor entre o alveijamento industrial e os ensaios preliminares em laboratório - sistema Colorcell**

PANTANO GRANDE P

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
INDUSTRIAL	78,90	-1,64	8,28				
LAPROM 1	76,29	-0,50	11,08	2,62	-1,14	-2,80	3,99
LAPROM 2	75,83	1,06	12,52	3,08	-2,71	-4,24	5,89
LAPROM 3	74,00	3,38	14,27	4,91	-5,02	-6,00	9,23

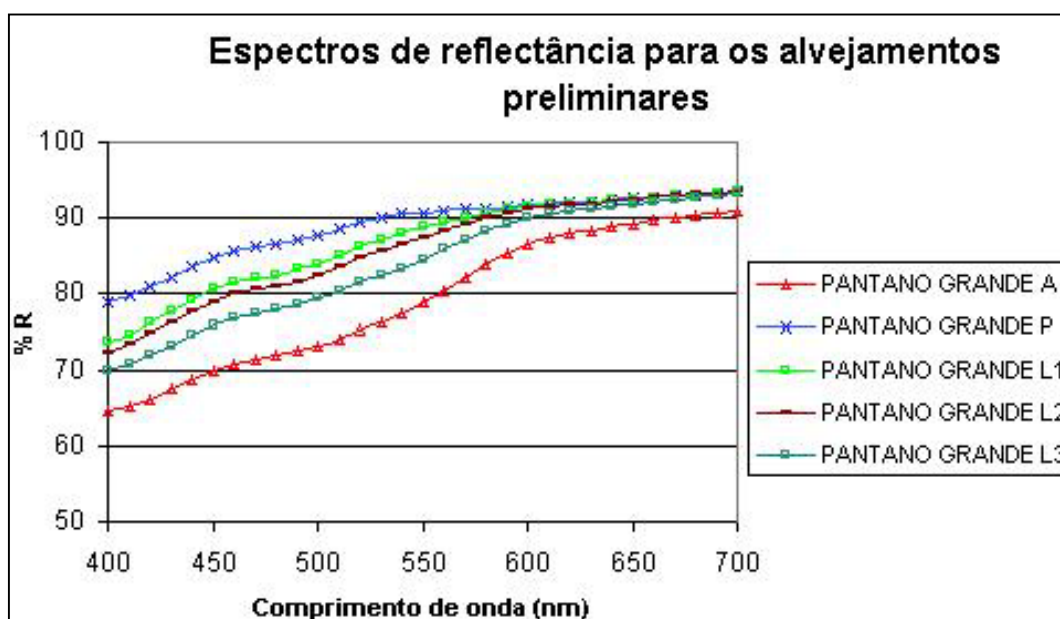
Da mesma forma, os parâmetros colorimétricos a\* apresentados na tabela 53 confirmam os resultados obtidos através do método tradicional. Este fato indica que o

alveijamento realizado em laboratório resulta em produtos com uma qualidade inferior aos produtos obtidos em escala industrial.

**Tabela 54 - Comparação dos índices de alvura dos alveijamentos preliminares com o alveijamento industrial**

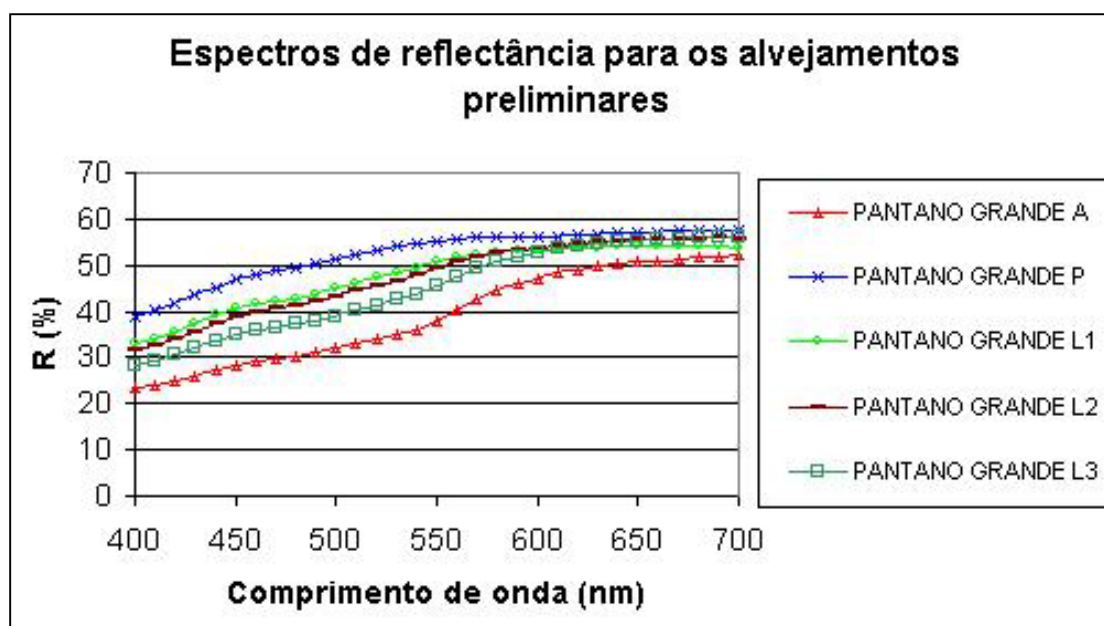
			Diferença		Eficiência		Fator	
	ÚMIDO	SECO	ÚMIDO	SECO	ÚMIDO	SECO	ÚMIDO	SECO
INDUSTRIAL	47,2	85,0						
LAPROM 1	40,9	80,7	-6,4	-4,2	86%	95%	1,16	1,05
LAPROM 2	39,1	79,3	-8,2	-5,7	83%	93%	1,21	1,07
LAPROM 3	35,2	76,2	-12,0	-8,7	75%	90%	1,34	1,11

Nas figuras 49 e 50 estão plotados os valores de reflectância em função do comprimento de onda da luz das amostras de caulim amostradas na etapa de alveijamento industrial. Também se encontram as curvas espectrais para as amostras PANTANO GRANDE L1 a L3 que representam os alveijamentos realizados no tanque do sistema Colorcell.



**Figura 49 - Espectros de reflectância do alveijamento industrial e dos ensaios preliminares em laboratório - método tradicional**

Os resultados obtidos com os dois métodos de caracterização colorimétrica revelam que a amostra PANTANO GRANDE A apresenta os menores valores de reflectância e a amostra PANTANO GRANDE P os maiores valores.



**Figura 50 - Espectros de reflectância do alveamento industrial e dos ensaios preliminares em laboratório - sistema Colorcell**

Os índices de alvura obtidos com os ensaios preliminares de alveamento (LAPROM 1 a 3), revelam a importância do pH da polpa na etapa de alveamento. Obteve-se um produto de melhor qualidade com o alveamento realizado em um pH maior (pH = 3,7).

Utilizando-se o equipamento Colorcell a diferença de cor ( $\Delta E$ ) obtida entre o alveamento industrial e o de laboratório (LAPROM 3) é de aproximadamente 4,3. De acordo com a tabela 6 esta diferença de cor é facilmente distinguível e representa uma diferença na alvura seca de 8,7 pontos (ver tabela 54).

A eficiência do alveamento LAPROM 3 em relação ao INDUSTRIAL, para a alvura seca, é de aproximadamente 90%; em termos de alvura úmida a eficiência do alveamento LAPROM 3 em relação ao INDUSTRIAL é de 75%.

Existem vários fatores relacionados com a diferença dos produtos obtidos na indústria e em laboratório. Além do fator de escala relacionado aos ensaios, provavelmente as justificativas para tal discrepância estejam associadas aos reagentes e às reações paralelas à lixiviação do ferro. Entre estas se pode citar:

- A diluição dos ácidos utilizados e a oxidação do hidrossulfito.
- A agitação e homogeneização da polpa nos tanques de alveamento
- A recirculação da polpa no sistema Colorcell

LUZ e CHAVES (2000) ressaltam o cuidado que se deve ter com a decomposição do hidrossulfito, encontrado comercialmente sob a forma de pó cristalizado 90%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , em tiosulfato e bissulfito (equação 5). Para evitar-se este efeito indesejável é recomendável mantê-lo abaixo de  $10^\circ\text{C}$ .



Também se encontram dados na literatura que vinculam a perda do reagente hidrossulfito com a reação de oxidação para sulfito e sulfato na presença de oxigênio. Este efeito é atenuado na etapa de alvejamento utilizando baixas velocidades de agitação (<100 rpm) para que não entre ar para a suspensão.

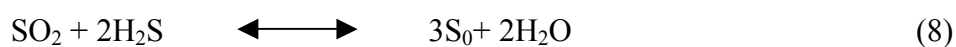
A quantificação destas influências na qualidade dos produtos alvejados em laboratório não foi objeto desta dissertação.

### 5.2.3 - Modelamento da etapa de alvejamento

Este capítulo descreve os experimentos realizados para a determinação da influência dos reagentes e a aplicação de um modelo cinético para a etapa de alvejamento do caulim.

STOCH et al. (1979), citados por LUZ E CHAVES (2000), constataram que um tempo de lixiviação superior a 15 minutos não aumenta a quantidade de ferro dissolvido. Neste mesmo trabalho afirmam que o pH e a temperatura afetam significativamente a remoção de ferro citando que em pH 2 e temperatura de 20°C atingiram os mesmos níveis que em pH 5 e temperatura de 100°C.

Segundo STOCH et al. a redução do  $\text{Fe}^{+3}$  aumenta com a diminuição do pH. Porém a estabilidade do ditionito diminui na presença de uma maior quantidade de íons de hidrogênio ocorrendo uma formação indesejável de outros produtos e reações, como por exemplo, o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) (equação 6), o sulfeto de hidrogênio (equação 7) e conseqüentemente, precipitação do enxofre elementar (equação 8):



Para a reprodução da etapa de alvejamento industrial em laboratório foram adicionados quatro defletores no tanque do sistema Colorcell. Também foi utilizada a mesma velocidade de agitação empregada industrialmente (aproximadamente 80 rpm). Os reagentes foram diluídos na mesma concentração utilizada no laboratório da empresa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 3% e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 14%).

Todas as medidas de alvura a úmido, determinadas em tempo real com o sistema Colorcell, foram realizadas 30 segundos após a recirculação da polpa pelo sistema. A recirculação da polpa foi acionada apenas no momento de realização da medida.

### 5.2.3.1 - Projeto de experimentos

Projetos fatoriais são experimentos que envolvem dois ou mais fatores. Um projeto fatorial completo é aquele onde são estudadas todas as combinações entre os fatores e os níveis investigados. Projetos fatoriais permitem identificar o efeito principal e todas as interações entre os fatores.

Um projeto  $2^k$  é um experimento fatorial com k fatores, sendo que cada um deles é testado em apenas dois níveis. Os projetos  $2^k$  são particularmente úteis em estágios iniciais de programas experimentais quando existem muitos fatores a serem investigados. Como os fatores são estudados a dois níveis, deve-se assumir que a resposta é aproximadamente linear na amplitude dos níveis dos fatores escolhidos.

O plano de experimentos utilizado consiste em um projeto fatorial completo com 3 variáveis em 2 níveis (alto e baixo), a repetição do centróide (nível médio) foi realizada 3 vezes. Desta forma o número de experimentos realizados, determinado pela fórmula  $2^k + 3$ , é igual a 11.

As variáveis estudadas consistem nos 3 reagentes (ácido sulfúrico e ácido fosfórico e hidrossulfito de sódio) utilizados pela empresa na etapa de branqueamento do caulim. Sendo que os níveis são determinados pela concentração dos referidos reagentes. As tabelas 55 e 56 apresentam, respectivamente, os níveis definidos para o projeto de experimentos e a sequência aleatória em que os experimentos foram realizados.

**Tabela 55 - Níveis do plano de experimentos**

Reagente	Nível (Kg/ton)		
	Baixo	Médio	Alto
Ácido Sulfúrico	0,5	1,85	3,2
Ácido Fosfórico	0	6	12
Hidrossulfito de sódio	2,8	3,9	5

A menor dosagem utilizada nos experimentos foi de 0,5 Kg/ton de ácido sulfúrico, 0 Kg/ton de ácido fosfórico e 2,8 Kg/ton de hidrossulfito de sódio (ver tabela 55). A maior dosagem para estes mesmos reagentes foi de 3,2, 12 e 5 Kg/ton.

**Tabela 56 - Ensaios de alveamento**

EXPERIMENTO	Reagentes		
	H2SO4 (Kg/t)	H3PO4 (Kg/t)	HIDRO (Kg/t)
1	3,20	0,00	2,80
2	3,20	12,00	5,00
3	1,85	6,00	3,90
4	3,20	12,00	2,80
5	0,50	0,00	2,80
6	1,85	6,00	3,90
7	0,50	0,00	5,00
8	0,50	12,00	2,80
9	3,20	0,00	5,00
10	1,85	6,00	3,90
11	0,50	12,00	5,00

Nos ensaios 3, 6 e 10, ilustrados na tabela 56, foram utilizadas as dosagens médias de reagentes definidas para o plano de experimentos.

### 5.2.3.2 - Avaliação da cinética de alveamento

Para se avaliar a reação de alveamento ao longo do tempo ajustou-se uma equação para os valores de alvura e amarelamento da polpa. O modelo ajustado constitui-se por dois parâmetros aplicados na equação (9) que estão relacionados com o ganho máximo do índice colorimétrico e com a velocidade da reação de lixiviação.

$$Y = y_0 + a(1 - e^{-bt}) \quad (9)$$

Onde:

Y = valor do índice colorimétrico ajustado

y<sub>0</sub> = valor inicial do índice colorimétrico

a = ganho máximo obtido para o índice colorimétrico

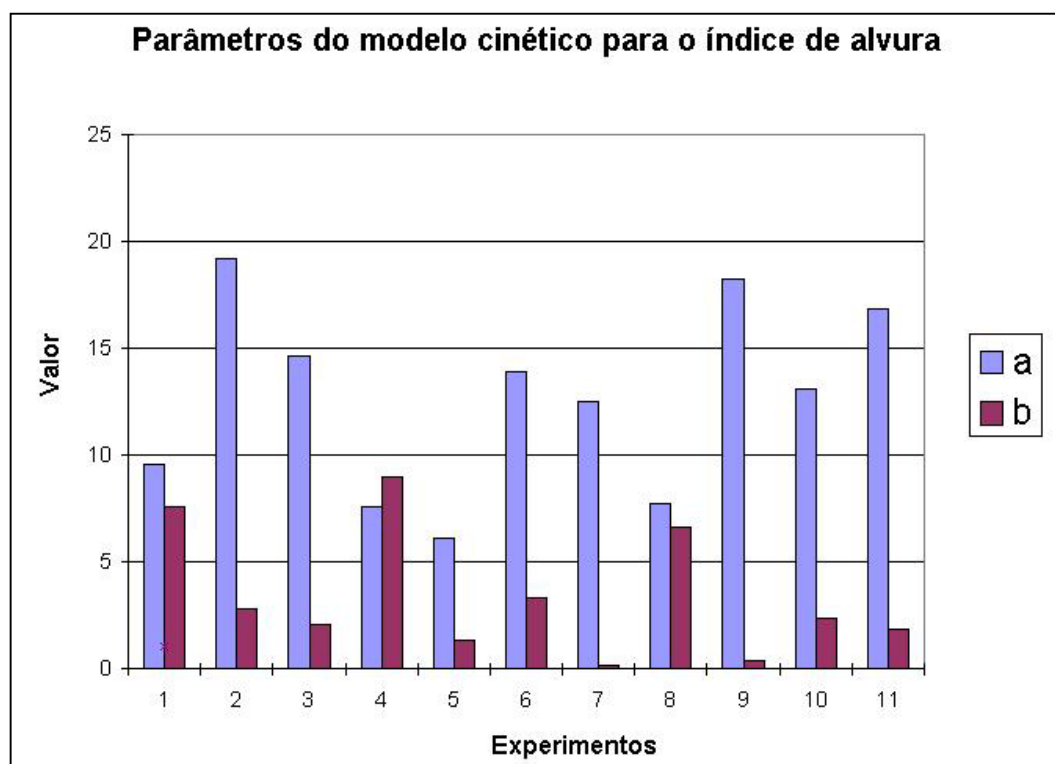
b = velocidade de reação

t = tempo (minutos)



No caso do índice de amarelamento do caulim, o parâmetro “a” possui um valor negativo, pois ocorre uma redução deste índice colorimétrico após a etapa de alveamento. Neste trabalho será apresentado o módulo do valor “a”.

A figura 51 ilustra os parâmetros do modelo cinético determinados para o índice de alvura e a figura 52 para o índice de amarelamento da polpa.

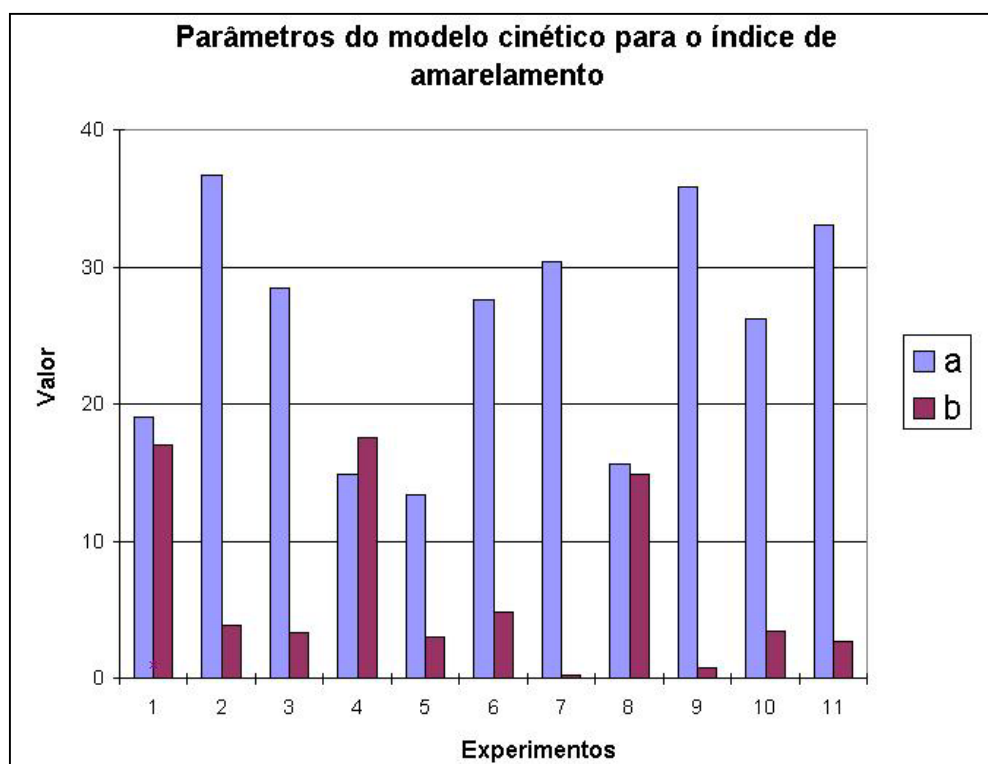


**Figura 51 - Parâmetros do modelo cinético ajustado para a alvura**

Pode-se constatar na figura 51 que os experimentos 2, 9 e 11 obtiveram os maiores ganhos de alvura, superiores a 15 pontos. Na mesma figura verifica-se que os experimentos 1, 4 e 8 obtiveram as maiores velocidades de reação.

A tabela 57 apresenta os parâmetros do modelo ajustado para a etapa de alveamento do caulim, assim como o erro do modelo. O pH inicial das polpas alvejadas, também representado nesta tabela, foi determinado imediatamente após a adição dos três reagentes; o pH final foi determinado após uma hora de reação.

O erro do modelo é calculado pela soma do quadrado dos desvios entre o valor medido e o predito.



**Figura 52 - Parâmetros do modelo cinético ajustado para o amarelamento**

Da mesma forma que na figura 51, os experimentos 1, 4 e 8 ilustrados na figura 52 obtiveram as maiores velocidades de reação. Porém neste caso, os experimentos 2, 7, 9 e 11 apresentaram as maiores reduções no índice de amarelamento, superiores a 30 pontos.

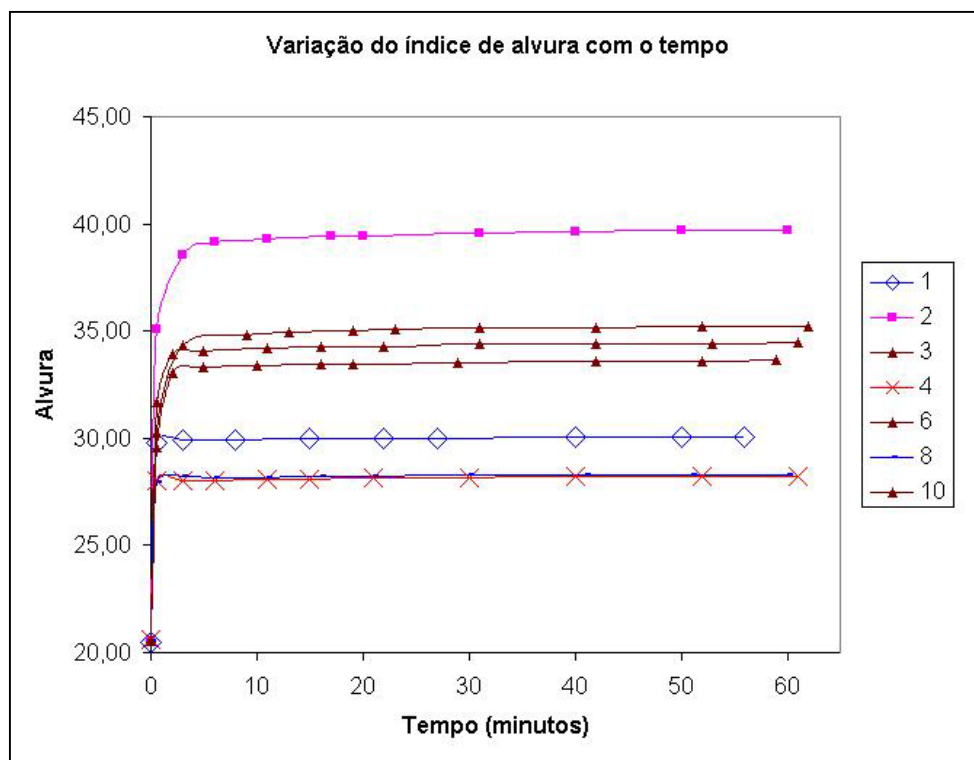
**Tabela 57 - Parâmetros do modelo cinético ajustado**

Experimento	pH		Alvura				Amarelamento			
	inicial	final	a	b	c	Erro	a	b	c	Erro
1	3,1	3,6	9,6	7,6	20,5	0,0	19,0	17,0	60,9	4,4
2	2,5	2,9	19,2	2,8	20,5	1,9	36,7	3,8	60,7	2,1
3	3,2	3,5	14,6	2,1	20,7	1,2	28,4	3,3	60,4	2,4
4	2,3	2,6	7,6	9,0	20,6	0,1	14,8	17,5	60,5	2,9
5	5,3	5,6	6,1	1,3	20,6	0,7	13,4	3,0	60,5	37,3
6	3,2	3,5	13,9	3,3	20,6	0,6	27,6	4,8	60,7	1,9
7	5,4	6,1	12,5	0,1	20,6	6,1	30,4	0,2	61,2	48,4
8	2,7	3,1	7,8	6,6	20,5	0,1	15,6	14,8	60,7	3,4
9	4,0	4,3	18,2	0,4	20,6	6,4	35,9	0,7	60,8	6,9
10	3,1	3,4	13,1	2,4	20,6	0,4	26,2	3,4	60,7	1,3
11	3,1	3,4	16,8	1,9	20,7	3,5	33,1	2,6	60,5	3,3

Nos ensaios com as dosagens baixas de ácido fosfórico e sulfúrico (experimentos 5 e 7) obteve-se um erro maior no ajuste do modelo cinético para o índice de

amarelamento da polpa. No experimento 2 (pH inicial igual a 2,5) obteve-se o maior ganho de alvura (19,2 pontos) e também a maior redução no índice de amarelamento (36,7 pontos).

Para uma melhor visualização das cinéticas de alveamento, os experimentos foram divididos em dois grupos. O critério de classificação utilizado foi a velocidade de reação. As figuras 53 a 56 ilustram a variação dos índices colorimétricos das polpas para os experimentos com alta e baixa velocidade de reação.

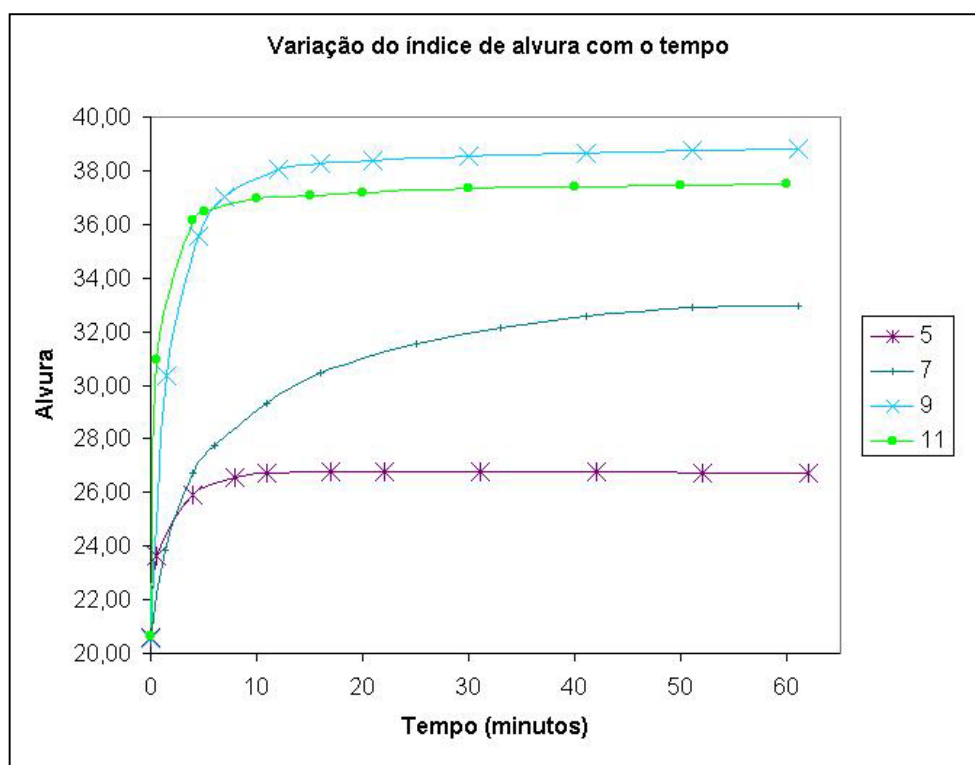


**Figura 53 - Variação da alvura para os experimentos com alta velocidade de reação**

As curvas representadas na figura 53 ilustram o rápido ganho de alvura obtido nos experimentos 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 10. O tempo máximo de reação para estes testes foi de aproximadamente 5 minutos.

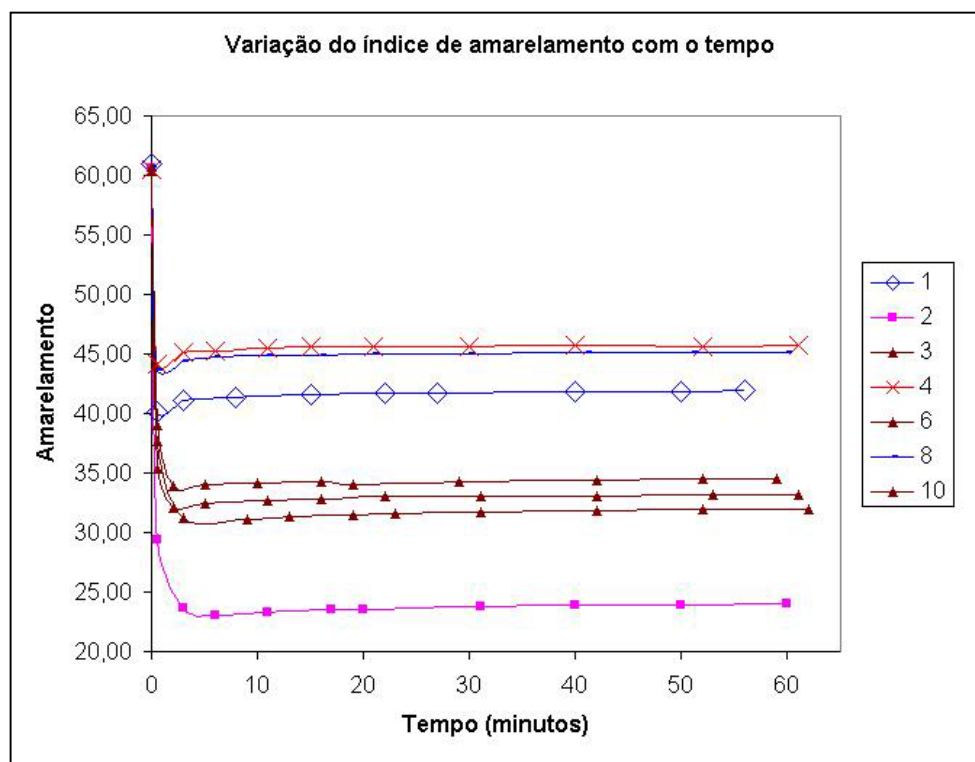
Ao contrário da figura anterior, as curvas ilustradas na figura 54 ilustram os ensaios 5, 7, 9 e 11 onde o tempo mínimo para que seja obtido o máximo ganho de alvura foi de 10 minutos.

O experimento 7, apesar de ter sido realizado com a mesma dosagem de ácidos do experimento 5, apresentou um progressivo aumento do índice de alvura devido a alta dosagem de hidrossulfito utilizada. Este fato ressalta a importância deste agente redutor na obtenção de produtos de alta qualidade (ver figura 54).

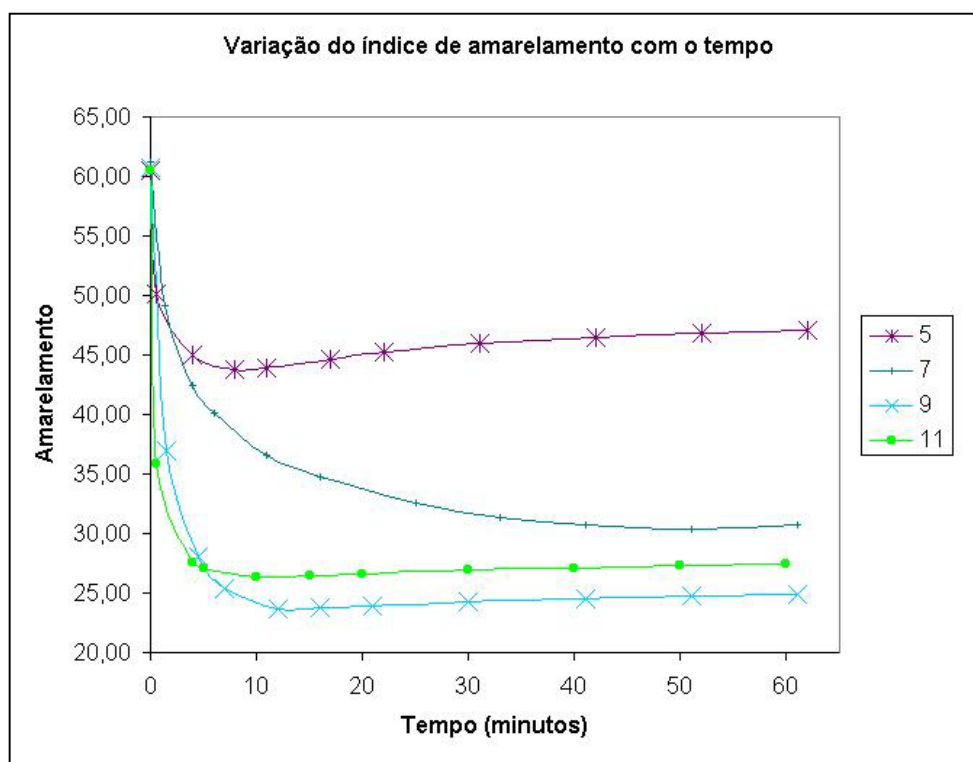


**Figura 54 - Variação da alvura para os experimentos com baixa velocidade de reação**

Nas curvas ilustradas na figura 55 observa-se que o índice colorimétrico de amarelamento da polpa mantém-se aproximadamente constante ao longo do tempo.



**Figura 55 - Variação do amarelamento para os experimentos com alta velocidade de reação**



**Figura 56 - Variação do amarelamento para os experimentos com baixa velocidade de reação**

Nas curvas ilustradas na figura 56 apesar do decréscimo no índice de amarelamento da polpa - inicialmente com um valor de 60 pontos - observa-se um acréscimo deste valor após aproximadamente 10 minutos. No caso do experimento 7 a redução do amarelamento foi mais lenta do que nos outros ensaios.

Provavelmente a tendência ao amarelamento das polpas seja devido a reoxidação do ferro na etapa de alveamento. Após a secagem das amostras do experimentos 5, 7 e 9, em que não houve a adição de ácido fosfórico, também se observou um forte amarelamento superficial das amostras.

Segundo LUZ e CHAVES (2000) estudos têm sido direcionados com o objetivo de se compreender a relação da alvura do caulim com a forma como se encontra a impureza colorida nos caulins. SILVA (2000) caracterizando caulins de Pantano Grande não observou a ocorrência da inflexão característica da substituição do ferro na estrutura tetraédrica da caulinita.

LARROYD (1996) realizando testes de alveamento com caulins da região de Pantano Grande determinou que a porcentagem de ferro dos produtos alvejados pode ser considerada como componente estrutural, não afetando a sua alvura. Deve-se considerar,

porém, que significativos teores de ferro total nos produtos alvejados podem ocorrer devido a ineficiência das etapas de processamento, principalmente no branqueamento e na filtragem da polpa de caulim.

O efeito da reoxidação do ferro nos parâmetros colorimétricos das amostras secas foi avaliado dividindo-se a amostra do experimento 9 em duas partes iguais. Em uma das partes realizou-se uma raspagem com uma espátula do material amarelado superficial antes da pulverização da amostra. A diferença de cor resultante da comparação entre a amostra original e raspada foi quantificada em termos de  $\Delta E$  e está ilustrada na tabela 58.

**Tabela 58 - Efeito da reoxidação do ferro na alvura seca**

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
Original	94,3	-0,4	7,4				
Raspada	94,7	-0,6	6,6	-0,4	0,2	0,8	0,9

Os resultados expressos na tabela 58 revelam que após a raspagem de uma camada de caulim superficial obteve-se um ganho de 1,9 pontos de alvura, e com relação ao índice de amarelamento obteve-se uma redução de 1,6 pontos. Pode-se afirmar que a reoxidação do ferro livre é prejudicial à qualidade do produto final de caulim.

### 5.2.3.3 - *Influência dos reagentes na etapa de alveijamento*

A influência dos reagentes utilizados na etapa de alveijamento foi determinada a partir dos índices colorimétricos das polpas alvejadas. Os índices de alvura e amarelamento avaliados foram determinados após uma hora de reação para os 11 experimentos descritos na tabela 56.

A análise dos parâmetros mais significativos da etapa de alveijamento foi realizada com o auxílio do software The Unscrambler, cujos direitos autorais pertencem a empresa CAMO ASA, através do valor p. Quanto menor o valor p para um dado fator, menor é a probabilidade de que o efeito observado seja ocasionado aleatoriamente ( $0 < \text{valor p} < 1$ ). A tabela 59 apresenta os fatores mais significativos para o índice de alvura.

**Tabela 59 - Parâmetros significativos na etapa de alveamento para o índice de alvura**

Fator	Efeito *		
	Ganho	Velocidade de reação	pH final
SULFÚRICO	0,048	0,051	0,008
FOSFÓRICO	0,329	0,034	0,001
HIDROSSULFITO	0,000	0,002	0,229

\* unidade: valor p

Observa-se para os fatores e efeitos analisados que apenas o ácido fosfórico e o hidrossulfito apresentam, respectivamente, um alto valor p para o ganho de alvura e o pH final.

Utilizando a ferramenta de análise dos componentes principais, inclusa no software Unscrambler, é possível observar uma relação entre a alvura, o pH e a velocidade de reação dos experimentos realizados. Nos gráficos ilustrados no anexo 7 e também na tabela 57 verifica-se que alvuras maiores são obtidas em pHs menores. Também é possível identificar que o aumento da dosagem de hidrossulfito aumenta a alvura e conseqüentemente reduz o amarelamento do produto.

As maiores velocidades de reação foram obtidas com dosagens elevadas de ácido fosfórico e sulfúrico e baixas dosagens de hidrossulfito. O tempo de residência necessário para obter-se o ganho máximo de alvura nos ensaios de alveamento realizados em laboratório variou de 2 a 60 minutos de acordo com o pH utilizado. Salienta-se que o experimento 7, onde o pH final foi 6,1 e o tempo de residência foi alto, ainda apresentava um acréscimo índice de alvura, embora muito pequeno em relação ao ganho obtido. Através dos ensaios realizados não foi possível afirmar que as reações mais lentas podem resultar em alvuras maiores.

De acordo com os resultados, a adição do ácido fosfórico posterior a adição de 1,85 Kg/ton de ácido sulfúrico não apresentou um aumento significativo no índice de alvura determinado através do sistema Colorcell.

### 5.2.4 - Quantificação do erro experimental dos ensaios de alveijamento

O erro experimental dos ensaios de alveijamento foi determinado a partir dos três experimentos idênticos realizados com as dosagens médias de reagentes e com as mesmas condições operacionais (Experimentos 3, 6 e 10). Nas tabelas 60 e 61 estão apresentados os resultados da caracterização colorimétrica dos produtos destes testes determinados tanto através do método tradicional quanto através do sistema Colorcell.

**Tabela 60 - Quantificação do erro experimental dos ensaios de alveijamento - método tradicional**

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
Exp3	93,92	0,04	7,69				
Exp6	94,02	0,05	7,89	-0,10	-0,01	-0,20	0,22
Exp10	93,62	0,22	8,36	0,30	-0,18	-0,67	0,75

**Tabela 61 - Quantificação do erro experimental dos ensaios de alveijamento - sistema Colorcell**

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
Exp3	73,96	0,48	14,30				
Exp6	73,55	0,75	14,66	0,41	-0,27	-0,36	0,61
Exp10	73,18	1,07	15,15	0,78	-0,59	-0,85	1,30

Os parâmetros colorimétricos ilustrados nas tabelas 60 e 61 revelam que o experimento 10 apresentou o menor valor de L\* e os maiores valores de a\* e b\*. De acordo com a tabela 6 tanto o sistema Colorcell quanto o método tradicional apresentaram uma pequena diferença de cor ( $\Delta E$ ) entre os ensaios. A tabela 62 apresenta o resumo estatístico dos índices colorimétricos dos produtos destes experimentos.

**Tabela 62 - Resumo estatístico do erro experimental dos ensaios de alveijamento avaliado através dos dois métodos de caracterização colorimétrica**

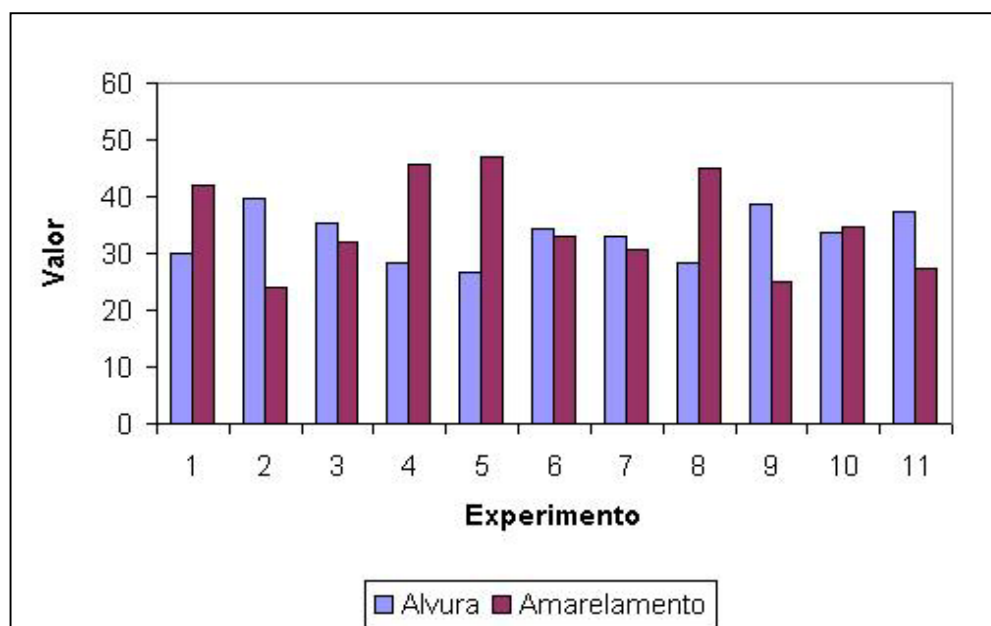
	Método tradicional		Sistema Collorcell	
	ISO 2470 Br	YI E313-00	ISO 2470 Br	YI E313-00
C.V	1,1%	4,8%	2,3%	3,8%
Média	75,0	15,3	34,4	33,2
Erro padrão	0,5	0,4	0,5	0,7
Mediana	75,5	15,0	34,5	33,1
Desvio padrão	0,8	0,7	0,8	1,3
I.C. (95,0%)	2,0	1,8	2,0	3,1



Através dos resultados expressos na tabela 62 pode-se perceber que tanto método tradicional quanto o sistema Colorcell possuem um desvio padrão de 0,8 pontos para o índice de alvura, porém em termos de coeficiente de variação, estes valores representam uma pequena vantagem para o método tradicional. Com relação ao índice de amarelamento, o sistema Colorcell apresentou um coeficiente de variação menor do que o método tradicional.

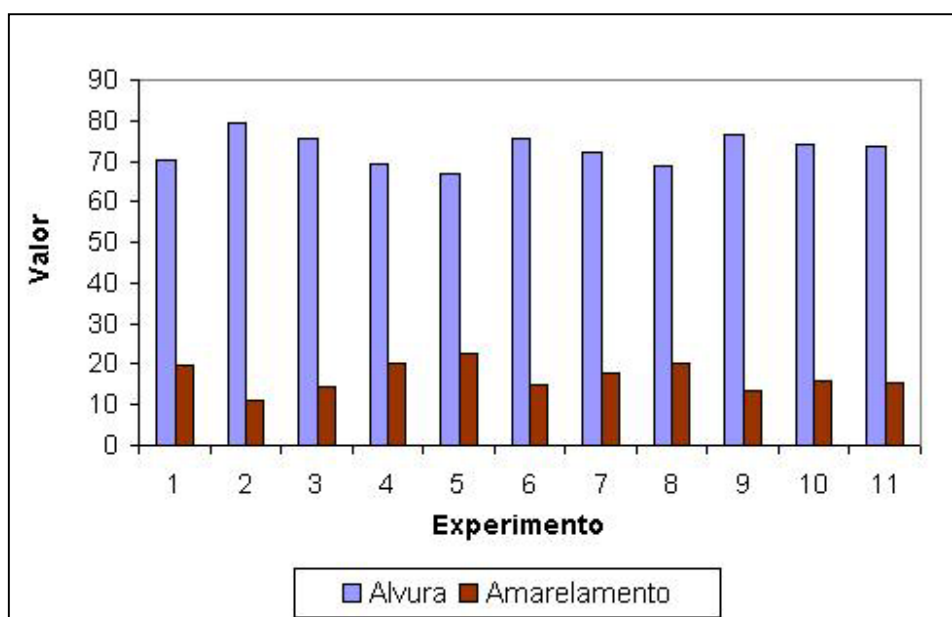
### 5.2.5 - Caracterização colorimétrica dos produtos alvejados

Os índices colorimétricos dos produtos de caulim obtidos nos 11 ensaios de alveamento em laboratório, determinados através dos dois métodos de caracterização colorimétrica, estão ilustrados nas figuras 57 e 58. No anexo 8 encontram-se as diferenças de cor em relação a alimentação, e os valores colorimétricos obtidos nestes experimentos.



**Figura 57 - Índices colorimétricos dos produtos alvejados - sistema Colorcell**

Na figura 57 onde são graficados os índices de alvura e amarelamento das polpas alvejadas pode-se verificar a variação destes valores para os ensaios realizados. No caso do índice de alvura esta diferença foi superior a 12 pontos.



**Figura 58 - Índices colorimétricos dos produtos alvejados - método tradicional**

Os índices colorimétricos determinados pelo método tradicional (ver figura 58) ilustram que a variação na qualidade do caulim para os testes realizados, em termos de alvura, são da ordem de 13 pontos.

Após a obtenção dos resultados colorimétricos dos produtos alvejados em escala de laboratório através do equipamento Colorcell, estimou-se os resultados em escala industrial. Para isto utilizou-se o fator de conversão, anteriormente justificado no item 5.2.2, do ensaio preliminar LAPROM 3 (ver tabela 54). Na tabela 63 são apresentados os valores de alvura obtidos em laboratório e a conversão dos mesmos para a escala industrial.

**Tabela 63 - Conversão das alvuras obtidas nos ensaios em laboratório para a escala industrial**

Experimento	LABORATÓRIO		INDUSTRIAL	
	ÚMIDO	SECO	ÚMIDO	SECO
1	30,1	70,1	40,3	78,2
2	39,7	79,3	53,2	88,4
3	35,2	75,5	47,2	84,1
4	28,2	69,5	37,8	77,5
5	26,7	66,7	35,8	74,3
6	34,5	75,5	46,2	84,1
7	33,0	72,1	44,2	80,3
8	28,3	68,8	37,9	76,7
9	38,8	76,7	52,0	85,5
10	33,6	74,1	45,1	82,5
11	37,5	73,5	50,3	82,0

Na tabela 63 estão apresentados tanto os valores de alvura determinados através do método tradicional quanto os valores obtidos através do sistema Colorcell. As alvuras secas estimadas para a etapa de alvejamento industrial com as dosagens mínimas e máximas de reagentes estudadas são de aproximadamente 74 e 88, respectivamente para os experimentos 5 e 2.

Considerando a qualidade do minério testada e utilizando-se a dosagem média de reagentes avaliada no plano de experimentos, a alvura do produto de caulim, determinada através do método tradicional, pode chegar a 85%. Esta qualidade de alvura, superior ao produto atualmente utilizado como carga na indústria do papel, é compatível com os caulins do tipo standard incorporados em papéis revestidos segundo CARVALHO (1997).

A importância da otimização dos reagentes utilizados em um processo acaba se refletindo na qualidade e no custo final do produto. Apesar do hidrossulfito ser o fator mais significativo para a obtenção de produtos alvejados com alta alvura, conforme ressaltado no item 5.2.3.3, ele possui o custo mais elevado entre os reagentes utilizados.

A tabela 64 apresenta uma estimativa do custo mensal com a utilização de reagentes para a produção de 2000 ton. de caulim com uma qualidade atualmente exigida pelos clientes da empresa Olivério (alvura ISO 80). A coluna Olivério foi calculada com base no consumo atual de reagentes da empresa (Sulfúrico = 2,9 Kg/t, Fosfórico = 7,5 Kg/t, Hidrossulfito = 4,4 Kg/t) e os níveis representam as dosagens utilizadas no planejamento de experimentos realizado no LAPROM.

**Tabela 64 - Custo estimado com o consumo de reagentes na etapa de alvejamento**

	R\$/Kg	Olivério	Níveis dos reagentes		
			Baixo	Médio	Alto
Ácido Sulfúrico	0,3	R\$ 1.740	R\$ 300	R\$ 1.110	R\$ 1.920
Ácido Fosfórico	1,1	R\$ 16.500	R\$ 0	R\$ 13.200	R\$ 26.400
Hidrossulfito de sódio	3,4	R\$ 29.920	R\$ 19.040	R\$ 26.520	R\$ 34.000
	<b>Total</b>	R\$ 48.160	R\$ 19.340	R\$ 40.830	R\$ 62.320

O presente estudo de caso revela que o uso dos níveis médios do planejamento de experimento, ao contrário do consumo atual da empresa, a receita mensal da empresa aumentaria em média R\$ 7.000,00, representando um aumento anual de aproximadamente R\$ 88.000,00.

### ***5.3 - Conclusão Parcial***

O sistema Colorcell mostrou-se robusto e capaz de controlar os parâmetros colorimétricos do minério na etapa de alveamento do caulim. Uma das principais vantagens proporcionadas por esta tecnologia é a verificação dos parâmetros de qualidade dos produtos em tempo real. O plano de experimento realizado possibilitou o ajuste de um modelo cinético ( $Y = y_0 + a (1 - e^{-bt})$ ) para a etapa de alveamento da empresa. Na estimativa de custos realizada com os níveis médios do plano de experimentos verificou-se a possibilidade de redução de custos com reagentes.

## 6. CONCLUSÕES

### *6.1 - Medição dos parâmetros colorimétricos*

#### *6.1.1 - Avaliação do método tradicional versus sistema Colorcell*

- A rotina de preparação e medição das amostras em polpa, estabelecida neste trabalho, possibilita a caracterização colorimétrica através do sistema Colorcell. Os resultados da caracterização colorimétrica tanto a úmido quanto a seco apresentam variações inerentes às metodologias de preparação e medição das amostras.

- O sistema Colorcell revela um decréscimo constante nos valores de refletância determinados com uma amostra de polpa de carbonato de cálcio recirculando por um longo período. Tal fato é indesejável quando se necessita de análises rápidas para o controle e otimização de usinas de processamento mineral. Não obstante, este comportamento foi similar ao observado pelo autor (2001) na caracterização de tintas utilizando-se o equipamento Colorcell original (com outro espectrofotômetro acoplado, limpeza e calibração automáticas) na empresa Renner Sayerlack.

- Através dos ensaios com ambiente climatizado (temperatura constante) e tempo de recirculação fixos é possível reduzir a variação da cor das polpas. A influência destas variáveis também é minimizada através do procedimento de medição rápido das amostras.

- Comparando-se os resultados de repetibilidade das medições, em termos do coeficiente de variação e da diferença de cor entre as medidas consecutivas, pode-se concluir que os dois métodos de caracterização colorimétrica apresentam variações similares. Os resultados de repetibilidade das medições estão relacionados com a precisão do espectrofotômetro utilizado.

- Os resultados de reprodutibilidade dos dois distintos métodos de caracterização colorimétrica, em termos de coeficiente de variação, são da ordem de 0,5% para o índice de alvura. Ensaios realizados em um mesmo dia apresentaram resultados

melhores do que em dias diferentes. Conclui-se que o erro intrínseco das duas metodologias é aproximadamente idêntico.

- Os resultados obtidos através da caracterização colorimétrica com o sistema Colorcell revelam que é possível detectar as diferenças de cor observadas pelo sistema tradicional. A caracterização colorimétrica realizada em polpa possui algumas vantagens em relação ao método tradicional como o tempo de preparação e análise das amostras.

### *6.1.2 - Caracterização colorimétrica dos minerais industriais*

- Os parâmetros colorimétricos determinados em polpa apresentam tonalidades (cores) mais saturadas para todos os minerais industriais estudados. Os índices de alvura determinados através do método tradicional, ao contrário dos índices de amarelamento, são maiores do que os índices obtidos através do sistema Colorcell.

As diferenças absolutas nos índices de alvura determinados pelos dois distintos métodos de caracterização colorimétrica variaram de 31 a 41% para as amostras estudadas. Considerando que o sistema Colorcell apresenta valores de reflectância menores do que o método tradicional, as maiores relações (seco/úmido) foram observadas em amostras com baixa alvura. O valor de alvura determinado através do método tradicional é aproximadamente 1,5 vezes maior do que o valor avaliado através do sistema Colorcell para a amostra QUIMBARRA, e aproximadamente 2,5 vezes maior para a amostra BRUMADO GROSSO.

- O índice de alvura da amostra BRUMADO GROSSO, determinado através do método tradicional, é de aproximadamente 65%, enquanto que a amostra BRUMADO FINO apresenta um valor próximo a 86%. A diferença de cor percebida entre estas amostras está relacionada com a granulometria resultante das etapas de beneficiamento realizadas em laboratório.

- A etapa de alvejamento aumenta a qualidade do minério PANTANO GRANDE. A redução dos teores de óxido de ferro do caulim, da ordem de 0,08%, representa um acréscimo no índice de alvura úmida de 27% para 45% e um decréscimo no amarelamento

de 10 pontos. Atualmente a empresa Olivério Ribeiro Ltda. produz um caulim, utilizado como carga na indústria de papel, com uma alvura ISO de aproximadamente 80%.

- A alvura do caulim alvejado, determinada pelo método tradicional, aumenta com a retirada de uma fina camada superficial da amostra em contato com o ar. Os ensaios de alvejamento realizados sem a adição do agente complexante revelam que o ferro reoxidado presente na caulinita reduz a qualidade do produto. Este fato evidencia a importância deste reagente e também do processo de filtração do minério para a eliminação do ferro.

- A amostra PANTANO GRANDE apresenta pequenas diferenças de cor, determinadas através do método tradicional, com a alteração do pH da polpa. Em relação ao efeito do pH nos índices colorimétricos da amostra, pode-se afirmar que o amarelamento é mais influenciado do que o índice de alvura.

- O método tradicional de caracterização colorimétrica, realizado através de pastilhas secas em locais distintos, apresenta variações nos resultados. As normas técnicas consultadas para a determinação de alvura fazem ressalvas quanto a alteração deste índice colorimétrico devido ao procedimento de preparação da amostra. O índice de alvura dos caulins PANTANO GRANDE, determinado no laboratório da empresa Olivério Ribeiro Ltda. e no LAPROM, possui um coeficiente de correlação de aproximadamente 0,97.

- As correlações para os índices colorimétricos medidos a úmido e a seco no LAPROM foram calculadas. Para o índice de alvura dos caulins, por exemplo, o coeficiente de correlação entre os dois métodos é de 0,97. Os resultados demonstram que as medidas estão dentro das faixas de erro aceitáveis. Há a necessidade de se avaliar as distintas características físicas e químicas dos minerais industriais para se obter melhores correlações entre os valores determinados através dos dois métodos de caracterização colorimétrica.

## ***6.2 - Aplicabilidade do sistema Colorcell em controle de processos de beneficiamento mineral***

- O sistema Colorcell mostrou-se robusto e capaz de controlar os parâmetros colorimétricos no processamento mineral. Uma das principais vantagens proporcionadas pela

caracterização em polpas é a verificação dos parâmetros de qualidade dos produtos em tempo real.

- Através de ensaios de diluição da polpa com 30% para 20% de sólidos é possível verificar a influência da concentração de sólidos nos resultados colorimétricos. As amostras de magnesita com granulometria mais grosseira apresentam as maiores diferenças de cor. Para a amostra BRUMADO GROSSO que possui tamanhos de partículas inferiores a 0,42 mm a diferença no índice de alvura para a % de sólidos estudada é da ordem de 4 pontos.

- O efeito do pH - dentro das variações impostas - na determinação dos parâmetros colorimétricos é significativo para a amostra de caulim PANTANO GRANDE, porém a diferença de cor causada é pequena. Após a alteração do pH original das polpas (condições mais ácidas versus mais básicas) obteve-se maiores diferenças colorimétricas para as polpas com valores de pH maiores. Provavelmente este fato está relacionado com o estado de agregação do minério.

- O sistema Colorcell é capaz de detectar maiores diferenças de alvura entre a alimentação e o produto da etapa de alveijamento industrial do que o método tradicional. O ganho médio relativo ((alimentação - produto)/alimentação) obtido em termos de alvura nesta etapa de beneficiamento do caulim é de 22% com a medição a seco e 65% para a medição a úmido. A redução média relativa do amarelamento na etapa de alveijamento é de 50% com a medição a seco e 57% para a medição a úmido.

- O sistema Colorcell permitiu o ajuste de um modelo cinético ( $Y = y_0 + a(1 - e^{-bt})$ ) para a etapa de alveijamento do caulim, e também, possibilitou a quantificação da influência dos reagentes utilizados nesta etapa. Na estimativa de custos realizada com os níveis médios do plano de experimentos verificou-se o impacto dos custos com reagentes para a produção de caulins com a qualidade exigida pelo mercado.

Utilizando-se os níveis médios do planejamento de experimento, ao contrário do consumo atual da empresa, a receita mensal da empresa aumentaria em média R\$ 7.000,00, representando um aumento anual de aproximadamente R\$ 88.000,00.

- A aplicação da tecnologia Colorcell no processamento mineral deve ser realizada segundo estudos específicos respeitando-se as características físicas e químicas de cada amostra a ser caracterizada.



- Os resultados deste trabalho evidenciam que é possível utilizar tal metodologia e, conseqüentemente, os conceitos de colorimetria para a medição on-line dos parâmetros colorimétricos no processamento mineral. Este trabalho mostra a vasta aplicabilidade da colorimetria no controle de processos das empresas que utilizam a cor como parâmetro de qualidade.

- Desta forma, o sistema Colorcell mostrou ser aplicável na caracterização dos produtos e no controle de processos. A utilização desta tecnologia em plantas industriais que necessitem de um controle colorimétrico mostrou um grande potencial à maximização de jazidas e à otimização do processo produtivo, com conseqüente redução de custos operacionais.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Os resultados deste trabalho têm contribuído para uma nova fase na indústria mineral voltada à automação e otimização de processos. Recomenda-se a continuidade do estudo de caso da empresa Olivério através de trabalhos relacionados com a otimização do uso de reagentes.

Recomenda-se também a continuidade dos trabalhos com outras áreas do conhecimento - como, por exemplo, a matemática, a física e a química - para uma maior compreensão dos fenômenos relacionados à interação luz-matéria visando outras aplicações para o equipamento Colorcell.

Os índices de refração dos minerais industriais estudados não foram determinados, sendo recomendado trabalhos futuros para a compreensão da influência deste parâmetro nos valores colorimétricos dos produtos. Quanto maior a diferença entre os índices de refração da amostra e do meio em que a mesma está envolvida maior é a quantidade de luz refletida de uma interface. O índice de refração médio encontrado na literatura para o caulim é de 1,56. Para os casos das medições a seco e a úmido o índice de refração do meio é respectivamente, 1,0003 (ar) e 1,333 (água).

Outro aspecto que influencia a quantidade de luz recebida pelos detectores do espectrofotômetro é a espessura da lente utilizada no equipamento Colorcell. Neste caso ocorre a absorção de parte da energia luminosa emitida pelo espectrofotômetro e também refletida pela amostra a ser caracterizada. Deve-se considerar ainda as perdas laterais de luz. Estes temas podem ser objeto de futuras investigações.

A reologia das polpas não foi avaliada neste trabalho sendo recomendado trabalhos futuros para se quantificar a influência desta variável na caracterização colorimétrica das amostras.

Tendo em vista o caráter inovador deste trabalho, as análises de custo e viabilidade econômica para a aquisição desta tecnologia não foram realizadas, podendo estas ser alvo de futuros trabalhos. Por fim, propõe-se um estudo para desenvolver um equipamento que possa ser produzido em larga escala para aplicações em laboratórios, indústrias, etc.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E313-00 Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates.** 2002. 5p.

BARTECKI, A.; TŁACZAŁA, T. Electronic spectroscopy and trichromaticity colorimetry of some inorganic pigments and their mixtures. **Dyes and Pigments**, v.28, n.4, p.47-56, Elsevier Science Ltd., 1995.

BARTOTHOLI, J.C. Guia prático sobre cargas minerais e suas aplicações em tintas. **Tintas e vernizes**, Agosto/Setembro, p.52-55, 1998.

BILLMEYER JR, F.W.; SALTZMAN, M. **Principles of color technology.** New York: Interscience Publishers, 1966. 181p.

BIONDI, J.C. et al. Características físicas dos minérios de caulim das Minas Floresta, Cavalheiro, Turvo e Kowalski (SC) e da Mina Trigolândia (PR). **Cerâmica**, São Paulo, v.46, n.298, abril/maio/junho 2000.

BYK-GARDNER, **Catálogo de produtos**, 2000.

CARVALHO, E. A. **Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel.** SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1997. 28p.

CONCEIÇÃO, P.N. **Predição do espectro de reflectância resultante de misturas de caulim.** Porto Alegre, 2000. 124p. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM da UFRGS.

DANA, J.D. **Manual de mineralogia.** Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos, 1978. p.642.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Anuário Mineral Brasileiro.** Brasília - DF, 2001.

EPPLER, D.R., EPPLER R.A. Analyzing the color of reddish glazes. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, 17 (1), p.77-87, 1996.

FARINA, M. Minerais industriais: caracterização e ações da CPRM. In: **Simpósio de Geologia da Amazônia**, 6, p.84-88, 1999, Manaus.

FRANÇA, J.L.. **Manual para normalização de publicações técnico-científicas**. 3ed. Belo Horizonte: Univ. Federal de Minas Gerais, 1996. 184p.

**Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. Rio de Janeiro: John Wiley & Sons, Inc., 1992. p.322-348.

GIL, A.C., **Metodologia do ensino superior**. 2ed., São Paulo: Ed. Atlas S.A., 1994. 112p.

GLIESE, R.; 1999. **Medição do espectro de reflexão de polpas de caulim**. Relatório técnico interno. Porto Alegre: Laboratório de Processamento Mineral/Centro de Tecnologia/UFRGS, junho de 1999.

GLIESE, R.; 2000. **Estudo da medição de caulim a úmido visando o controle on-line**. Relatório técnico interno. Porto Alegre: Laboratório de Processamento Mineral/Centro de Tecnologia/UFRGS, versão 1, dezembro de 2000.

GLIESE, R.; 2001. **Estudo da medição de caulim a úmido visando o controle on-line**. Relatório técnico interno. Porto Alegre: Laboratório de Processamento Mineral/Centro de Tecnologia/UFRGS, versão 2, maio de 2001.

GLIESE, R.; 2001. **Estudo da medição de caulim a úmido visando o controle on-line**. Relatório técnico interno. Porto Alegre: Laboratório de Processamento Mineral/Centro de Tecnologia/UFRGS, versão 3, dezembro de 2001.

HAIR, J.F.J. et al. **Multivariate Data Analysis**. 5 ed. Prentice-Hall, Inc., 1998. 730 p.

HARTL, M. et al. Computer-aided chromatic interferometry. **Comput. & Graphics**, v.22, n.2-3, Elsevier Science Ltd., p.203-208, 1998.

HEGENBERG, L. **Etapas da investigação científica**. V.2, São Paulo - SP: EDUSP, 1976.

HELPER, I.; da SILVEIRA, R.A.T. & AGNES, C. 1999. **Normas para apresentação de trabalhos acadêmicos**. 4ed. ver. ampl., Santa Cruz do Sul - RS: EDUNISC. 178p.

HUFFMAN, D.R. **Optical effects associated with small particles.** Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. p.279-319.

THE INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION.  
**ISO 2470 Paper and Board - Measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness).** 1999. 9p.

**IES Lighting Handbook, Reference Volume.** Published by Illuminating Engineering of North America, Editor John E. Kaufman, 1981.

JOHNSTON, W. M. et al. Concentration additivity of Kubelka-Munk optical coefficients of porcelain mixtures. **COLOR Research and Application**, v.11, n.2, John Wiley and Sons, Inc., Summer 1986.

KOKHANOVSKY, A.A. **Optics of light scattering media.** Institute of Physics, Academy of Sciences, Minsk, Belaur. John Wiley & Sons, 1999, 217p.

LARROYD, F. **Geologia e caracterização tecnológica dos principais depósitos de caulim do Estado do Rio Grande do Sul: ênfase à utilização na indústria do papel.** Porto Alegre, 1996. 130p. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM da UFRGS.

LILLEY, C. et al. **Colour in computer graphics** - Student notes. Department of Computer Science/University of Manchester.

LORAZZO, G. Carga: a grande alternativa. **Tintas e vernizes.** São Paulo: Morrell Editora Técnica Ltda., p.22-30, Dezembro/Janeiro 2000.

LUZ, A.B.; CHAVES, A.P. **Tecnologia do caulim: ênfase na indústria de papel.** SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS, CETEM/CNPq, 2000. 72p.

**Manual de operação do espectrofotômetro MINOLTA, Modelo CM-508d.**

MINOLTA. **Precise Color Communication** - Color Control from Perception to Instrumentation. Japan: Minolta Co., Ltd., 1998. 59p.

MOREIRA, M.A. **Didática do Ensino Superior: técnicas e tendências.** São Paulo: Editora. Pioneira, 1997. 180p.

NÉRICI, I.G. **Didática geral dinâmica.** 9ed. São Paulo: Editora. Atlas S.A., 1983. 404p.

OREL, Z.C et al. Application of the Kubelka-Munk theory for the determination of the optical properties of solar absorbing paints. **Progress in Organic Coatings** 30, p.59-66, Elsevier Science Ltd., 1997

PETTER, C.O.; GLIESE, R. **Colorimetria Aplicada**. Porto Alegre: Laboratório de Processamento Mineral/Centro de Tecnologia/UFRGS, 29 de maio a 2 de junho de 2000. (Apostila do Curso)

PETTER, C.O. **Contribution à l'étude de la valorization de kaolins pour l'industrie papetière: mise au point d'une methodologie colorimetrique; application à la selectivité minieré**. Dezembro de 1994. Tese (Doutor em Engenharia) L'Escole Nationale Superieure dès Mines de Paris.

PETTER, C.O. **Estudo da medição do espectro de reflectância de polpas de minerais industriais**. Descrição detalhada do projeto RHAE 01/2000 - Rodada 2 / Classe 1, Centro de Tecnologia/UFRGS

PIÉRARD, G.E. EEMCO guidance for the assessment of skin colour. **Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology**, 10, p.1-11, Elsevier Science Ltd., 1998.

PIEROZAN, L. **Estabilização de processos**: Um estudo de caso no setor de pintura automotiva. Porto Alegre, janeiro de 2001, 120p. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Engenharia - Ênfase em Gerência de Produção e Ergonomia) - Escola de Engenharia da UFRGS.

PRASAD, K.M.M. et all. Basic aspects and applications of tristimulus colorimetry. **Talanta**, 43, p.1187-1206, Elsevier Science Ltd., 1996.

SABEDOT, S. **Avaliação Espectro-colimétrica de caulins da Jazida Morro Felipe-AP**. Porto Alegre, Outubro de 1997. 340p. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM da UFRGS.

SANTOS, P.S. **Tecnologia de argilas**, v.1 - Fundamentos. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

SCHMITZ, E. **Fundamentos da Didática**. 7ed. São Leopoldo: Editora Unisinos, 1993. 175p.

SCIGLIANO, S. A explosão das cargas minerais. **Tintas e vernizes**. Agosto/Setembro, p.10-18, 1998.

SHAKESPEARE T., SHAKESPEARE J. Problems in colour measurement of fluorescent paper grades. **Analytica Chimica Acta**, 380, p.227-242, Elsevier Science Ltd. 1999.

SHAN Y. et all. Estimation of the surface concentration of adhered particles by color imaging, **Powder Technology**, 92, p.147-153, Elsevier Science Ltd., 1997.

SHIPLEY, C.M. et. al. **Síntese de métodos didáticos**. Trad. J.A. Cunha. 3ed. Porto Alegre: Editora Globo, 1978. 298p.

SILVA, L. A. **Caracterização tecnológica e beneficiamento de caulins da região de Pantano Grande-RS**. Porto Alegre, 2000. 103p. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM da UFRGS.

SPIEGEL, M.R. **Estatística**. 3ed., Makron Books do Brasil Editora Ltda. 643p.

SPLITZER D. et all. A novel approach to color matching of automotive coatings. **Progress in Organic Coatings**, 29, p.235-238, Elsevier Science Ltd., 1996.

Technical Bulletin No. 101 “**Diffuse vs. Directional Brightness Measurement**” published by Technidyne Corporation. Página na internet: [www.technidyne.com](http://www.technidyne.com).

TONELOTTO, A.L. et al. **Diretrizes para elaboração de teses e dissertações**. Porto Alegre: Editora dos autores, 1980. 75p.

UEDA, M. et al. Real time optical measuring system for dye colour and concentration-II. Dispersive dye. **Optics and Lasers in Engineering**, 27, p.59-267, Elsevier Science Ltd., 1997.

VARELA, J.J. **Medição dos parâmetros e índices colorimétricos de caulins da empresa Olivério Ribeiro S.A. em polpa e em pastilha**. Relatório técnico interno. Porto Alegre: Laboratório de Processamento Mineral/Centro de Tecnologia/UFRGS, abril, 2002.

VARELA, J.J. **Análise das lentes 32, 33, 34 e 35 da empresa Renner através do Microscópio Eletrônico de Varredura**, Relatório técnico interno. Porto Alegre: Laboratório de Processamento Mineral/Centro de Tecnologia/UFRGS, dezembro de 2001.

VARELA, J.J. **Avaliação da influência das lentes da Colorcell na medição de cores de tintas**. Relatório técnico interno. Porto Alegre: Laboratório de Processamento Mineral/Centro de Tecnologia/UFRGS, dezembro de 2001.

VARELA, J.J.; 2001. **Estudo da medição do espectro de reflectância de polpas de minerais industriais**. Relatório técnico parcial do projeto: Processo nº 00514937/FAPERGS, Laboratório de Processamento Mineral/Centro de Tecnologia/UFRGS, outubro 2001.

VARELA, J.J. **Análise dos ensaios de montagem da lente 3 com relação aos espectros de reflectâncias obtidos pelo equipamento Colorcell na empresa Renner**. Relatório técnico interno. Porto Alegre: Laboratório de Processamento Mineral/Centro de Tecnologia/UFRGS, julho de 2001.

WYSZECKI, G. & STILES, W.S. **Color science - Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae**. 2ed. John Wiley & Sons, Julho de 2000.

ZHANG, J. A transformation technique from RGB signals to the Munsell system for color analysis of tobacco leaves. **Computers and Electronics in Agriculture**, 19, p.155-166, Elsevier Science Ltd., 1998.



**ANEXO 1 - Roteiro de operação e controle do sistema Colorcell**

### Roteiro de operação e controle do sistema Colorcell

- Ligar o compressor
- Ligar a tomada do aparelho em 220V, e as outras duas tomadas (agitador de polpa e espectrofotômetro) em 110V.
- Ligar alimentação geral do equipamento
- Anotar a temperatura ambiente (°C)
- Verificar se o equipamento está limpo (recirculando água pelo sistema), caso contrário realizar o procedimento de limpeza
- Abrir as válvulas de ar para retirar água das mangueiras
- Verificar o posicionamento das mangueiras de recirculação e expurgo
- Adicionar a amostra no tanque e ligar o agitador
- Abrir a válvula do tanque para a bomba
- Ligar o espectrofotômetro
- Caso o teste seja realizado com a visualização dos resultados no computador: colocar o espectrofotômetro em modo remoto, abrir o software SpectraMatch, setar no menu options a opção communications (CM 500 series)
- Calibrar o espectrofotômetro manualmente
- Verificar se o limpador está na posição inferior para realizar as medidas
- Habilitar o motor
- Descartar uma pequena amostra
- Ambientar o sistema e realizar a medida do padrão
- Levantar e abaixar o limpador entre uma medida e outra (limpeza da célula de medição)
- Salvar as medidas no SpectraMatch
- Vide Procedimento de limpeza do sistema no caso de troca de amostra ou final do teste

- Desligar alimentação geral
- Desligar espectrofotômetro
- Desligar tomadas
- Fechar válvula de água
- Colocar capas de proteção no espectrofotômetro e na lente
- Desligar compressor
- OBS: Cuidar a  $\Delta$ Temperatura (máximo 1 a 2°C durante um teste) e  $\Delta E < 0,1$  (Equipamento estável). Frequência e pressão que não deve ser ultrapassada no sistema (desligar o equipamento neste caso) = 80 Hz e 1,00 Kgf/cm<sup>2</sup>.

Procedimento para limpeza do sistema (tanque, célula de medição e mangueiras de recirculação da polpa)

- Desabilitar motor
- Levantar o limpador
- Baixar um pouco a frequência
- Afastar a célula de medição
- Proteger o espectrofotômetro (colocar o calibrador branco)
- Abrir a válvula de saída de polpa (expurgo)
- Habilitar motor
- Adicionar água ao tanque
- Fechar válvula do tanque (quando ele estiver vazio e limpo)
- Adicionar água e ar sob pressão alternadamente (cada uma durante 5 seg. ao longo de aproximadamente 5 min.)
- Conferir limpeza da água através de um Becker de vidro na saída das mangueiras
- Fechar a válvula de saída de polpa (expurgo) e a do tanque

## **ANEXO 2 - Repetibilidade das medidas a seco e em polpa**

Repetibilidade seco PANTANO GRANDE FINAL	C/2°			C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	% Reflectance						
	L*	a*	b*					400	450	500	550	600	650	700
1	94,39	-0,43	6,06	6,07	94,04	78,50	11,24	70,64	78,18	82,27	86,29	88,19	89,82	91,09
2	94,41	-0,47	6,05	6,07	94,47	78,58	11,19	70,57	78,19	82,29	86,36	88,39	89,84	91,20
3	94,36	-0,45	6,06	6,07	94,21	78,47	11,23	70,44	78,13	82,47	86,21	87,84	89,83	90,83
4	94,41	-0,43	6,08	6,09	94,00	78,55	11,28	70,47	78,16	82,11	86,35	88,59	89,83	91,36
5	94,40	-0,44	6,05	6,07	94,12	78,55	11,22	70,60	78,18	82,09	86,34	88,49	89,72	91,19
6	94,39	-0,45	6,06	6,07	94,21	78,52	11,23	70,29	78,17	82,17	86,31	88,45	89,73	91,26
7	94,41	-0,48	6,10	6,12	94,45	78,50	11,28	70,45	78,08	82,23	86,38	88,49	89,80	91,26
8	94,41	-0,42	6,09	6,10	93,98	78,52	11,30	70,57	78,16	82,17	86,33	88,69	89,83	91,46
9	94,41	-0,43	6,05	6,06	94,04	78,57	11,22	70,30	78,17	82,07	86,35	88,56	89,83	91,29
10	94,40	-0,43	6,03	6,04	94,08	78,57	11,19	70,40	78,22	82,07	86,35	88,53	89,80	91,27
QUIMBARRA														
1	98,59	-0,32	0,69	0,76	114,72	95,48	1,06	94,36	95,38	95,86	96,58	96,69	96,30	96,83
2	98,60	-0,28	0,69	0,75	112,24	95,47	1,10	93,92	95,37	95,89	96,56	96,57	96,35	96,70
3	98,57	-0,30	0,67	0,73	114,04	95,46	1,04	94,00	95,30	95,96	96,48	96,44	96,25	96,59
4	98,58	-0,35	0,74	0,82	115,70	95,38	1,12	93,87	95,23	95,90	96,56	96,56	96,24	96,70
5	98,61	-0,31	0,69	0,76	113,88	95,52	1,08	93,46	95,33	95,81	96,64	96,84	96,32	96,97
6	98,61	-0,32	0,70	0,77	114,11	95,49	1,09	93,61	95,36	95,90	96,61	96,59	96,35	96,76
7	98,60	-0,31	0,68	0,74	114,89	95,50	1,04	93,97	95,41	95,92	96,59	96,60	96,27	96,67
8	98,60	-0,34	0,69	0,77	116,22	95,48	1,05	94,15	95,42	95,99	96,58	96,38	96,28	96,48
9	98,59	-0,34	0,67	0,75	117,23	95,50	1,01	93,91	95,38	95,99	96,54	96,50	96,28	96,65
10	98,60	-0,30	0,67	0,74	113,66	95,52	1,05	94,34	95,46	95,98	96,62	96,50	96,38	96,64

PANTANO GRANDE A		PANTANO GRANDE P													
Repetibilidade úmido		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
		ISO 2470 Br													
ENSAIO 1	C.V.	0,06%	0,14%	0,07%	0,04%	0,09%	0,07%	0,17%	0,04%	0,04%	0,05%	0,04%	0,04%	0,08%	0,06%
	Média	27,41	27,41	26,57	27,06	27,64	27,32	27,39	45,35	45,59	43,88	45,52	45,48	44,76	43,07
	Erro padrão	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Mediana	27,41	27,42	26,57	27,06	27,64	27,32	27,40	45,35	45,60	43,88	45,51	45,49	44,76	43,07
	Desvio padrão	0,02	0,04	0,02	0,01	0,02	0,02	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
	Intervalo	0,05	0,11	0,07	0,03	0,08	0,06	0,14	0,06	0,06	0,08	0,07	0,05	0,10	0,09
	Mínimo	27,39	27,36	26,53	27,05	27,60	27,29	27,31	45,32	45,55	43,84	45,49	45,46	44,72	43,01
	Máximo	27,44	27,47	26,60	27,08	27,68	27,35	27,45	45,38	45,61	43,92	45,56	45,51	44,82	43,10
	Contagem	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
	I.C.(95,0%)	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
ENSAIO 2	C.V.	0,05%	0,08%	0,08%	0,08%	0,08%	0,04%	0,05%	0,04%	0,05%	0,06%	0,08%	0,03%	0,04%	0,08%
	Média	27,45	27,52	26,75	27,35	27,67	27,50	27,38	45,57	45,68	44,01	45,41	45,38	45,21	43,46
	Erro padrão	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
	Mediana	27,45	27,53	26,75	27,36	27,67	27,50	27,39	45,57	45,69	44,01	45,42	45,38	45,22	43,47
	Desvio padrão	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,04	0,01	0,02	0,03
	Intervalo	0,05	0,05	0,07	0,07	0,07	0,03	0,04	0,06	0,08	0,08	0,13	0,04	0,07	0,10
	Mínimo	27,42	27,49	26,71	27,32	27,64	27,49	27,36	45,54	45,63	43,96	45,34	45,36	45,17	43,39
	Máximo	27,47	27,54	26,78	27,39	27,71	27,52	27,40	45,60	45,71	44,04	45,47	45,40	45,24	43,49
	Contagem	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
	I.C.(95,0%)	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02
ENSAIO 3	C.V.	0,08%	0,07%	0,08%	0,05%	0,06%	0,05%	0,12%	0,05%	0,06%	0,05%	0,04%	0,07%	0,04%	0,07%
	Média	27,39	27,49	26,32	26,97	27,49	27,45	27,24	45,62	45,67	44,31	45,58	45,46	44,95	43,09
	Erro padrão	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Mediana	27,40	27,48	26,32	26,97	27,49	27,45	27,23	45,63	45,67	44,32	45,59	45,46	44,95	43,09
	Desvio padrão	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03
	Intervalo	0,08	0,06	0,08	0,04	0,05	0,04	0,10	0,06	0,10	0,07	0,05	0,10	0,06	0,08
	Mínimo	27,34	27,46	26,28	26,95	27,46	27,43	27,22	45,59	45,63	44,28	45,56	45,42	44,92	43,05
	Máximo	27,42	27,52	26,36	26,99	27,51	27,47	27,32	45,65	45,73	44,35	45,61	45,52	44,98	43,13
	Contagem	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	9,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
	I.C.(95,0%)	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02

		PANTANO GRANDE A							PANTANO GRANDE P						
Repetibilidade úmido		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
		<i>YI E313-00</i>													
ENSAIO 1	C.V.	0,14%	0,21%	0,15%	0,13%	0,13%	0,11%	0,21%	0,19%	0,24%	0,43%	0,22%	0,48%	0,55%	0,20%
	Média	44,75	44,86	47,42	45,94	45,36	46,65	45,37	18,17	18,31	19,26	18,19	18,19	19,17	22,05
	Erro padrão	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	0,03	0,01
	Mediana	44,77	44,88	47,44	45,95	45,36	46,64	45,37	18,18	18,30	19,26	18,19	18,22	19,19	22,05
	Desvio padrão	0,06	0,09	0,07	0,06	0,06	0,05	0,09	0,04	0,04	0,08	0,04	0,09	0,11	0,05
	Intervalo	0,21	0,26	0,23	0,16	0,20	0,16	0,27	0,12	0,15	0,23	0,14	0,25	0,35	0,14
	Mínimo	44,59	44,70	47,31	45,86	45,23	46,58	45,22	18,10	18,24	19,14	18,11	18,06	18,99	21,99
	Máximo	44,80	44,96	47,54	46,02	45,43	46,74	45,49	18,22	18,39	19,37	18,25	18,31	19,34	22,13
	Contagem	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
	I.C.(95,0%)	0,05	0,07	0,05	0,04	0,04	0,04	0,07	0,03	0,03	0,06	0,03	0,06	0,08	0,03
ENSAIO 2	C.V.	0,10%	0,14%	0,15%	0,12%	0,21%	0,06%	0,13%	0,17%	0,24%	0,57%	0,35%	0,20%	0,40%	0,26%
	Média	45,65	45,55	46,80	45,38	44,51	46,33	46,60	18,54	18,52	19,76	18,36	18,31	19,33	22,39
	Erro padrão	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,02	0,01	0,02	0,02
	Mediana	45,65	45,54	46,83	45,39	44,50	46,33	46,62	18,55	18,52	19,78	18,39	18,31	19,32	22,39
	Desvio padrão	0,05	0,06	0,07	0,05	0,09	0,03	0,06	0,03	0,04	0,11	0,06	0,04	0,08	0,06
	Intervalo	0,15	0,19	0,24	0,17	0,27	0,10	0,17	0,09	0,15	0,33	0,19	0,11	0,31	0,19
	Mínimo	45,58	45,48	46,65	45,28	44,37	46,28	46,51	18,49	18,46	19,60	18,23	18,25	19,20	22,28
	Máximo	45,73	45,67	46,89	45,45	44,64	46,38	46,68	18,58	18,61	19,93	18,42	18,36	19,51	22,47
	Contagem	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
	I.C.(95,0%)	0,03	0,04	0,05	0,04	0,07	0,02	0,04	0,02	0,03	0,08	0,05	0,03	0,06	0,04
ENSAIO 3	C.V.	0,12%	0,10%	0,09%	0,06%	0,12%	0,11%	0,12%	0,18%	0,29%	0,33%	0,22%	0,32%	0,17%	0,37%
	Média	45,75	45,67	48,19	46,77	46,02	46,55	46,81	18,52	18,59	20,13	18,45	18,26	19,74	22,87
	Erro padrão	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03
	Mediana	45,74	45,67	48,18	46,78	46,01	46,57	46,81	18,51	18,60	20,13	18,45	18,27	19,75	22,87
	Desvio padrão	0,05	0,05	0,04	0,03	0,05	0,05	0,05	0,03	0,05	0,07	0,04	0,06	0,03	0,08
	Intervalo	0,19	0,16	0,14	0,10	0,15	0,17	0,18	0,09	0,15	0,22	0,14	0,18	0,11	0,30
	Mínimo	45,69	45,58	48,14	46,70	45,94	46,43	46,71	18,48	18,53	20,02	18,40	18,17	19,67	22,75
	Máximo	45,88	45,74	48,28	46,80	46,09	46,60	46,89	18,57	18,68	20,24	18,54	18,35	19,78	23,05
	Contagem	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	9,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
	I.C.(95,0%)	0,04	0,03	0,03	0,02	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05	0,03	0,04	0,02	0,06

Repetibilidade úmido

QUIMBARRA

% sólidos alta

C/2°									% Reflectance						
	L*	a*	b*	C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	400	450	500	550	600	650	700	
1	82,95	-0,51	1,42	1,51	109,68	60,65	2,66	57,71	60,56	61,81	62,19	61,96	62,44	62,27	
2	82,92	-0,53	1,45	1,54	110,19	60,56	2,69	57,57	60,50	61,77	62,15	61,92	62,38	62,22	
3	82,89	-0,50	1,42	1,50	109,49	60,53	2,66	57,74	60,50	61,74	62,06	61,72	62,34	62,07	
4	82,92	-0,50	1,39	1,48	109,89	60,61	2,60	57,60	60,55	61,79	62,10	61,94	62,34	62,24	
5	82,89	-0,53	1,42	1,51	110,70	60,54	2,62	57,46	60,44	61,65	62,07	61,96	62,23	62,19	
6	82,90	-0,52	1,43	1,53	110,06	60,53	2,67	57,60	60,46	61,77	62,08	61,87	62,30	62,16	
7	82,90	-0,52	1,41	1,50	110,30	60,58	2,62	57,54	60,52	61,76	62,10	61,78	62,31	62,12	
8	82,90	-0,53	1,46	1,55	109,96	60,51	2,72	57,71	60,43	61,76	62,06	61,81	62,34	62,15	
9	82,89	-0,49	1,37	1,46	109,53	60,58	2,57	57,50	60,54	61,71	62,07	61,83	62,30	62,14	
10	82,88	-0,49	1,40	1,49	109,35	60,54	2,63	57,51	60,47	61,69	62,04	61,86	62,28	62,20	

QUIMBARRA

% sólidos baixa

1	81,30	-0,61	0,90	1,09	123,97	58,16	1,46	55,63	58,14	59,01	59,17	58,71	58,84	58,46
2	81,31	-0,62	0,88	1,07	124,92	58,19	1,41	55,61	58,15	59,02	59,20	58,74	58,81	58,49
3	81,30	-0,60	0,93	1,10	122,86	58,13	1,53	55,68	58,10	59,04	59,17	58,64	58,85	58,45
4	81,31	-0,62	0,87	1,07	125,42	58,22	1,39	55,78	58,20	59,05	59,19	58,69	58,83	58,43
5	81,34	-0,62	0,91	1,10	124,35	58,22	1,46	55,56	58,22	59,05	59,27	58,83	58,89	58,59
6	81,30	-0,61	0,88	1,07	124,69	58,19	1,42	55,85	58,16	59,07	59,17	58,65	58,84	58,40
7	81,32	-0,64	0,94	1,14	124,23	58,16	1,52	55,74	58,16	59,10	59,21	58,64	58,92	58,46
8	81,33	-0,60	0,89	1,07	123,67	58,22	1,46	55,75	58,18	59,07	59,23	58,80	58,88	58,53
9	81,34	-0,63	0,90	1,10	124,92	58,22	1,45	55,71	58,19	59,09	59,26	58,74	58,92	58,50
10	81,31	-0,61	0,90	1,09	124,06	58,18	1,46	55,75	58,17	59,10	59,18	58,56	58,86	58,34



### **ANEXO 3 - Reprodutibilidade dos ensaios a seco e em polpa**

Reprodutibilidade seco	C/2°					ISO 2470 Br	YI E313-00	% Reflectance							
	L*	a*	b*	C*	h°			400	450	500	550	600	650	700	
PANTANO GRANDE FINAL															
1	94,73	-0,71	6,06	6,11	96,69	79,28	11,00	71,32	78,85	82,85	87,37	89,15	89,98	91,40	
2	94,75	-0,71	6,01	6,05	96,77	79,39	10,89	71,51	78,91	82,99	87,37	89,08	90,04	91,32	
3	94,71	-0,67	6,01	6,04	96,37	79,32	10,93	71,45	78,94	82,82	87,29	89,02	90,00	91,31	
4	94,72	-0,70	6,06	6,10	96,57	79,26	11,00	71,50	78,85	82,92	87,34	88,95	90,01	91,26	
5	94,75	-0,66	5,98	6,01	96,31	79,46	10,87	71,75	79,00	82,91	87,39	89,30	90,01	91,52	
6	94,64	-0,66	6,02	6,06	96,29	79,15	10,97	71,22	78,69	82,70	87,08	88,94	89,83	91,24	
7	94,38	-0,65	6,11	6,14	96,08	78,46	11,16	70,66	78,02	82,10	86,50	88,24	89,36	90,70	
8	94,66	-0,68	6,04	6,07	96,40	79,17	10,98	71,57	78,74	82,79	87,18	88,78	89,95	91,18	
9	94,71	-0,62	5,96	5,99	95,90	79,36	10,89	71,64	78,95	82,88	87,27	89,06	90,05	91,45	
10	94,70	-0,66	5,97	6,01	96,30	79,34	10,87	71,42	78,91	83,03	87,23	88,89	90,00	91,28	
QUIMBARRA															
1	98,49	-0,09	0,62	0,62	98,69	95,31	1,10	94,38	95,16	95,70	96,14	96,48	96,47	97,01	
2	98,53	-0,10	0,50	0,51	101,85	95,56	0,87	94,53	95,50	95,89	96,26	96,30	96,49	96,71	
3	98,58	-0,13	0,54	0,56	103,15	95,65	0,93	94,73	95,56	96,02	96,41	96,49	96,55	96,80	
4	98,52	-0,11	0,53	0,54	101,77	95,52	0,92	94,68	95,41	95,84	96,29	96,32	96,45	96,75	
5	98,48	-0,10	0,59	0,60	99,66	95,33	1,04	94,36	95,22	95,84	96,13	96,22	96,50	96,77	
6	98,57	-0,09	0,52	0,53	99,76	95,63	0,92	94,40	95,51	95,89	96,37	96,68	96,61	97,10	
7	98,56	-0,15	0,60	0,62	104,32	95,51	1,01	94,69	95,36	95,88	96,38	96,65	96,52	97,02	
8	98,51	-0,12	0,52	0,54	103,47	95,51	0,89	94,59	95,43	95,86	96,25	96,25	96,42	96,69	
9	98,48	-0,11	0,53	0,54	102,22	95,42	0,92	94,13	95,26	95,72	96,16	96,45	96,36	96,86	
10	98,51	-0,14	0,51	0,53	105,58	95,51	0,86	94,17	95,39	95,72	96,22	96,52	96,32	96,88	

Reprodutibilidade úmido	PANTANO GRANDE A							PANTANO GRANDE P						
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
	<i>ISO 2470 Br</i>													
C.V.	0,10%	0,19%	0,68%	0,62%	0,30%	0,29%	0,28%	0,27%	0,10%	0,42%	0,17%	0,11%	0,42%	0,43%
Média	27,42	27,47	26,55	27,13	27,60	27,42	27,34	45,51	45,65	44,07	45,50	45,44	44,97	43,21
Erro padrão	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,03	0,03
Mediana	27,41	27,48	26,57	27,06	27,64	27,45	27,37	45,56	45,66	44,01	45,51	45,46	44,95	43,10
Desvio padrão	0,03	0,05	0,18	0,17	0,08	0,08	0,08	0,12	0,05	0,19	0,08	0,05	0,19	0,19
Intervalo	0,13	0,18	0,50	0,44	0,25	0,23	0,23	0,33	0,18	0,51	0,27	0,16	0,52	0,48
Mínimo	27,34	27,36	26,28	26,95	27,46	27,29	27,22	45,32	45,55	43,84	45,34	45,36	44,72	43,01
Máximo	27,47	27,54	26,78	27,39	27,71	27,52	27,45	45,65	45,73	44,35	45,61	45,52	45,24	43,49
Contagem	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	29,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
I.C.(95,0%)	0,01	0,02	0,07	0,06	0,03	0,03	0,03	0,05	0,02	0,07	0,03	0,02	0,07	0,07

Reprodutibilidade úmido	PANTANO GRANDE A							PANTANO GRANDE P						
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
	<i>YI E313-00</i>													
C.V.	1,02%	0,82%	1,22%	1,26%	1,39%	0,31%	1,40%	0,96%	0,70%	1,88%	0,66%	0,44%	1,31%	1,53%
Média	45,38	45,36	47,47	46,03	45,29	46,51	46,26	18,40	18,47	19,71	18,33	18,25	19,41	22,44
Erro padrão	0,08	0,07	0,11	0,11	0,12	0,03	0,12	0,03	0,02	0,07	0,02	0,01	0,05	0,06
Mediana	45,65	45,54	47,44	45,95	45,36	46,57	46,62	18,49	18,52	19,78	18,39	18,27	19,33	22,39
Desvio padrão	0,46	0,37	0,58	0,58	0,63	0,14	0,65	0,18	0,13	0,37	0,12	0,08	0,25	0,34
Intervalo	1,29	1,04	1,63	1,52	1,72	0,46	1,67	0,48	0,44	1,10	0,43	0,30	0,79	1,06
Mínimo	44,59	44,70	46,65	45,28	44,37	46,28	45,22	18,10	18,24	19,14	18,11	18,06	18,99	21,99
Máximo	45,88	45,74	48,28	46,80	46,09	46,74	46,89	18,58	18,68	20,24	18,54	18,36	19,78	23,05
Contagem	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	29,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
I.C.(95,0%)	0,17	0,14	0,22	0,22	0,24	0,05	0,24	0,07	0,05	0,14	0,05	0,03	0,10	0,13

Reprodutibilidade úmido

QUIMBARRA	C/2°							% Reflectance						
15%	L*	a*	b*	C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	400	450	500	550	600	650	700
1	81,32	-0,61	0,90	1,09	124,31	58,19	1,46	55,71	58,17	59,06	59,21	58,70	58,86	58,47
2	80,90	-0,49	1,19	1,28	112,26	57,16	2,21	54,45	57,11	58,18	58,37	58,11	58,45	58,15
3	81,28	-0,65	0,80	1,03	129,16	58,23	1,20	55,75	58,18	58,99	59,15	58,63	58,65	58,28
4	81,09	-0,61	1,09	1,25	119,49	57,59	1,87	55,00	57,52	58,54	58,76	58,38	58,54	58,17
20%														
1	82,15	-0,60	0,94	1,12	122,68	59,67	1,54	57,13	59,59	60,52	60,74	60,34	60,43	60,16
2	81,82	-0,52	1,14	1,26	114,43	58,85	2,07	56,17	58,80	59,84	60,07	59,77	60,07	59,76
3	82,18	-0,59	1,00	1,16	120,73	59,67	1,68	56,94	59,60	60,54	60,79	60,37	60,50	60,21
4	81,99	-0,59	1,35	1,47	113,73	58,96	2,45	56,08	58,87	60,07	60,41	60,15	60,39	60,12
40%														
1	82,85	-0,42	1,63	1,69	104,33	60,23	3,20	57,21	60,16	61,53	61,93	61,89	62,50	62,40
2	83,10	-0,60	1,50	1,62	111,64	60,85	2,75	57,73	60,73	61,98	62,50	62,32	62,54	62,52
3	83,10	-0,54	1,38	1,48	111,17	60,97	2,54	58,01	60,86	61,98	62,49	62,37	62,61	62,63
4	82,91	-0,45	1,60	1,67	105,77	60,37	3,10	57,27	60,22	61,54	62,06	62,15	62,51	62,60

	15%	20%	40%	15%	20%	40%
	ISO 2470 Br			YI E313-00		
C.V.	0,8%	0,7%	0,5%	23%	19%	9%
Média	57,79	59,29	60,60	1,68	1,93	2,90
Erro padrão	0,07	0,06	0,05	0,06	0,06	0,04
Mediana	57,90	59,30	60,59	1,67	1,87	2,91
Desvio padrão	0,45	0,39	0,32	0,39	0,36	0,27
Intervalo	1,15	0,92	0,86	1,13	1,05	0,76
Mínimo	57,12	58,79	60,17	1,15	1,43	2,50
Máximo	58,27	59,71	61,03	2,28	2,48	3,26
I.C.(95,0%)	0,14	0,13	0,10	0,13	0,12	0,09

**ANEXO 4 - Valores colorimétricos dos minerais industriais - método tradicional e sistema Colorcell**

Valores colorimétricos das amostras PANTANO GRANDE - método tradicional

SECO	C/2°						% Reflectância (nm)							
	Alimentação	L*	a*	b*	C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	400	450	500	550	600	650
Tanque 1	90,69	3,44	9,06	9,69	69,21	67,13	20,43	60,90	66,76	70,33	75,97	84,80	88,14	90,19
Tanque 2	90,89	3,35	8,94	9,55	69,45	67,67	20,12	61,83	67,33	70,96	76,45	84,75	88,43	90,10
Tanque 3	90,67	3,66	9,11	9,82	68,12	67,04	20,72	61,06	66,69	70,25	75,78	84,95	88,37	90,43
Tanque 4	90,81	3,54	9,05	9,72	68,66	67,37	20,49	61,19	67,06	70,83	76,13	84,73	88,65	90,39
Tanque 5	90,93	3,47	8,79	9,45	68,45	67,90	19,91	62,17	67,58	71,14	76,42	85,07	88,66	90,53
Tanque 6	91,14	3,30	8,97	9,56	69,77	68,13	20,08	62,37	67,75	71,38	76,98	85,66	88,80	90,74
Tanque 7	91,13	3,29	9,17	9,74	70,25	67,88	20,43	61,88	67,50	71,37	76,97	85,60	88,87	90,70
Tanque 8	91,80	2,84	8,28	8,75	71,07	70,24	18,31	64,65	69,90	73,33	78,74	86,48	89,24	90,97
Tanque 9	91,33	2,93	8,61	9,09	71,18	68,94	19,07	63,07	68,63	72,15	77,66	85,57	88,49	90,23
Produto	L*	a*	b*	C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	400	450	500	550	600	650	700
Tanque 1	95,77	-0,76	5,22	5,27	98,33	82,72	9,30	75,90	82,33	85,90	89,83	91,14	91,96	93,00
Tanque 2	95,82	-0,85	5,32	5,39	99,11	82,71	9,42	75,85	82,33	86,09	89,98	91,10	91,98	92,91
Tanque 3	95,67	-0,68	5,33	5,38	97,22	82,33	9,60	75,05	81,98	85,70	89,48	91,05	91,99	93,10
Tanque 4	95,51	-0,58	5,62	5,65	95,85	81,58	10,21	74,25	81,27	85,13	89,05	90,56	91,83	92,69
Tanque 5	95,55	-0,68	5,47	5,51	97,12	81,86	9,85	74,56	81,51	85,28	89,19	90,78	91,69	92,73
Tanque 6	95,82	-0,61	5,33	5,37	96,53	82,65	9,63	75,70	82,35	85,92	89,87	91,36	92,29	93,27
Tanque 7	95,69	-0,58	6,00	6,03	95,52	81,47	10,90	74,16	81,17	85,07	89,55	91,31	92,35	93,28
Tanque 8	96,19	-0,69	4,22	4,27	99,24	84,96	7,48	78,80	84,66	87,70	90,73	91,78	92,50	93,41
Tanque 9	95,94	-0,76	4,19	4,26	100,27	84,41	7,39	78,26	84,19	87,22	90,17	91,03	91,65	92,25

Valores colorimétricos médios determinados para os minerais industriais - método tradicional

SECO	C/2°					% Reflectância (nm)									
	L*	a*	b*	C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	400	450	500	550	600	650	700	
PANTANO GRANDE A GE=88	90,89	3,44	9,01	9,65	69,13	67,59	20,31	61,63	67,24	70,89	76,38	85,08	88,56	90,44	
PANTANO GRANDE A GE=90	91,57	2,89	8,44	8,92	71,12	69,59	18,69	63,86	69,26	72,74	78,20	86,03	88,87	90,60	
PANTANO GRANDE P GE=88	95,69	-0,68	5,47	5,51	97,10	82,19	9,84	75,06	81,85	85,58	89,56	91,04	92,01	93,00	
PANTANO GRANDE P GE=90	96,06	-0,72	4,21	4,27	99,76	84,69	7,44	78,53	84,43	87,46	90,45	91,41	92,08	92,83	
PANTANO GRANDE FINAL	94,68	-0,67	6,04	6,08	96,34	79,21	10,99	71,39	78,77	82,78	87,21	88,94	89,94	91,28	
CAPIM	95,79	-0,32	4,41	4,42	94,15	83,83	8,15	75,92	83,45	86,83	89,43	91,25	91,99	92,47	
QUIMBARRA	98,57	-0,16	0,73	0,75	102,43	95,38	1,27	93,83	95,30	95,81	96,38	96,69	96,59	97,10	
MONEGO	95,66	-0,05	1,69	1,69	91,60	86,98	3,23	84,79	86,80	87,95	89,16	89,86	90,31	90,63	
BRUMADO FINO	95,66	-0,01	2,60	2,60	90,13	86,34	4,93	82,65	85,74	87,93	89,39	90,12	90,87	91,23	
BRUMADO GROSSO	86,99	0,51	4,44	4,48	83,73	65,52	9,43	60,70	65,05	67,55	70,46	72,14	73,00	73,58	

Correlação da alvura medida no LAPROM e na empresa OLIVÉRIO - método tradicional

	Medido		Previsto	Diferença
	OLIVÉRIO	LAPROM	OLIVÉRIO	
Tanque 1 P	88,5	82,72	89,12	0,62
Tanque 2 P	88,9	82,33	88,79	-0,11
Tanque 3 P	88,4	82,33	88,79	0,39
Tanque 4 P	88,9	81,58	88,16	-0,74
Tanque 5 P	88,5	81,86	88,40	-0,10
Tanque 6 P	88,5	82,65	89,06	0,56
Tanque 7 P	87,3	81,36	87,98	0,68
Tanque 8 P	90,6	84,96	90,99	0,39
Tanque 9 A	77,6	68,94	77,58	-0,02
Tanque 9 P	90,2	84,41	90,54	0,34
Especial	93,3	86,24	92,06	-1,24
Produto final	87	79,22	86,19	-0,81
			ERRO	4,34

Valores colorimétricos das amostras PANTANO GRANDE - sistema Colorcell

POLPA	C/2°					ISO 2470 Br YI E313-00		% Reflectância (nm)						
	Alimentação	L*	a*	b*	C*			h°	400	450	500	550	600	650
Tanque 1	68,59	6,99	16,27	17,71	66,75	27,41	44,75	22,11	27,06	30,63	36,41	46,71	50,81	52,67
Tanque 2	68,60	7,06	16,29	17,75	66,57	27,41	44,86	22,15	27,07	30,59	36,42	46,81	50,90	52,83
Tanque 3	68,35	7,57	17,23	18,82	66,28	26,57	47,42	21,00	26,20	29,92	35,90	46,82	51,33	53,44
Tanque 4	68,50	7,27	16,69	18,20	66,46	27,06	45,94	21,61	26,69	30,34	36,19	46,80	51,08	53,01
Tanque 5	68,93	7,26	16,51	18,04	66,28	27,64	45,36	22,19	27,29	30,92	36,77	47,43	51,77	53,72
Tanque 6	69,03	7,20	17,21	18,65	67,30	27,32	46,65	21,63	26,95	30,79	36,96	47,59	52,10	54,12
Tanque 7	68,82	6,82	16,72	18,06	67,80	27,39	45,37	21,92	27,01	30,77	36,80	46,98	51,04	52,68
Tanque 8	69,46	5,70	15,77	16,77	70,14	28,70	41,95	23,28	28,31	32,13	38,07	47,06	50,67	52,03
Tanque 9	69,51	6,07	16,16	17,26	69,43	28,51	43,11	22,95	28,11	31,92	38,05	47,47	51,38	53,25
Produto	L*	a*	b*	C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	400	450	500	550	600	650	700
Tanque 1	78,09	-1,59	8,97	9,11	100,08	45,35	18,17	36,87	44,98	49,57	53,89	54,92	55,85	56,07
Tanque 2	78,30	-1,59	9,05	9,19	99,98	45,59	18,31	36,80	45,24	49,86	54,26	55,33	56,26	56,53
Tanque 3	77,38	-1,58	9,43	9,56	99,54	43,88	19,26	35,19	43,53	48,17	52,72	53,82	54,65	54,75
Tanque 4	78,21	-1,61	8,99	9,13	100,12	45,52	18,19	36,96	45,13	49,78	54,10	55,09	56,07	56,33
Tanque 5	78,21	-1,68	9,03	9,18	100,56	45,48	18,19	36,85	45,10	49,79	54,13	55,06	55,91	55,97
Tanque 6	77,95	-1,48	9,39	9,50	98,95	44,76	19,17	36,08	44,44	49,08	53,65	54,78	55,80	55,78
Tanque 7	77,56	-1,28	10,67	10,74	96,83	43,07	22,05	34,11	42,78	47,58	53,02	54,57	55,65	55,72
Tanque 8	78,90	-1,64	8,28	8,44	101,22	47,24	16,56	39,06	46,81	51,34	55,27	56,01	57,09	57,35
Tanque 9	78,50	-1,76	8,12	8,31	102,24	46,74	16,19	38,37	46,33	50,87	54,58	55,24	56,02	56,04



## Valores colorimétricos determinados para os minerais industriais - sistema Colorcell

POLPA	C/2°					ISO 2470 Br	YI E313-00	% Reflectância (nm)						
	L*	a*	b*	C*	h°			400	450	500	550	600	650	700
PANTANO GRANDE A GE=88	68,69	7,17	16,70	18,17	66,78	27,26	45,76	21,80	26,89	30,56	36,49	47,02	51,29	53,21
PANTANO GRANDE A GE=90	69,48	5,88	15,96	17,01	69,78	28,61	42,53	23,12	28,21	32,03	38,06	47,26	51,02	52,64
PANTANO GRANDE P GE=88	77,96	-1,55	9,36	9,49	99,44	44,81	19,05	36,12	44,45	49,12	53,68	54,80	55,74	55,88
PANTANO GRANDE P GE=90	78,70	-1,70	8,20	8,38	101,73	46,99	16,38	38,71	46,57	51,11	54,93	55,63	56,56	56,69
CAPIM 30%	81,19	-0,66	6,35	6,39	95,97	52,71	13,12	44,64	52,22	56,07	58,86	60,44	61,17	61,19
QUIMBARRA 30%	82,53	-0,50	1,36	1,44	110,11	59,92	2,54	57,02	59,80	60,98	61,37	61,34	61,56	61,55
MONEGO 30%	80,10	-0,41	3,16	3,19	97,35	53,81	6,66	50,37	53,60	55,53	56,98	57,42	58,03	57,94
BRUMADO FINO 30%	77,37	-0,69	3,87	3,93	100,15	48,69	8,16	44,68	48,43	50,83	52,28	52,74	53,32	53,31
BRUMADO GROSSO 30%	61,95	-0,40	4,61	4,63	95,00	27,47	12,00	24,42	27,33	28,98	30,44	30,75	31,34	31,22

**ANEXO 5 - Comparativo entre os valores colorimétricos determinados através dos dois  
distintos métodos**

Diferença (seco - úmido) entre os valores colorimétricos determinados para as amostras PANTANO GRANDE

Diferença (seco - úmido)								% Reflectância (nm)						
	L*	a*	b*	C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	400	450	500	550	600	650	700
PANTANO GRANDE A														
Tanque 1	22,11	-3,55	-7,21	-8,02	2,46	39,72	-24,32	38,78	39,70	39,70	39,56	38,09	37,33	37,52
Tanque 2	22,28	-3,71	-7,35	-8,20	2,88	40,26	-24,74	39,68	40,26	40,36	40,03	37,94	37,53	37,27
Tanque 3	22,32	-3,91	-8,12	-9,00	1,84	40,47	-26,70	40,07	40,48	40,33	39,88	38,13	37,04	36,99
Tanque 4	22,31	-3,73	-7,63	-8,48	2,20	40,31	-25,46	39,58	40,37	40,49	39,94	37,93	37,57	37,38
Tanque 5	21,99	-3,79	-7,73	-8,59	2,18	40,26	-25,45	39,98	40,30	40,22	39,64	37,63	36,89	36,81
Tanque 6	22,11	-3,89	-8,24	-9,10	2,47	40,81	-26,57	40,74	40,80	40,58	40,02	38,07	36,70	36,62
Tanque 7	22,31	-3,53	-7,55	-8,32	2,45	40,49	-24,94	39,96	40,49	40,60	40,16	38,62	37,83	38,02
Tanque 8	22,34	-2,86	-7,49	-8,01	0,93	41,54	-23,65	41,37	41,59	41,19	40,67	39,42	38,58	38,94
Tanque 9	21,82	-3,13	-7,55	-8,17	1,75	40,43	-24,04	40,12	40,52	40,23	39,61	38,11	37,11	36,99

Diferença (seco - úmido)								% Reflectância (nm)						
	L*	a*	b*	C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	400	450	500	550	600	650	700
PANTANO GRANDE P														
Tanque 1	17,68	0,83	-3,75	-3,84	-1,75	37,37	-8,87	39,03	37,35	36,32	35,94	36,22	36,10	36,93
Tanque 2	17,52	0,74	-3,74	-3,81	-0,88	37,12	-8,90	39,05	37,09	36,23	35,72	35,77	35,72	36,37
Tanque 3	18,29	0,91	-4,09	-4,18	-2,32	38,45	-9,66	39,86	38,45	37,53	36,76	37,23	37,34	38,35
Tanque 4	17,29	1,03	-3,37	-3,49	-4,27	36,07	-7,98	37,29	36,14	35,35	34,95	35,47	35,76	36,36
Tanque 5	17,34	1,00	-3,56	-3,67	-3,44	36,38	-8,34	37,70	36,41	35,49	35,06	35,72	35,78	36,76
Tanque 6	17,87	0,87	-4,06	-4,14	-2,42	37,89	-9,54	39,61	37,92	36,83	36,21	36,58	36,49	37,49
Tanque 7	18,13	0,70	-4,67	-4,72	-1,31	38,40	-11,16	40,05	38,39	37,49	36,53	36,74	36,69	37,56
Tanque 8	17,28	0,96	-4,06	-4,17	-1,97	37,72	-9,08	39,74	37,86	36,36	35,46	35,77	35,41	36,06
Tanque 9	17,44	1,00	-3,93	-4,05	-1,98	37,68	-8,79	39,89	37,85	36,35	35,59	35,79	35,62	36,21

Relações (seco/úmido) entre os valores colorimétricos determinados para as amostras PANTANO GRANDE

Relação (seco/úmido)								% Reflectância (nm)						
	L*	a*	b*	C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	400	450	500	550	600	650	700
PANTANO GRANDE A														
Tanque 1	132%	49%	56%	55%	104%	245%	46%	275%	247%	230%	209%	182%	173%	171%
Tanque 2	132%	47%	55%	54%	104%	247%	45%	279%	249%	232%	210%	181%	174%	171%
Tanque 3	133%	48%	53%	52%	103%	252%	44%	291%	255%	235%	211%	181%	172%	169%
Tanque 4	133%	49%	54%	53%	103%	249%	45%	283%	251%	233%	210%	181%	174%	171%
Tanque 5	132%	48%	53%	52%	103%	246%	44%	280%	248%	230%	208%	179%	171%	169%
Tanque 6	132%	46%	52%	51%	104%	249%	43%	288%	251%	232%	208%	180%	170%	168%
Tanque 7	132%	48%	55%	54%	104%	248%	45%	282%	250%	232%	209%	182%	174%	172%
Tanque 8	132%	50%	52%	52%	101%	245%	44%	278%	247%	228%	207%	184%	176%	175%
Tanque 9	131%	48%	53%	53%	103%	242%	44%	275%	244%	226%	204%	180%	172%	169%

Relação (seco/úmido)								% Reflectância (nm)						
	L*	a*	b*	C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	400	450	500	550	600	650	700
PANTANO GRANDE P														
Tanque 1	123%	48%	58%	58%	98%	182%	51%	206%	183%	173%	167%	166%	165%	166%
Tanque 2	122%	53%	59%	59%	99%	181%	51%	206%	182%	173%	166%	165%	163%	164%
Tanque 3	124%	43%	57%	56%	98%	188%	50%	213%	188%	178%	170%	169%	168%	170%
Tanque 4	122%	36%	62%	62%	96%	179%	56%	201%	180%	171%	165%	164%	164%	165%
Tanque 5	122%	41%	61%	60%	97%	180%	54%	202%	181%	171%	165%	165%	164%	166%
Tanque 6	123%	41%	57%	56%	98%	185%	50%	210%	185%	175%	167%	167%	165%	167%
Tanque 7	123%	45%	56%	56%	99%	189%	49%	217%	190%	179%	169%	167%	166%	167%
Tanque 8	122%	42%	51%	51%	98%	180%	45%	202%	181%	171%	164%	164%	162%	163%
Tanque 9	122%	43%	52%	51%	98%	181%	46%	204%	182%	171%	165%	165%	164%	165%

Relações (seco/úmido) e diferença (seco - úmido) entre os valores colorimétricos determinados para os minerais industriais

Relação (seco/úmido)	% Reflectância (nm)													
	L*	a*	b*	C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	400	450	500	550	600	650	700
PANTANO GRANDE A GE=88	132%	48%	54%	53%	104%	248%	44%	283%	250%	232%	209%	181%	173%	170%
PANTANO GRANDE A GE=90	132%	49%	53%	52%	102%	243%	44%	276%	246%	227%	205%	182%	174%	172%
PANTANO GRANDE P GE=88	123%	44%	58%	58%	98%	183%	52%	208%	184%	174%	167%	166%	165%	166%
PANTANO GRANDE P GE=90	122%	42%	51%	51%	98%	180%	45%	203%	181%	171%	165%	164%	163%	164%
CAPIM	118%	48%	69%	69%	98%	159%	62%	170%	160%	155%	152%	151%	150%	151%
QUIMBARRA	119%	32%	54%	52%	93%	159%	50%	165%	159%	157%	157%	158%	157%	158%
MONEGO	119%	12%	53%	53%	94%	162%	48%	168%	162%	158%	156%	156%	156%	156%
BRUMADO FINO	124%	1%	67%	66%	90%	177%	60%	185%	177%	173%	171%	171%	170%	171%
BRUMADO GROSSO	140%	-127%	96%	97%	88%	238%	79%	249%	238%	233%	232%	235%	233%	236%

Diferença (seco - úmido)	% Reflectância (nm)													
	L*	a*	b*	C*	h°	ISO 2470 Br	YI E313-00	400	450	500	550	600	650	700
PANTANO GRANDE A GE=88	22,20	-3,73	-7,69	-8,53	2,35	40,33	-25,45	39,83	40,34	40,33	39,89	38,06	37,27	37,23
PANTANO GRANDE A GE=90	22,08	-2,99	-7,52	-8,09	1,34	40,99	-23,84	40,75	41,05	40,71	40,14	38,76	37,84	37,97
PANTANO GRANDE P GE=88	17,73	0,87	-3,89	-3,98	-2,34	37,38	-9,21	38,94	37,39	36,46	35,88	36,24	36,27	37,12
PANTANO GRANDE P GE=90	17,36	0,98	-4,00	-4,11	-1,97	37,70	-8,94	39,82	37,86	36,35	35,52	35,78	35,52	36,14
CAPIM	14,60	0,34	-1,94	-1,97	-1,82	31,12	-4,97	31,28	31,23	30,76	30,57	30,81	30,82	31,27
QUIMBARRA	16,04	0,34	-0,63	-0,70	-7,68	35,46	-1,27	36,81	35,50	34,83	35,01	35,35	35,02	35,56
MONEGO	15,56	0,36	-1,47	-1,50	-5,76	33,17	-3,44	34,42	33,20	32,42	32,18	32,44	32,28	32,69
BRUMADO FINO	18,29	0,69	-1,27	-1,33	-10,02	37,65	-3,24	37,96	37,31	37,09	37,11	37,38	37,55	37,92
BRUMADO GROSSO	25,04	0,92	-0,17	-0,15	-11,27	38,05	-2,57	36,28	37,72	38,56	40,03	41,39	41,65	42,35

**ANEXO 6 - Influência da percentagem de sólidos em polpa nos valores colorimétricos**

## Influência da % de sólidos em polpa para a amostra PANTANO GRANDE P

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab	ISO 2470 Br	YI E313-00
26%	78,7	-1,5	8,4					46,7	17,0
21%	78,6	-1,5	8,3	0,1	0,0	0,1	0,1	46,7	16,9
17%	78,5	-1,5	8,2	0,2	0,0	0,2	0,3	46,6	16,6

## Influência da % de sólidos em polpa para a amostra CAPIM

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab	ISO 2470 Br	YI E313-00
30%	81,2	-0,7	6,4					52,7	13,1
24%	81,2	-0,7	6,3	0,0	0,0	0,0	0,0	52,7	13,1
20%	81,2	-0,7	6,3	0,0	0,1	0,0	0,1	52,7	13,0

## Influência da % de sólidos em polpa para a amostra QUIMBARRA

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab	ISO 2470 Br	YI E313-00
30%	82,5	-0,5	1,4					59,9	2,5
25%	82,3	-0,5	1,2	0,2	0,0	0,1	0,3	59,7	2,2
20%	82,0	-0,6	1,0	0,6	0,1	0,3	0,6	59,2	1,8

## Influência da % de sólidos em polpa para a amostra MONEGO

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab	ISO 2470 Br	YI E313-00
30%	80,1	-0,4	3,2					53,8	6,7
24%	79,9	-0,5	3,1	0,2	0,0	0,1	0,2	53,6	6,4
20%	79,6	-0,5	3,0	0,5	0,1	0,2	0,5	53,2	6,2

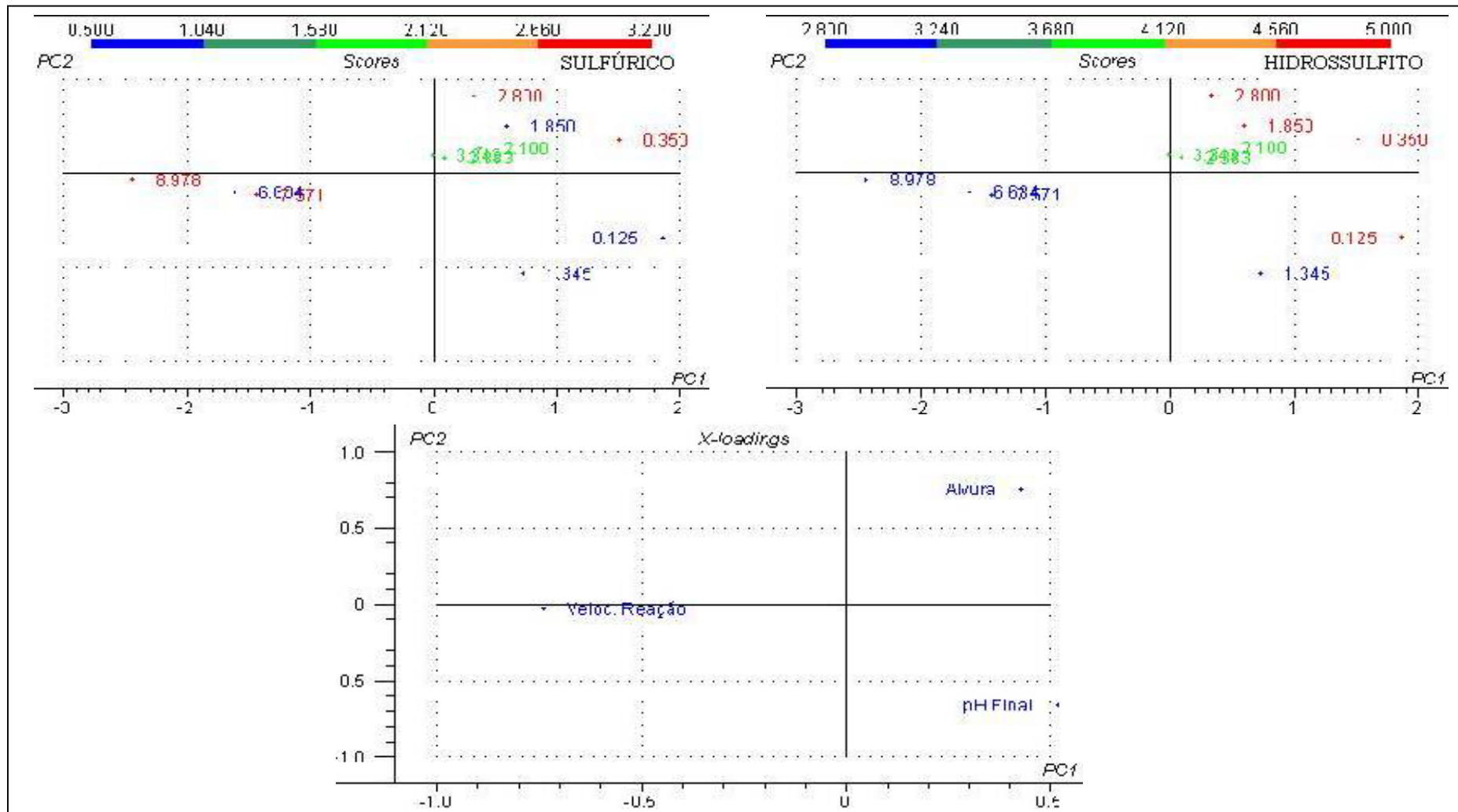
## Influência da % de sólidos em polpa para a amostra BRUMADO FINO

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab	ISO 2470 Br	YI E313-00
30%	77,4	-0,7	3,9					48,7	8,2
24%	76,2	-0,7	3,5	1,2	0,0	0,4	1,2	47,2	7,4
20%	75,1	-0,7	3,1	2,3	0,0	0,7	2,4	45,7	6,7

**ANEXO 7 - Influência dos reagentes utilizados na etapa de alvejamento**

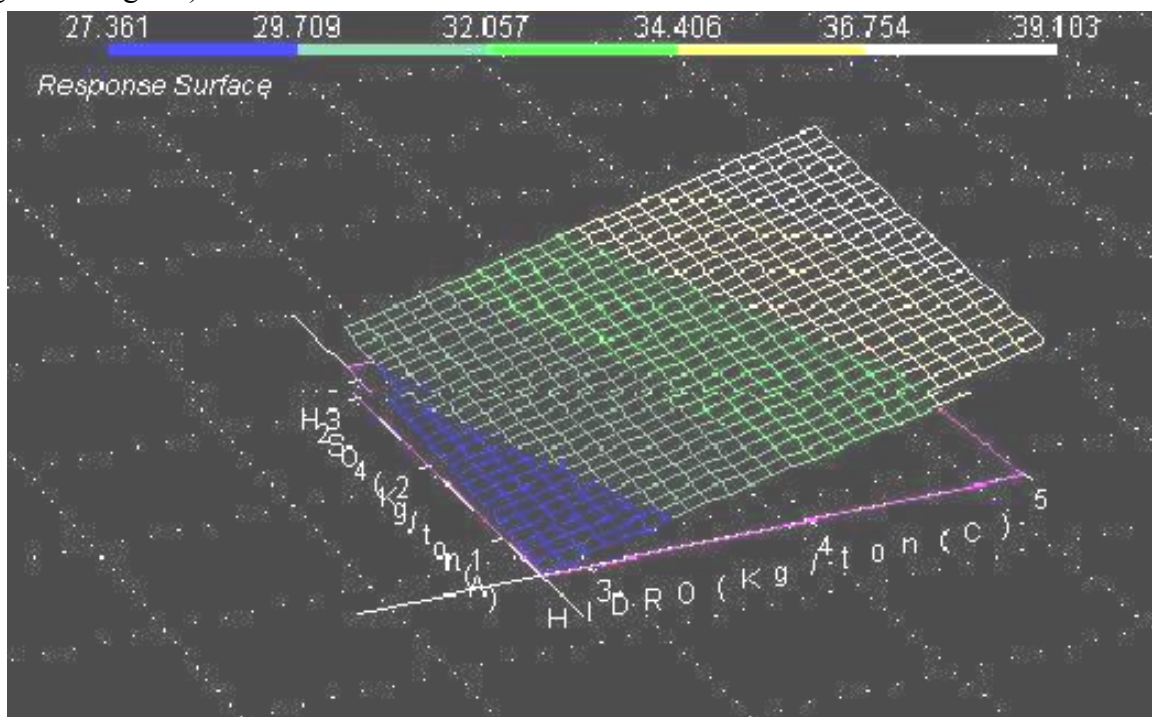


Influência do ácido sulfúrico e do hidrossulfito na velocidade de reação. As barras ilustradas nos gráficos indicam a dosagem de reagente utilizada e os valores indicados em cada ponto indicam o valor da velocidade de reação dos experimentos de alveijamento.

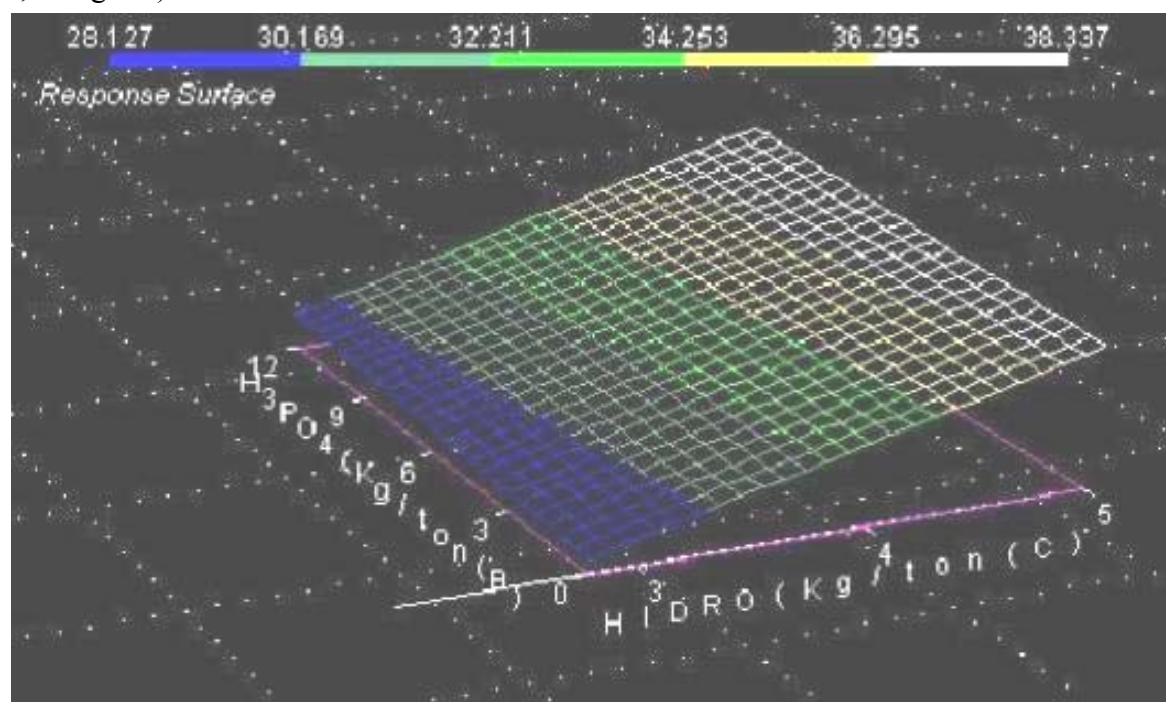


A barra ilustrada nos gráficos indica o valor da alvura em polpa obtida com as dosagens de reagentes representadas nos eixos dos gráficos.

Influência da dosagem de hidrossulfito e de ácido sulfúrico (a dosagem de ácido fosfórico igual a 6 Kg/ton) na alvura final

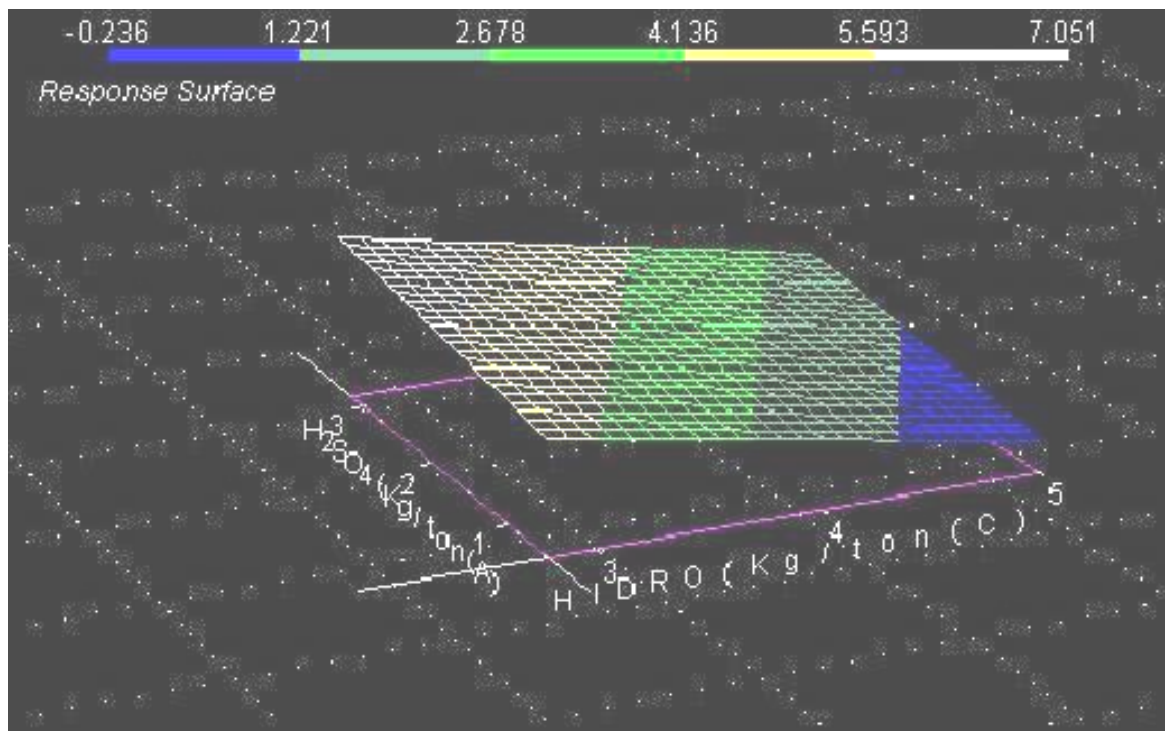


Influência da dosagem de hidrossulfito e de ácido fosfórico (dosagem de ácido sulfúrico igual a 1,85 Kg/ton) na alvura final

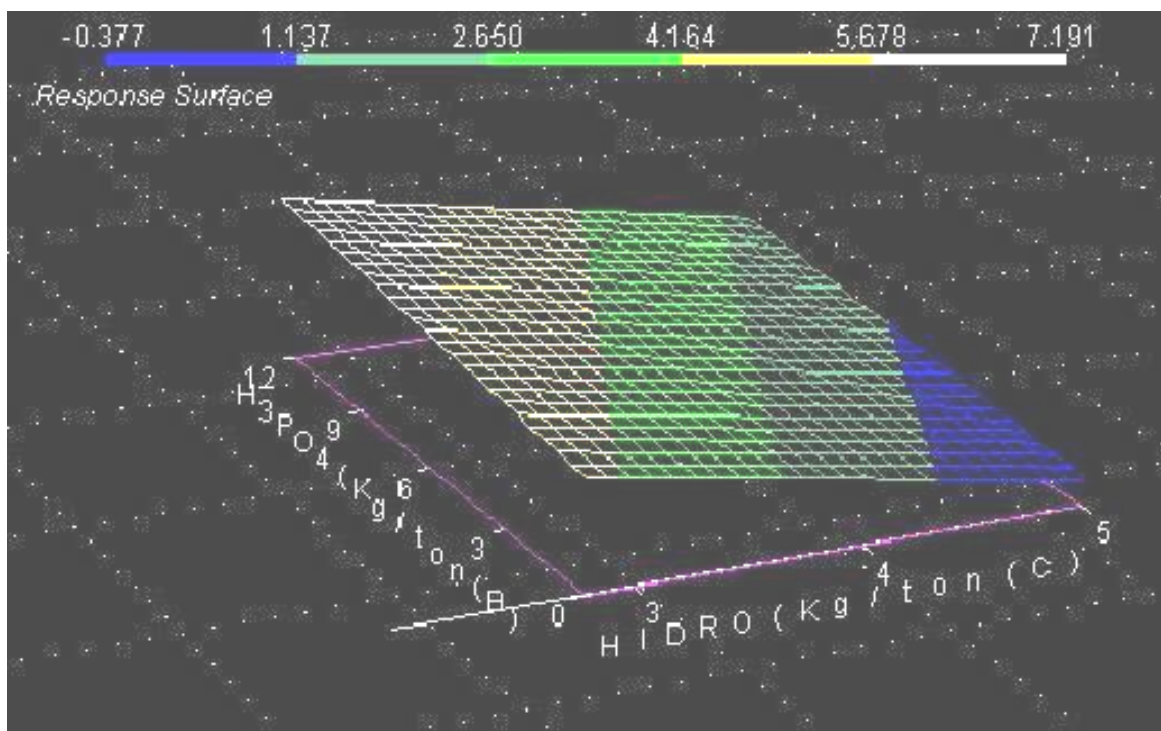


A barra ilustrada nos gráficos indica o valor da velocidade de reação obtida com as dosagens de reagentes representadas nos eixos dos gráficos.

Influência da dosagem de hidrossulfito e de ácido sulfúrico (dosagem de ácido fosfórico igual 6 Kg/ton) na velocidade de reação



Influência da dosagem de hidrossulfito e de ácido fosfórico (dosagem de ácido sulfúrico igual 1,85 Kg/ton) na velocidade de reação



**ANEXO 8 - Valores colorimétricos e diferenças colorimétricas para os produtos  
alvejados em laboratório**

Parâmetros colorimétricos para as amostras alvejadas em laboratório - método tradicional

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
Alimentação	89,4	3,3	13,1				
1	92,5	1,3	9,8	-3,2	2,0	3,4	5,0
2	94,8	-0,6	6,1	-5,4	3,9	7,0	9,7
3	93,9	0,0	7,7	-4,6	3,3	5,4	7,8
4	92,3	1,7	9,8	-2,9	1,6	3,3	4,7
5	91,5	2,0	11,1	-2,2	1,3	2,1	3,3
6	94,0	0,1	7,9	-4,7	3,3	5,2	7,7
7	93,1	0,5	9,1	-3,8	2,8	4,0	6,2
8	92,0	1,6	10,0	-2,7	1,7	3,1	4,5
9	94,3	-0,4	7,4	-4,9	3,7	5,7	8,5
10	93,6	0,2	8,4	-4,3	3,1	4,8	7,1
11	93,4	-0,6	8,5	-4,1	3,9	4,7	7,3

Parâmetros colorimétricos para as amostras alvejadas em laboratório - equipamento Colorcell

	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
Alimentação	65,5	8,0	23,0				
1	71,6	3,2	17,5	-6,2	4,9	5,5	9,6
2	75,5	-1,0	11,3	-10,1	9,0	11,7	17,9
3	74,0	0,5	14,3	-8,4	7,5	8,5	14,2
4	70,6	4,4	18,6	-5,1	3,6	4,3	7,6
5	69,4	4,6	18,9	-3,9	3,4	3,9	6,5
6	73,6	0,7	14,7	-8,1	7,2	8,3	13,7
7	71,7	0,3	13,4	-6,2	7,9	9,7	14,0
8	70,6	4,0	18,5	-5,1	4,0	4,5	7,9
9	75,1	-1,0	11,7	-9,6	9,0	11,4	17,4
10	73,2	1,1	15,1	-7,7	6,9	7,9	13,0
11	74,7	-0,6	12,7	-9,2	8,6	10,3	16,2

**ANEXO 9 - Glossário de termos estatísticos**

Amostra - Objeto na qual dados são coletados. Em planejamento experimental cada experimento separado é uma amostra.

Amostras de teste - Amostras adicionais que não são usadas durante a fase de calibração, mas sim, para validar um modelo já calibrado. Os dados para essas amostras consistem em valores X (para PCA) ou de ambos os valores X e Y (para regressão). O modelo é usado para prever valores novos para essas amostras, e os valores preditos são então comparados com os observados.

Análise de Componente Principal (PCA) - PCA é um método de modelamento bilinear que dá uma avaliação de interpretação da informação principal em uma tabela multidimensional de dados. A informação levada pelas variáveis originais é projetada sobre um número menor de variáveis ocultas chamadas componentes principais. O primeiro componente principal cobre a maioria da variação nos dados. O segundo componente principal é ortogonal ao primeiro e cobre a maioria da variação restante, e assim por diante. Através da plotagem dos componentes principais, a pessoa pode ver inter relações entre variáveis diferentes, e descobre e interpreta padrões de amostra, agrupamentos, semelhanças ou diferenças.

Análise de Variância - Método clássico para avaliar a significância de efeitos pela decomposição da variância de uma resposta em partes explicadas, relacionado a variações nos preditores, e uma parte residual que resume o erro experimental. Os resultados de ANOVA principais são: Soma dos Quadrados (SS), número de Graus de Liberdade (DF), Média Quadrada ( $MS=SS/DF$ ), valor F, valor p. O efeito de uma variável planejada em uma resposta é considerado significativo se as variações na resposta devido a variações na variável planejada é grande comparados com o erro experimental.

Calibração - Fase de análise de dados onde um modelo é ajustado aos dados disponíveis de forma a descrever os dados da melhor forma possível. Depois de calibração, a variação nos dados pode ser expressa como a soma de uma parte modelada (estrutura) e uma parte residual (ruído).

Colinearidade - Relação linear entre variáveis. Duas variáveis são colineares se o valor de uma variável pode ser computado do outro, usando uma relação linear. Três ou mais variáveis são colineares se uma delas pode ser expressa como uma função linear das outras. Variáveis não colineares são definidas como linearmente independentes. Colinearidade

é o principal problema dos modelos MLR, sendo que os métodos de projeção como PCA, PCR e PLS manejam bem a colinearidade.

Componente principal (PC) - Componentes principais (PCs) são variáveis compostas, isto é, funções lineares das variáveis originais, estimadas para conter, em ordem decrescente, a principal informação estruturada nos dados. Um PC é igual a um vetor. Os componentes principais são calculados em PCA e PCR. Componentes PLS também são denotados de PCs.

Correlação - Uma medida que expressa a relação linear entre duas variáveis. A correlação é computada como a raiz quadrada da covariância entre as duas variáveis divididas pelo produto das variâncias delas. Varia de -1 a +1. Correlação positiva indica um vínculo positivo entre as duas variáveis, isto é quando uma aumenta, a outra também tem uma tendência a aumentar. Quanto mais próximo de +1, maior é o vínculo. Correlação negativa indica um vínculo negativo entre as duas variáveis, isto é quando uma aumenta, a outra tem uma tendência a diminuir. Quanto mais próximo de -1, maior é o vínculo.

Covariância - Uma medida da relação linear entre duas variáveis. A covariância é determinada em uma escala que é função das escalas das duas variáveis, e pode não ser fácil a interpretar. Então, é normalmente mais simples estudar a correlação.

Critério dos Mínimos Quadrados - Base dos métodos clássicos de regressão que consistem em minimizar a soma dos quadrados dos resíduos. É equivalente a minimizar a distância média quadrada entre a resposta original e os valores ajustados.

Distribuição - Forma do diagrama de frequência de uma variável medida ou parâmetro calculado. Distribuições observadas podem ser representadas por um histograma.

Efeito principal - Variação média observada em uma resposta quando uma variável planejada varia do seu nível baixo ao alto. O efeito principal de uma variável planejada pode ser interpretado como uma variação linear gerada na resposta, quando esta variável planejada varia e as outras variáveis planejadas têm os seus valores comuns.

Efeitos confundidos - Dois (ou mais) efeitos são ditos confundidos quando a variação nas respostas não pode ser localizada pela variação nas variáveis planejadas para as quais esses efeitos estão associados. Efeitos confundidos podem ser separados executando-se alguns novos experimentos. Isto é útil quando alguns dos efeitos confundidos foram determinados significantes.



Erro experimental - Variação randômica na resposta que acontece naturalmente quando experiências são executadas. Uma estimativa do erro experimental é usada em testes de significância como uma comparação da variação estruturada que pode ser considerada pelos efeitos estudados. Erro experimental pode ser medido repetindo-se algumas experiências e computando-se o desvio padrão da resposta.

Intervalo de confiança - Intervalo de Confiança, este intervalo é calculado a partir de um nível de confiança determinado. Neste caso, estipulando-se 95% para o nível de confiança, podemos ter 95% de confiança de que a média da população esteja no intervalo: média  $\pm$  intervalo de confiança calculado.

Interação - Há uma interação entre duas variáveis planejadas quando o efeito da primeira variável depende do nível do outro. Isto significa que o efeito combinado das duas variáveis não é igual à soma dos efeitos principais delas. Uma interação que aumenta os efeitos principais é uma sinergia, uma interação que diminui os efeitos principais pode ser chamada um antagonismo.

Modelo - Equação matemática que resume variações em um conjunto de dados. Modelos estatísticos consistem em uma parte de estrutura e uma parte de erro. A parte de estrutura (informação) é usada para interpretação ou predição, e a parte do erro (ruído) deveria ser tão pequena quanto possível para o modelo ser correto.

Níveis - Possíveis valores de uma variável. Uma variável planejada tem no mínimo um nível baixo e outro alto que representam os valores extremos da sua variação. Às vezes, também são incluídos níveis intermediários no planejamento.

Ortogonal - Duas variáveis são ditas ortogonais se elas são completamente não correlacionadas, isto é, a correlação delas é 0. Em PCA e PCR, os componentes principais são ortogonais.

Otimização - Encontrar a maneira com que as variáveis planejadas geram ótimos valores de resposta.

Outlier - Uma observação (amostra periférica) ou variável (variável periférica) que é anormal comparada à principal parte dos dados. Pontos extremos necessariamente não são outliers; outliers são pontos que aparentemente não pertencem à mesma população como os outros, ou aquele que é mal descrito por um modelo. Outliers devem ser investigados antes deles serem removidos de um modelo, pois podem ser resultantes de um erro nos dados.

Pesagem (Weighting) - Uma técnica para modificar as influências relativas das variáveis em um modelo. Isto é alcançado dando um novo peso para cada variável, ou seja, multiplicando os valores originais por uma constante que difere entre variáveis. Isto que também é chamado de scaling. A técnica de pesagem mais comum é padronização onde o peso é a desvio padrão da variável.

Planejamento experimental - Plano de experimentos onde variáveis de entrada são sistematicamente variadas dentro de faixas pré-definidas, de forma que os efeitos delas nas variáveis de saída (respostas) podem ser calculados e podem ser conferidos em testes de significância. São construídos planos experimentais principalmente no sentido de filtrar e otimizar variáveis e respostas. O número de experimentos e o modo como eles são construídos depende do objetivo e das condições operacionais.

Planejamento Fatorial Completo - Plano experimental onde são combinados todos os níveis de todas as variáveis planejadas. Tais planejamentos são freqüentemente usados para o estudo extensivo dos efeitos de algumas variáveis, especialmente se algumas variáveis têm mais de dois níveis.

Precisão - A precisão de um instrumento ou um método de medida é sua habilidade para dar resultados consistentes em cima de medidas repetidas executadas na mesma amostra. Um método preciso resultará vários valores que são muito próximos um do outro. Precisão pode ser medida através do desvio padrão das repetidas medidas. Se a precisão é ruim, pode ser melhorada repetindo as medidas sistematicamente em cima de cada amostra, e substituindo os valores originais pela média deles para aquela amostra. Precisão difere de acuracidade que tem haver com a proximidade do valor medido com um valor designado (normalmente o padrão).

Predição - Valores de resposta computados a partir de valores preditores usando um modelo de regressão. Para se fazer predições é preciso: um modelo de regressão (PCR ou PLS), calibrado em dados X e Y; novos dados X coletados em amostras que devem ser semelhantes àquelas utilizadas para calibração. Os novos valores X são alimentados na equação modelo (que usa os coeficientes de regressão) e são computados valores Y preditos.

Regressão - Nome genérico para todos os métodos que relacionam as variações em uma ou várias variáveis de resposta (variáveis Y) com as variações de vários preditores (variáveis X) com propósitos explicativos ou de predição. Regressão pode ser usada descrever

e interpretar a relação entre as variáveis X e as variáveis Y, e prever os valores Y de amostras novas a partir dos valores das variáveis X.

Regressão de Componente Principal (PCR) - PCR é um método para relacionar as variações em uma variável de resposta (variável Y) com as variações de vários preditores (variáveis X), com propósitos explicativos ou de predição. Este método é particularmente bem executado quando as várias variáveis X expressam informações comuns, isto é, quando há uma grande parcela de correlação, ou colinearidade. Regressão de Componente principal é um método dividido em duas partes. Primeiro, uma Análise de Componente Principal é executada nas variáveis X. Os componentes principais são então usados como preditores em uma Regressão Linear Múltipla.

Regressão Linear Múltipla (MLR) - Um método por relacionar as variações em uma variável de resposta (variável Y) para as variações de vários preditores (variáveis X), com propósitos explicativos ou de previsão. Uma suposição importante para o método é que as variáveis X são linearmente independentes, isto é, que nenhuma relação linear existe entre as variáveis X. Quando as variáveis X levam informação comum, problemas podem surgir devido a colinearidade.

Regressão Parcial dos Mínimos Quadrados (PLS) - Um método por relacionar as variações em uma ou várias variáveis de resposta (Variáveis Y) para as variações de vários preditores (Variáveis X), com explicativo ou propósitos de predição. Este método é particularmente bem executado quando as várias variáveis X expressam informação comum, isto é, quando há uma parcela grande de correlação, ou colinearidade. Regressão Parcial dos Mínimos Quadrados é um que método de modelamento bilinear onde informação nos dados originais X é projetada sobre um número pequeno de variáveis ocultas chamadas componentes de PLS. Os dados Y são utilizados para estimar as variáveis ocultas para assegurar que os primeiros componentes são aqueles que são muito relevantes para prever as variáveis Y. Através da plotagem dos primeiros componentes PLS a pessoa pode ver associações principais entre variáveis X e variáveis Y, e também inter-relações dentro de dados X e dentro de dados Y.

Repetibilidade - Medida executada várias vezes em uma única experiência ou amostra. O propósito de medidas repetidas é calcular o erro de medida, e melhorar a precisão de um instrumento ou método de medida calculando a média em cima de várias medidas.

Réplica (Reprodutibilidade) - Réplicas são experiências que são realizadas várias vezes. O propósito de realizar-se réplicas é calcular o erro experimental. Réplicas não devem ser confundidas com medidas repetidas que dão informação sobre erro de medida.

Resíduo - Uma medida da variação que não é levada em conta pelo modelo. O resíduo para uma determinada amostra e uma determinada variável é computada como a diferença entre valor observado e ajustado (ou projetado, ou predito).

Ruído - Variação randômica que não contém informação. O propósito do modelamento multivariável é separar informação de ruído.

Significativo - Um efeito observado (ou variação) é declarado significativo se há uma probabilidade pequena que está devido ao acaso.

Validação - Validação significa conferir como um modelo funcionará para amostras futuras da mesma população que as amostras de calibração. Em regressão, validação permite também a estimação do erro de predição em predições futuras.

Validação cruzada - Método de validação onde algumas amostras são mantidas fora da calibração e são usadas para a predição. Isto é repetido até todas as amostras serem mantidas uma vez fora. A variância residual da validação pode então ser computada pelos resíduos de predição. Na validação cruzada segmentada as amostras são divididas em subgrupos ou segmentos. Um segmento de cada vez é mantido fora da calibração. Há tantas calibrações quanto segmentos de forma que as predições podem ser feitas em todas as amostras. Uma calibração final é executada então com todas as amostras. Na validação cruzada completa só uma amostra de cada vez é mantida fora da calibração.

Valor p - O valor p mede a probabilidade que um parâmetro estimado ser idêntico ao valor experimental. O valor p é usado para avaliar a significância dos efeitos observados ou variações: um valor p pequeno significa que você corre um risco pequeno de concluir que o efeito observado é real. O limite habitual usado na interpretação de um valor p é 0,05 (ou 5%). Se valor p < 0,05, você tem razão para acreditar que o efeito observado não é devido a variações casuais, e você pode concluir há evidência significativas de que o efeito observado é significativo. O valor p também é chamado de nível de significância.

Variância - Uma medida da dispersão de uma variável em torno da média expressa em unidades quadradas dos valores originais. Variância é computada como a média quadrada dos desvios a partir da média. É igual ao desvio padrão elevado ao quadrado.

**ANEXO 10 - Glossário de termos colorimétricos**

Absorção - Processo pelo qual a luz é convertida em calor ou outra forma de energia quando incide ou atravessa um material.

Aceitabilidade - Um critério para julgar a diferença da cor de um par de amostras. Uma cor é julgada aceitável se ela é suficientemente próxima do padrão.

Armadilha Especular - Um dispositivo utilizado nos espectrofotômetros para eliminar componentes especulares da medida.

Calibração - Procedimento utilizado para compensar mudanças na escala fotométrica de um espectrofotômetro. Isto assegura resultados instrumentais (repetibilidade e precisão).

CIE - Commission Internationale de l'Éclairage (Comissão Internacional de Iluminação) é o órgão normatizador responsável para recomendações internacionais para fotometria e colorimetria.

Colorimetria - Ciência que estuda o fenômeno de percepção da cor.

Colorímetro - Um instrumento utilizado para medir a cor por meio de um conjunto de filtros coloridos que simulam as funções de coincidência da cor do CIE.

Componente especular (brilho) - Radiação que é refletida por uma amostra com um ângulo idêntico ao de incidência. Reflexão como em um espelho.

Comprimento de onda - A distância na direção de propagação de uma onda periódica entre dois pontos sucessivos nos quais a fase é a mesma. Para luz visível, comprimento de onda é expresso normalmente em nanômetros.

Coordenadas de cromaticidade (x, y, z) - A relação de cada valor tristimulus pela soma deles. Estes são calculados da seguinte maneira:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, y = \frac{Y}{X+Y+Z}, z = \frac{Z}{X+Y+Z}, x + y + z = 1$$

onde X Y Z são os valores tristimulus da amostra considerada.

$\Delta E$  (DE) - A diferença de cor calculada entre um par de amostras utilizando uma fórmula particular de diferença de cor.

Diagrama de cromaticidade - Um gráfico bidimensional no qual pontos especificados por coordenadas de cromaticidade x, y do sistema colorimétrico CIE X Y Z representam as cores consideradas.

Difusor - Um dispositivo utilizado para alterar a distribuição espacial da radiação dependendo essencialmente do fenômeno de espalhamento. O difusor de reflexão perfeito é um difusor com uma reflectância unitária e que espalha a luz refletida igualmente em todas as direções.

Distribuição de energia espectral relativa - A distribuição de energia espectral relativa é a energia espectral relativa a um valor de referência fixado por comprimento de onda em um intervalo constante ao longo do espectro.

Distribuição espectral de energia - Distribuição de energia espectral,  $S_{\lambda}(\lambda)$ , é a energia espectral por um pequeno e constante intervalo de comprimento de onda ao longo do espectro.

Espaço colorimétrico uniforme - Um espaço colorimétrico no qual distâncias iguais representam diferenças de cor aproximadamente iguais.

Sistema colorimétrico padrão CIE 1931 - Um sistema para a determinação dos valores tristimulus de qualquer distribuição de energia espectral que utiliza um conjunto de referência de luzes vermelhas, verdes e azuis e as três funções de coincidência de cor adotadas pelo CIE em 1931.

Sistema colorimétrico padrão secundário CIE 1964 - Um sistema para a determinação dos valores tristimulus de qualquer distribuição de energia espectral que utiliza um conjunto de referência de luzes vermelhas, verdes e azuis e as três funções de coincidência de cor adotadas pelo CIE em 1964.

Espaço colorimétrico Munsell - Um sistema de cor inventado pelo artista americano Albert Munsell em 1905. Ele é baseado em passos de percepção visual idêntica de qualquer cor, sendo elas definidas como um ponto dentro do espaço tridimensional de cor Munsell. Os atributos do sistema são Tonalidade de Munsell (H), Saturação de Munsell (C) e Valor de Munsell (V) que corresponde respectivamente a tonalidade, saturação e luminosidade percebida. O espaçamento das amostras coloridas foi estudado intensivamente por sócios do Comitê de Colorimetria do OSA e do CIE, e valores tristimulus das amostras idealmente espaçadas publicado em 1943. O sistema está disponível na forma de um atlas de amostras físicas conhecido como Livro de Cor Munsell.

Espaço colorimétrico uniforme CIE L\*a\*b\* (CIELAB) - Em 1976, o CIE recomendou o espaço colorimétrico uniforme CIE L\*a\*b\* para aplicações que lidam com misturas subtrativas de colorantes como as encontradas nas indústrias têxtil, plásticos e de impressão. Os parâmetros L\*, a\* e b\* são definidos pelas equações:

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - 16 \quad \text{for } \frac{Y}{Y_0} > 0.008856$$

$$a^* = 500 \left( \left( \frac{X}{X_0} \right)^{1/3} - \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} \right) \quad \text{for } \frac{X}{X_0} > 0.008856$$

$$b^* = 200 \left( \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - \left( \frac{Z}{Z_0} \right)^{1/3} \right) \quad \text{for } \frac{Z}{Z_0} > 0.008856$$

onde: XYZ e XoYoZo são respectivamente os valores tristimulus da amostra e do difusor de reflexão perfeito.

Correlações entre tonalidade e saturação também podem ser definidas convertendo os eixos retangulares a\*, b\* em coordenadas polares.

$$h_{ab} = \tan^{-1} \left( \frac{b^*}{a^*} \right)$$

$$C^{*ab} = \left( a^{*2} + b^{*2} \right)^{1/2}$$

Espalhamento - O processo que ocorre quando a direção do feixe de radiação é alterada por uma superfície ou por um meio sem mudar a frequência de seus componentes de monocromáticos.

Espectrofotômetro - Instrumento utilizado para medir espectro de reflectância e valores colorimétricos. Normalmente, um destes valores representa a amostra e o outro um branco padrão.

Fator de iluminância - Equivalente ao valor tristimulus Y.

Fluorescência - O fenômeno em que um material absorve a energia radiante incidente a um dado comprimento de onda e imediatamente a emite em outro (normalmente mais longo) comprimento de onda.

Fluxo radiante - Potência (i.e. energia por unidade de tempo) emitida, transferida ou recebida na forma de radiação. A unidade de fluxo radiante é o watt (W).



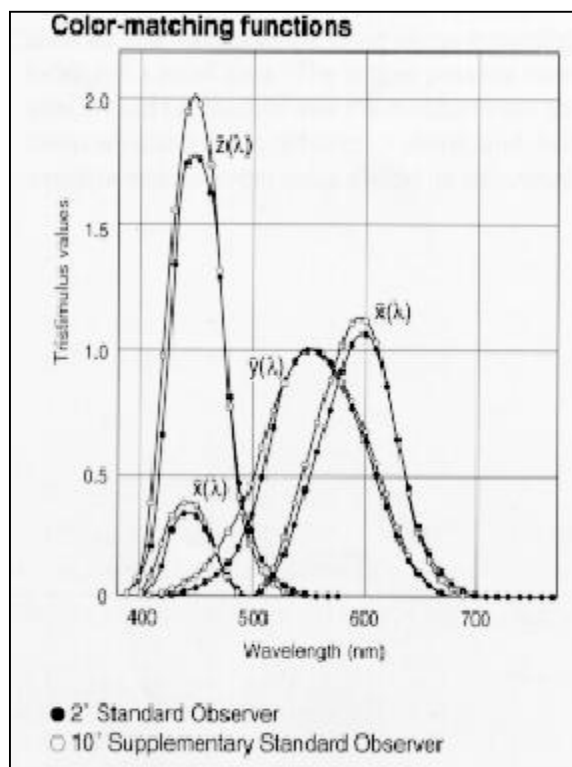
Fórmula de Diferença da Cor - Uma fórmula de diferença da cor calculada para dar uma representação quantitativa da diferença da cor percebida entre um par de amostras coloridas. Na indústria utiliza-se muito tais fórmulas para o controle de tolerância de cor em um produto. A diferença de cor para o espaço colorimétrico CIE L\*a\*b\* é representada pelo  $\Delta E^*_{ab}$ , sendo calculada pela equação seguinte:

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

$$\text{or } \Delta E_{ab} = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta C^{*2} + \Delta H^{*2}}$$

$$\text{where } \Delta H^* = \sqrt{\Delta E_{ab}^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C^{*2}}$$

Funções de coincidência da cor - Os valores tristimulus de uma luz monocromática de igual energia radiante por um pequeno e constante intervalo de comprimento de onda ao longo do espectro.



Funções de ponderação - São os produtos da distribuição de energia espectral relativa do iluminante e do grupo particular de funções de coincidência de cor do CIE.

Iluminação - Radiação com uma distribuição de energia espectral relativa e nível de luminosidade que influencia na percepção da cor superficial.

Iluminância - A intensidade luminosa de uma superfície em uma determinada direção por unidade de área (expressa em  $\text{cd}/\text{m}^2$ ).

Iluminante - Distribuições de energia espectrais relativas que definem iluminantes para uso em análises colorimétricas e que influenciam a percepção da cor superficial. Os iluminantes padrão recomendados pelo CIE são: A, C e D65 e possuem respectivamente as temperaturas de cor correlacionadas de 2856, 6774 e 6500 K. O luminante A representa a luz de uma lâmpada com um filamento de tungstênio. A série de iluminantes D representa fases da luz do dia que tem diferentes temperaturas de cor correlacionadas (4000-25000K) e que podem ser calculados usando o método recomendado pelo CIE. O CIE também determinou a distribuição de energia espectral relativa de lâmpadas fluorescentes. Estes iluminantes são divididos em 12 tipos: F1 a F12, incluindo F2 (Cool White Fluorescent - CWF), F7 (simulador de D65) e F11 (TL84).

Índice de alvura (Brightness) - relação expressa em percentagem da quantidade de energia luminosa refletida pela amostra em relação à quantidade refletida pelo difusor perfeito a 457 nm nas mesmas condições geométricas. O cálculo deste índice é definido pelas normas ISO e TAPPI.

Índice de amarelamento (Yellowness) - Índice colorimétrico pelo qual uma cor superficial é julgada quanto ao grau de amarelamento. O cálculo deste índice é definido pela norma ASTM E313.

Índice de Brancura CIE (Whiteness) - Um índice colorimétrico utilizado para avaliar o grau de brancura de uma amostra recomendado pelo CIE em 1982. O cálculo deste índice é definido pela norma ASTM E313.

Índice de Metamerismo - Uma medida da diferença de cor, ocasionada entre duas amostras quando se altera o iluminante ou o observador. Esta diferença é devido à diferença entre os espectros de reflectância das amostras.

K - 1. Coeficiente de absorção Kubelka-Munk. Quantidade de energia espectral que é absorvida por unidade de espessura do material. 2. Kelvin.

K/S - A relação dos coeficientes de Kubelka-Munk, K para absorção e S para espalhamento.

Kelvin - A unidade de temperatura do Sistema Internacional (SI) sendo utilizada para expressar a temperatura da cor. A temperatura em Kelvin (K) é aproximadamente igual à temperatura em Celsius (°C) mais 273.

Luminosidade - O brilho (quantidade de luz) de uma amostra em relação ao brilho de um difusor de reflexão perfeito semelhantemente iluminado.

Luz - É uma radiação eletromagnética visível a olho nu situada entre os comprimentos de onda 380 a 780nm. Luz monocromática - Luz que consiste em radiação na forma de uma faixa muito estreita de comprimentos de onda.

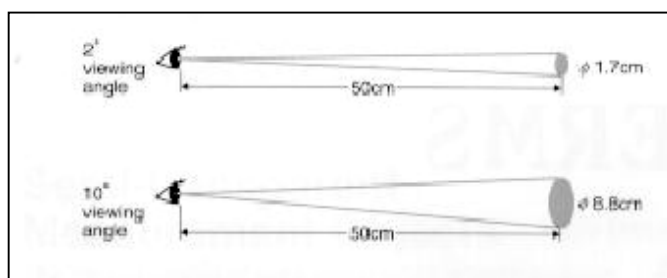
Meio - Há três tipos de meios: transparente, translúcido e opaco. Meio transparente - meio que transmite radiação visível em grande parte através de transmissão regular, de forma que, objetos podem ser vistos através dele. Meio translúcido - meio que transmite radiação visível em grande parte através de transmissão difusa, de forma que, objetos não podem ser distintamente vistos através dele. Meio opaco - Um meio em que objetos não podem ser vistos através dele.

Mistura aditiva - A produção de cores a partir de uma mistura de várias luzes coloridas de tal maneira que elas não podem ser percebidas individualmente.

Mistura subtrativa - A produção de cores a partir de materiais (colorantes, por exemplo) de tal modo que cada um deles subtrai a luz (através da absorção) parte da distribuição de energia espectral que os ilumina.

Observador colorimétrico padrão CIE 1931 (Observador CIE 2°) - Observador ideal cuja cor coincidente corresponde às funções de coincidência da cor do CIE entre os ângulos 1° e 4°.

Observador colorimétrico padrão secundário CIE 1964 (Observador CIE 10°) - Observador ideal cuja cor coincidente corresponde às funções de coincidência da cor do CIE para ângulos de tamanho maior que 4°.



Opacidade - Opacidade é uma propriedade óptica fundamental dos materiais não têxteis como pigmentos, papel e plástico. É influenciada pela quantidade utilizada de substrato (ou carga) e colorantes.

Opaco - Uma amostra é opaca se ela for suficientemente espessa quando qualquer aumento em sua espessura não mudaria as leituras anteriores de reflectância medidas sobre fundos distintos.

Calibrador - Uma placa cerâmica branca com uma conhecida reflectância a cada comprimento de onda. Ela é utilizada em um procedimento padrão para calibração do espectrofotômetro.

Radiação eletromagnética - uma forma de energia que pode ser categorizada de acordo com regiões de frequência ou comprimento de onda. Tais regiões agrupadas compreendem o espectro, incluindo os raios X, ondas de rádio, infravermelho, ultravioleta e (visível) luz.

Reflectância ( $R_a$ ) - O CIE define a reflectância (fator de reflectância, R) como a razão, expressa em percentagem, da radiação refletida por um corpo em relação à reflectância de um difusor perfeito (reflectância igual a 100%) sobre as mesmas condições.

Reflexão - Um processo pelo qual radiação é devolvida de uma superfície ou meio sem uma mudança de frequência (i.e. sem fluorescência). Parte da radiação incidente em um meio é refletida pela superfície deste (reflexão superficial) e outra parte pode ser espalhada pelo interior deste meio.

Reflexão difusa - O processo pelo qual a luz incidente é redirecionada em vários ângulos pela superfície na qual é incidente. Não há reflexão regular (especular) envolvida.

Reflexão regular - O processo pelo qual a luz incidente é refletida pela superfície de um objeto sem espalhamento. Este fenômeno também é conhecido como reflexão especular.

S - O coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk. A quantia de energia espectral difusa (espalhada) por unidade de espessura do material.

Saturação - Parâmetro colorimétrico relacionado com a pureza da cor, no espaço colorimétrico CIE  $L^*C^*h$  é expresso pelo parâmetro  $C^*$ .

SCE - Abreviação de specular component excluded (componente especular excluída).

SCI - Abreviação de specular component included (componente especular incluída).

Sistema tricromático - Sistema utilizado para especificar luzes coloridas em termos de valores tristimulus baseado em cores ajustadas pela mistura aditiva de três apropriadas luzes de referência (vermelha, verde e azul).

Teoria de Kubelka-Munk - Uma teoria inventada por Kubelka e Munk que descreve a propriedade óptica de um meio turvo que absorve e espalha a luz.

Tolerância de Cor - Uma estimativa instrumental do valor de delta E ( $\Delta E$ ) que determina o limite de aprovação de uma amostra em relação a um padrão.

Tonalidade - Parâmetro colorimétrico relacionado com o comprimento de onda predominante de uma cor, no espaço colorimétrico CIE L\*a\*b\* é expresso pelo parâmetro h (0° a 360°).

Transmissão difusa - O processo pelo qual a luz incidente, enquanto sendo transmitida por um objeto, é redirecionada ou espalhada em uma amplitude de ângulos diferentes. Não há transmissão regular envolvida.

Transmissão regular - O processo pelo qual luz incidente é transmitida por um objeto de uma forma direta sem espalhamento.

Transmitância - Relação entre o fluxo radiante espectral transmitido e incidente debaixo de especificadas condições de irradiação.

Valores Tristimulus - A quantidade de três luzes, em um determinado sistema tricromático, exigida para se ajustar uma cor. Eles podem ser calculados utilizando as seguintes equações:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, y = \frac{Y}{X+Y+Z}, z = \frac{Z}{X+Y+Z}, x+y+z=1$$

onde:

$$\begin{aligned} W\bar{x}_\lambda &= P_\lambda x_\lambda \\ W\bar{y}_\lambda &= P_\lambda y_\lambda \\ W\bar{z}_\lambda &= P_\lambda z_\lambda \\ \text{and } k &= 100 / \sum W y_\lambda \end{aligned}$$

onde: valores  $P_\lambda$  são a distribuição de energia espectral relativa da fonte de luz do iluminante;  $x_\lambda, y_\lambda, z_\lambda$  são o observador colorimétrico padrão CIE 1931 ou o observador colorimétrico padrão secundário CIE 1964;  $R_\lambda$  é a reflectância da amostra. Os valores  $Wx_\lambda, Wy_\lambda, Wz_\lambda$  são conhecidos como as funções de ponderação.