

PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS RELEVANTES PARA A INDÚSTRIA MINERAL

Roberto Gliese¹, Carlos Otávio Petter²

¹Laboratório de Processamento Mineral, Escola de Engenharia, UFRGS - rgliese@ct.ufrgs.br

²Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Engenharia, UFRGS - cpetter@vortex.ufrgs.br

RESUMO

Cada vez mais o valor econômico de diversos minerais industriais está diretamente associado às suas propriedades óticas. A tendência dos mercados consumidores de produtos como talco, gesso, caulim, carbonato de cálcio e outros minerais é de estabelecerem especificações progressivamente mais rigorosas de parâmetros colorimétricos como alvura, amarelamento, opacidade, L*, a*, b* e outros. Para o produtor destes minerais, a dificuldade que surge é o desconhecimento do significado destes parâmetros e a influência de fatores tecnológicos como a distribuição granulométrica e a presença de contaminantes nos seus valores.

Neste trabalho, serão apresentados os significados e a forma de medição dos principais parâmetros colorimétricos empregados na caracterização de minerais industriais e o seu relacionamento com a base física, que é o espectro de reflectância na região da luz visível. Serão igualmente apresentados modelos matemáticos que permitem a previsão do espectro de reflectância de misturas e a influência de propriedades físicas como a granulometria nos valores de reflectância.

Por final, será discutida a viabilidade de se efetuar o modelamento de uma jazida e o planejamento de lavra baseado nas propriedades óticas do minério. Neste caso, a dificuldade a ser contornada é o fato de que as propriedades óticas não são diretamente aditivas pela massa.

INTRODUÇÃO

Ao contrário dos minérios metálicos, o mercado dos assim chamados minerais industriais está em franca expansão no país e no mundo. Entretanto, este mercado se torna cada vez mais seletivo e exigente no que diz respeito à qualidade das matérias primas e ao lado das características tradicionalmente controladas, como a distribuição granulométrica e a composição química, existe uma tendência de estabelecerem-se

especificações cada vez mais rigorosas das propriedades óticas destes materiais.

Isto se deve ao fato de que a maioria das indústrias consumidoras destes minerais industriais os incorporam em produtos onde a aparência visual é controlada. Para estas indústrias, entre as quais as mais importantes são as que produzem plásticos, borrachas, papel, tintas e cerâmicos, variações na coloração das matérias-primas minerais implica em dificuldades no acerto da cor do produto final.

Por este motivo, estas indústrias estabelecem especificações rigorosas de parâmetros colorimétricos como índices de alvura e amarelamento, bem como de coordenadas colorimétricas como L*, a* e b*. Para o produtor de minerais industriais, isto se traduz em dificuldades pelo simples fato de que muitos destes parâmetros são normalmente alheios à tradição da indústria mineral.

A PROBLEMÁTICA DA COR

As dificuldades decorrentes de trabalhar com parâmetros colorimétricos decorrem do fato da cor ser um parâmetro essencialmente subjetivo e que envolve aspectos físicos, fisiológicos e psicológicos (Lozano, 1978). Decorre daí que a medição de parâmetros colorimétricos implica na padronização de uma série de fatores relacionados com a preparação da amostra, iluminação e geometria de medição. Os principais organismos padronizadores são: CIE (Comission Internationale d'Eclairage), TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry), ASTM (American Society for Testing and Materials) e ISO (International Standards Organization).

A seguir serão apresentadas algumas definições estabelecidas por estas organizações.

Observadores padronizados.

Como a sensibilidade do olho humano à cor depende do ângulo de visão (tamanho do objeto) o CIE

definiu duas geometrias padrão de observação, que são as geometrias de 2° e 10° (CIE, 1996; Minolta, 2000). Para cada uma destas geometrias, são definidas as funções tristímulus $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$, onde λ é o comprimento de onda da radiação (em nm). Estas funções podem ser observadas na Figura 1.

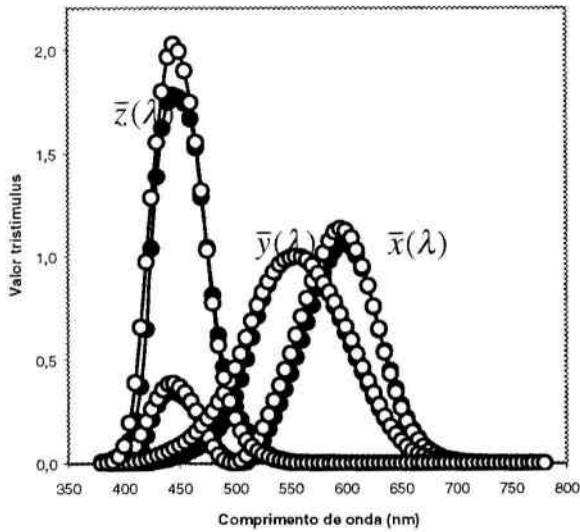


Figura 1: Funções tristímulus. -○- Observador 2°; -●- Observador 10°.

Sistema CIE XYZ

Em 1931 o CIE definiu o assim chamado sistema de coordenadas colorimétricas XYZ, descrito pelas Equações 1-4, onde $S(\lambda)$ descreve a distribuição espectral do iluminante, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ são as funções tristímulus e $R(\lambda)$ é a reflectância espectral do objeto (CIE, 1996; Minolta, 2000). Este sistema não é mais utilizado atualmente, mas serve de base de cálculo para outros sistemas de coordenadas colorimétricas.

$$X = k \int_{380}^{780} S(\lambda).R(\lambda).\bar{x}(\lambda).d\lambda \quad (1)$$

$$Y = k \int_{380}^{780} S(\lambda).R(\lambda).\bar{y}(\lambda).d\lambda \quad (2)$$

$$Z = k \int_{380}^{780} S(\lambda).R(\lambda).\bar{z}(\lambda).d\lambda \quad (3)$$

$$k = \frac{100}{\int_{380}^{780} S(\lambda).\bar{y}(\lambda).d\lambda} \quad (4)$$

Sistema CIE L*a*b*

Em 1976 o CIE criou o espaço colorimétrico L*a*b*, descrito pelas Equações 5-7, onde X, Y e Z são as coordenadas do objeto no sistema XYZ e X_0 , Y_0 e Z_0 são as coordenadas do branco *standard* sob um determinado iluminante, no mesmo sistema (CIE, 1996; Minolta, 2000). Este é o sistema de coordenadas colorimétricas mais utilizado atualmente e a tendência é de que cada vez mais haja empresas especificando produtos em termos de L*, a* e b*.

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - 16 \quad (5)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} \right] \quad (6)$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{1/3} \right] \quad (7)$$

O sistema L*a*b* consiste em um sistema de coordenadas tridimensional onde o eixo L* mede a luminosidade da amostra (variando de 0 a 100), o eixo a* mede a tendência verde-vermelho (valores de a* negativos indicam uma tendência crescente da cor na direção do verde e valores positivos de a* medem uma tendência crescente na direção do vermelho) e o eixo b* mede a tendência (azul-amarelo). Uma forma usual de especificar a cor de um material consiste em determinar um valor de L*a*b* padrão e um valor máximo de ΔE^* . ΔE^* é um parâmetro que mede a diferença de cor entre duas amostras, correspondendo à distância euclidiana entre dois pontos no sistema L*a*b*, como detalhado pelas Equações 8-11.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (8)$$

onde:

$$\Delta L^* = L^*_2 - L^*_1 \quad (9)$$

$$\Delta a^* = a^*_2 - a^*_1 \quad (10)$$

$$\Delta b^* = b^*_2 - b^*_1 \quad (11)$$

A QUESTÃO DO BRANCO

A maioria dos minerais industriais são essencialmente brancos, o que faz com que sejam

normalmente utilizados para sua especificação alguns dos parâmetros tecnológicos criados para mensurar o quanto um material é branco. Estão listados a seguir alguns dos parâmetros mais utilizados.

Alvura TAPPI

A alvura TAPPI foi criada pela indústria do papel mas é também muito utilizada por outras indústrias. Historicamente, a alvura TAPPI correspondia à medição da reflectância de uma amostra no comprimento de onda de 457 nm, mas atualmente a alvura TAPPI, definida pela norma TAPPI T452, corresponde a uma ponderação das reflectâncias medidas no intervalo de 400 a 510 nm (HunterLab, 1995; Sève, 1996).

Brancura ASTM

O índice de brancura ASTM é definido pela norma ASTM E313 em termos da equação 12, válida para o iluminante C e observador 2° (definidos pelo CIE).

$$WI_{E313} = 4 \frac{Z}{Z_0} - 3Y \quad (12)$$

Brancura CIE

O índice de brancura CIE é definido pela equação 13. Os valores x , x_0 , y e y_0 desta equação são as chamadas coordenadas reduzidas dos valores X , X_0 , Y e Y_0 , respectivamente, calculados pelas fórmulas apresentadas nas equações 14 e 15.

$$W = 100[Y + 8(x_0 - x) + 17(y_0 - y)] \quad (13)$$

$$x = X/(X + Y + Z) \quad (14)$$

$$y = Y/(X + Y + Z) \quad (15)$$

Índice de amarelamento

É também bastante utilizado o índice de amarelamento (yellowness) em conjunto com o índice de alvura. O índice de amarelamento é definido pela norma ASTM D1925-70 em termos da equação 16, válida para o iluminante C e observador 2° (definidos pelo CIE).

$$YI = \frac{100(1,28X - 1,06Z)}{Y} \quad (16)$$

MODELOS FÍSICOS

Todos os parâmetros colorimétricos apresentados acima se baseiam em uma mesma fonte de informação, que é o espectro de reflectância do material. Este espectro de reflectância é medido por meio de equipamentos denominados espectrocolorímetros.

Existem teorias para quantificar a interação da luz com a matéria contendo partículas difusoras, quando estas estão distantes umas das outras (Teorias de Rayleigh e Mie), ou quando as partículas estão muito próximas (Teoria dos Dois Fluxos) (Kortüm, 1969). Esta última, desenvolvida pelo astrofísico Schuster, em 1905, foi adaptada um quarto de século mais tarde por Kubelka e Munk, à indústria do papel e de tintas, tendo sido rebatizada como Teoria de Kubelka-Munk (K-M).

Algumas hipóteses simplificadoras devem ser feitas para que a solução proposta por K-M possa quantificar um fenômeno tão complexo quanto a interação da luz com uma camada composta de pigmentos e um veículo dispersante. São elas:

- A superfície medida se comporta como um “difusor perfeito”, não havendo brilho;
- As partículas que compõem a camada, são distribuídas aleatoriamente e são pequenas em relação a espessura da camada;
- A superfície é iluminada por feixes em padrão difuso (raios de luz se chocando com a superfície em todos os ângulos de incidência);
- Não há alteração de ordem física ou química dos pigmentos que compõem a camada, depois de postos em contato.

A teoria de K-M mostra que a energia refletida pela superfície medida, na região do visível (de 360 a 780 nm) e por conseguinte sua cor, será explicada pela expressão da equação 17, na qual $k_{i,r}$ e $s_{i,r}$ são os coeficientes de absorção e de difusão do pigmento i , c_i é a concentração do pigmento i e R_r e $F(R)_r$ são respectivamente a reflectância e função de K-M a um dado comprimento de onda λ .

$$\sum_{i=1}^n \frac{k_{i,\lambda} \cdot c_i}{s_{i,\lambda} \cdot c_i} = \frac{(1 - R_\lambda)^2}{2 \cdot R_\lambda} = F(R)_\lambda \quad (17)$$

Aplicabilidade da Teoria de K-M

Na indústria, o caso mais simples de utilização da teoria de K-M é o de misturas de pigmentos em um substrato branco em excesso, em relação à concentração

de pigmentos (indústrias farmacêutica e têxtil). Obtêm-se com isso a expressão apresentada na equação 18, onde a pequena concentração de pigmentos faz com que o coeficiente de difusão do substrato determine o valor de S para a mistura.

$$F(R)_\lambda = \sum_{i=1}^n \frac{k_{i,\lambda} \cdot c_i}{S_\lambda} \quad (18)$$

Mais importante ainda, a obtenção de uma regressão linear entre $F(R)$ e a concentração de pigmento no substrato, indica que a teoria de K-M é válida e o parâmetro angular da reta vale k_i , como está ilustrado na Figura 2.

A obtenção de k (relativo) por este método, substitui a técnica de adelgaçamento da camada, evitando assim as dificuldades de se obter uma camada plana com espessura suficientemente fina para que a diferença entre a reflectância da camada com e sem fundo preto seja significativa. Diferença esta que é a base para a determinação de k e s absolutos para o pigmento testado. A espessura da camada se torna uma barreira, especialmente para pigmentos que tem alto poder de absorção ou são de granulometria grossa.

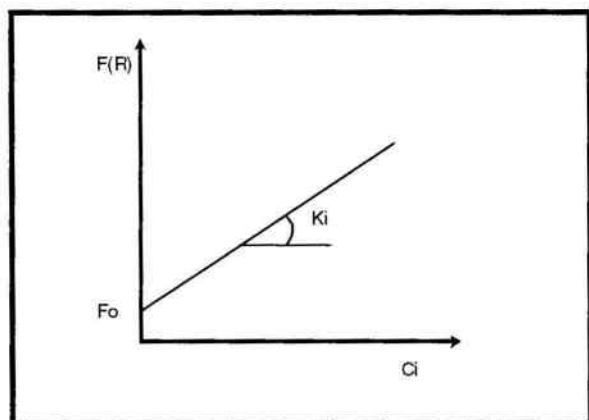


Figura 2: Variação do valor de $F(R)$ com a concentração de contaminante.

Se o substrato é absorvente, se tem um F_0 não nulo, como representado no gráfico acima, a equação 17 evolui para a forma da equação 19.

$$F(R)_\lambda - F_{0,\lambda} = \sum_{i=1}^n k_{i,\lambda} \cdot c_i \quad (19)$$

Após a determinação de k_i para cada comprimento de onda para os n pigmentos, $F(R)$ pode ser predito. A

partir do valor de $F(R)$ determina-se o valor da reflectância por meio da equação 20.

$$R = 1 + F(R) - \sqrt{F(R)^2 + 2F(R)} \quad (20)$$

Inversamente, com a ajuda de tantos comprimentos de onda, quantos forem os pigmentos, ter-se-á um sistema de equações que permita a obtenção das concentrações de pigmentos que resultem em um dado espectro de reflectância.

Utilização em Tecnologia Mineral

A utilização da teoria de K-M na extração de minerais industriais é viabilizada pela diluição em um substrato branco conhecido, mas com a substituição da concentração mássica pela concentração superficial o que permite que se atinjam altas concentrações de pigmento na diluição. Este expediente permite que sejam atingidos três objetivos distintos (Petter, 1994):

- estimar a quantidade de contaminantes em minérios possuindo caulins de alvura homogênea
- estimar a alvura da fase argilosa em minérios com o teor em contaminantes constante
- prever a reflectância de misturas de minérios

UTILIZAÇÃO EM PLANEJAMENTO E CONTROLE DE LAVRA

O uso do modelo de Kubelka-Munk descrito acima permite efetuar estimativas do espectro de reflectância de misturas de um material qualquer. Com algumas pequenas modificações, é possível prever tanto a curva de reflectância resultante da mistura de materiais com distribuições granulométricas homogêneas como com distribuições granulométricas diferentes. Isto permite a utilização de técnicas geoestatísticas tradicionais para o modelamento de jazidas de minerais industriais baseando-se em informações colorimétricas. (Conceição, 2000).

Outra aplicação para as informações colorimétricas obtidas através da medição do espectro de reflectância é a classificação automática de amostras de minério em tipos colorimétricos, baseados na cor do material utilizando-se redes neurais artificiais (Valim et al., 1999). Em qualquer situação em que a cor do minério tenha relação com seu valor econômico ou com o seu comportamento nas etapas posteriores de

beneficiamento, este tipo de técnica pode se mostrar de grande utilidade.

REFERÊNCIAS

- CIE. Technical Report 15.2: Colorimetry. 74p. 1996.
- Conceição, P.R.N. Predição do Espectro de Reflectância Resultante de Misturas de Caulim. Diss. Mestrado, PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, 2000.
- HunterLab. Universal Software Users's Manual. 1995.
- Kortüm, G. Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods, Applications. Springer-Verlag, 1969.
- Lozano, R.D. El Color e su Medición. Editorial Americalee SRL, Buenos Aires, 612p., 1978.
- Minolta. Precise Color Communication; Color Control from Perception to Instrumentation. 59p. 2000.
- Petter, C.O. Contribution à l'étude de la valorisation de kaolins pour l'industrie papetière: Mise au point d'une méthodologie colorimétrique; Application à la selectivité minière. These, École des Mines de Paris, 1994.
- Sève, R. Physique de la Couleur; De l'Apparence Colorée à la Technique Colorimétrique. Masson, Paris, 334 p., 1996.
- Valim, A.B., Gliese, R. Sabedot, S. and Petter, C.O. Ore typologies classification using artificial neural networks. 16th Mining Congress and Exhibition of Turkey, 15-18 June 1999.