

# CONTROLE DO PROCESSAMENTO DE CAOLIM ATRAVÉS DA TEORIA DE KUBELKA-MUNK

Carlos O. Petter<sup>1</sup>, Ítalo G. Gonçalves<sup>1</sup>, Marcos A. Batistella<sup>1</sup>,  
Giorgio Simonetti<sup>2</sup> & Paulo S. Criscuolo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Processamento Mineral – UFRGS  
Av. Bento Gonçalves, 9500, Caixa Postal 15021, CEP 90501-970 - Porto Alegre – RS  
Fone 51 3308 7071. E-mail: italogoncalves@ibest.com.br

<sup>2</sup> Vale/PPSA  
Estrada da Ponta da Montanha, Km 7, Barcarena - PA

<sup>3</sup> Vale – Centro de Desenvolvimento Mineral,  
Rodovia BR 262, Km 296, CEP 33030-970, Santa Luzia - MG

## RESUMO

O valor econômico do caolim está diretamente associado com as suas propriedades óticas (alvura, opacidade, etc.) e em muitos casos estas propriedades, principalmente a alvura, são utilizadas como um parâmetro de controle de qualidade durante o seu processamento. As indústrias têm a tendência de encerrar a alvura do caolim como uma espécie de "teor", mas o fato é que a alvura sozinha não é um bom parâmetro de qualidade, pois dois minérios de mesma alvura sendo submetidos ao mesmo processo de beneficiamento podem não alcançar a mesma alvura final. Isto ocorre porque cada mineral contaminante do caolim afeta de maneira distinta a cor do minério e reage de maneira diferente às operações unitárias de processamento. Tendo em vista a dificuldade em se determinar as concentrações dos minerais contaminantes, desenvolveu-se uma técnica semi-quantitativa de determinação de teores, baseada no espectro de reflectância na banda visível e na teoria de Kubelka-Munk. Foram processadas 13 amostras na planta piloto da Vale, situada em Belo Horizonte, simulando-se as operações unitárias empregadas na empresa. De cada amostra, foram coletados concentrado e rejeito, analisando-se os teores através de fluorescência e difração de raios-X. No laboratório foi medido o espectro de reflectância, que foi posteriormente tratado através do método Kubelka-Munk para a determinação semi-quantitativa dos contaminantes. Através da técnica desenvolvida no laboratório, descobriu-se que entre os principais contaminantes do caolim (hematita, goethita e anatásio) é o anatásio que mais prejudica a qualidade do produto final, pois, apesar de ser o mineral que menos afeta a alvura do caolim diretamente, é o mais refratário às operações unitárias de processamento. Os resultados preliminares foram bastante satisfatórios, possibilitando estabelecer um limite seguro para o teor de cada mineral contaminante no caolim, otimizando as variáveis de processamento (consumo de reagentes, tempo de residência, etc.) e também o planejamento da lavra.

**PALAVRAS-CHAVE:** Caolim, Kubelka-Munk, Beneficiamento

## ABSTRACT

The economic value of kaolin is directly associated with its optical properties (brightness, opacity, etc.) and in most cases this properties, especially the brightness, are used as a quality control parameter during its process. The industries have a tendency to view kaolin brightness as a kind of "grade", but the fact is that brightness alone is not a good quality parameter, since two ores with the same brightness passing through the same processes may not achieve the same final brightness. This occurs because each contaminant mineral in kaolin affects distinctively the color of the ore and reacts differently to process unit operations. It is generally difficult to determine the concentration of contaminant minerals, so we developed a semi-quantitative technique based on reflectance spectrum in visible region and the Kubelka-Munk theory. 13 samples were processed in pilot scale within Vale Company, situated in Belo Horizonte, simulating the unit operations used by the company. Each sample had its concentrate and waste products collected and assayed through X-ray diffraction and fluorescence. In lab the reflectance spectrum was measured, which was processed through Kubelka-Munk theory for semi-quantitative determination of contaminant content. Through this technique it was possible to discover that among the principal kaolin contaminants (hematite, goethite and anatase) it is the anatase which most prejudices the quality of the final product because, besides being the mineral which less affects kaolin color directly, it is the most resistant to the unit operations. The preliminary results were most satisfactory, making possible to establish a safe limit for each contaminant mineral's grade in kaolin, thus optimizing the process variables (reagent consumption, residence time, etc.) as well as the mine planning.

**KEY WORDS:** kaolin, Kubelka-Munk, mineral processing

## 1. INTRODUÇÃO

O caolim é um insumo mineral utilizado largamente na indústria papelreira (tanto como carga quanto na fabricação da cobertura, ou *coating*, em papéis especiais) e em menor escala na indústria de tintas, plásticos, materiais cerâmicos, produtos farmacêuticos e alimentícios. Na natureza o caolim ocorre como resíduo de alteração de rochas ígneas ou em depósitos sedimentares cujo material de origem é este mesmo resíduo. O objeto de estudo deste trabalho é o caolim proveniente de uma jazida localizada no Rio Capim - PA, que pertence à empresa Pará Pigmentos S/A (PPSA), por sua vez pertencente ao grupo Vale.

Como conseqüência da sua utilização em produtos cujas características visuais estão entre as mais importantes, o principal parâmetro de qualidade do caolim é a alvura, que busca quantificar ao mesmo tempo a cor e o grau de pureza de um produto. Quanto mais "branca" for a aparência de uma amostra de caolim maior será o seu valor de alvura.

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

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

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

Tendo em vista estes problemas buscou-se uma solução que fosse rápida, barata e capaz de identificar cada fase mineralógica a fim de se determinar quais delas são realmente prejudiciais à qualidade do produto final, e também a eficiência das operações unitárias para cada uma. Para tanto foi utilizada a teoria de Kubelka-Munk, que faz uso do espectro de reflectância de uma amostra na banda visível, informação esta que pode ser facilmente adquirida quando da medição da alvura sem acarretar custo ou tempo extra ao processo. A teoria de Kubelka-Munk é bastante utilizada nos setores que lidam com impressões visuais, como o de tintas e o de produtos têxteis, e se baseia no princípio da aditividade entre as propriedades óticas dos diversos componentes de (por exemplo) uma tinta para formar a sua cor. No caso do caolim a idéia é fazer o caminho inverso, ou seja, através de uma medida do espectro de reflectância (a grosso modo, a cor), determinar a concentração dos principais minerais contaminantes do caolim, sendo eles a hematita ( $Fe_2O_3$ ), a goethita ( $FeO(OH)$ ) e o anatásio ( $TiO_2$ ).

## 2. A TEORIA DE KUBELKA-MUNK

A reflectância de uma amostra opaca em um determinado comprimento de onda ( $R_\infty$ ) pode ser expressa em termos da teoria de Kubelka-Munk através da seguinte fórmula, conhecida como a "função de Kubelka-Munk":

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

De acordo com a teoria, quando se está medindo uma mistura entre diversos materiais o valor de F acima é dado através da seguinte relação:

$$F = \frac{\sum K_i c_i}{\sum S_i c_i} \quad (2)$$

onde K representa o coeficiente de absorção de luz por unidade de comprimento, S representa o coeficiente de espalhamento de luz e c é a concentração de um determinado elemento na mistura. Para se calcular estas constantes a teoria propõe a preparação de uma película fina de material e a utilização da seguinte equação:

$$S = \frac{1}{db} \coth^{-1} \frac{1 - aR_0}{bR_0} \quad (3)$$

onde d é a espessura da película,  $a = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right)$ ,  $b = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right)$  e  $R_0$  é a reflectância da pe-

licula medida sobre um fundo não-refletor. Uma vez conhecido S basta medir o mesmo material na forma de uma camada espessa e opaca e utilizar a eq.(2) para calcular K.

No caso do caolim e outros materiais particulados em geral é difícil a preparação de uma película fina e a medição da sua espessura com exatidão. Caso haja algum outro material com constantes conhecidas à disposição, Gonçalves & Petter (2007) demonstram que é possível evitar este procedimento e calcular a constante S através de misturas entre o material conhecido e o desconhecido. Uma vez conhecidas as constantes de todos os materiais (no caso os diferentes caolins e contaminantes), os autores propõem uma fórmula para o cálculo das concentrações dos contaminantes, que consiste na inversão da eq.(2), ou seja:

$$\begin{bmatrix} \sum A_i^2 & \sum A_i B_i & \cdots & \sum A_i N_i \\ \sum A_i B_i & \sum B_i^2 & \cdots & \sum B_i N_i \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum A_i N_i & \sum B_i N_i & \cdots & \sum N_i^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum A_i Y_i \\ \sum B_i Y_i \\ \vdots \\ \sum N_i Y_i \end{bmatrix} \quad (4)$$

onde:

$$\begin{aligned} [K_1 - K_0 - F(S_1 - S_0)] &= A(\lambda) \\ [K_2 - K_0 - F(S_2 - S_0)] &= B(\lambda) \\ &\vdots \\ [K_n - K_0 - F(S_n - S_0)] &= N(\lambda) \\ FS_0 - K_0 &= \gamma(\lambda) \end{aligned} \quad (5)$$

O índice 0 representa o caolim e os índices 1,2,...n representam os n contaminantes. Na equação acima haverá um valor de A, B, etc. para cada comprimento de onda que for medido. Logo, quanto mais largo for o espectro de reflectância medido mais robusto será o resultado obtido.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para calcular as constantes K e S dos contaminantes foi necessária a obtenção de amostras concentradas de cada um. Como estas constantes são dependentes da granulometria dos minerais, foram definidos cinco contaminantes para este trabalho: hematita grosseira (de cor roxa), hematita fina (vermelha), anatásio grosseiro (marrom), anatásio fino (marrom mais claro) e goethita (amarela).

Devido à dificuldade em se concentrar a hematita fina foi utilizado um pigmento artificial ( $Fe_2O_3$ ) como aproximação. Os outros contaminantes foram obtidos através de amostragem na mina, sendo cada amostra submetida a um processo em laboratório para a sua concentração (figura 1).

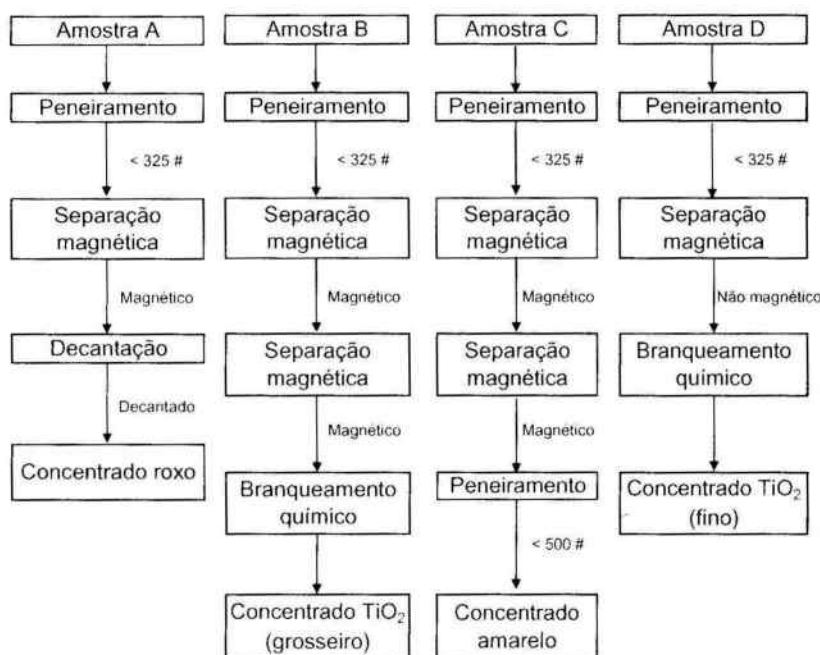


Figura 1 - Fluxograma de concentração dos contaminantes em laboratório

A concentração de cada contaminante nos concentrados foi estimada através de análises de difração e fluorescência de raios-X, e as constantes K e S de cada um foram calculadas através de misturas com outro caulim já caracterizado. Todas as medidas de reflectância foram efetuadas em um espectrofotômetro Minolta modelo CM-2600d (capaz de medir a reflectância de 360 a 740 nm), sendo cada amostra processada em um pulverizador Technidyne modelo Anglo e em seguida prensada com um prensa manual para formar uma pastilha. Os espectros de reflectância, absorção e espalhamento dos materiais são apresentados abaixo.

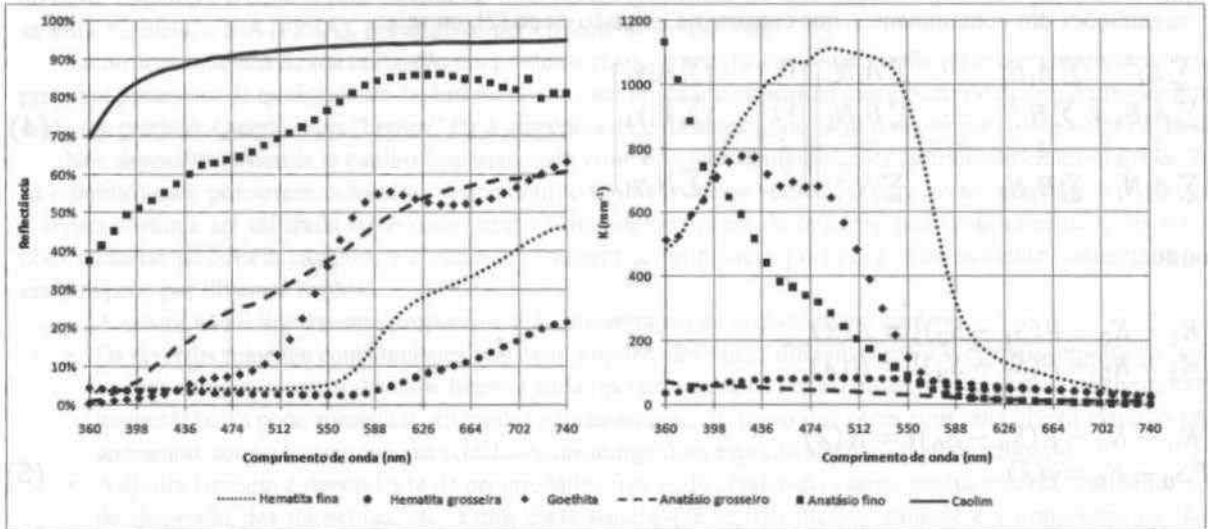


Figura 2 - espectro de reflectância dos materiais (esq.) e de absorção (dir.). A absorção do caulim é praticamente nula (máx.  $2 \text{ mm}^{-1}$  em 360 nm).

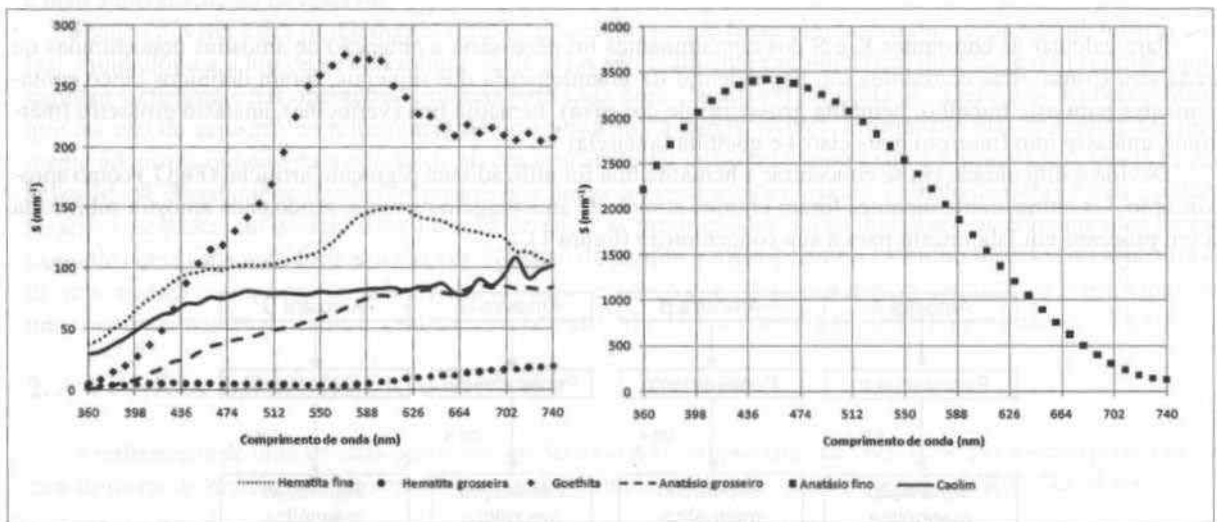


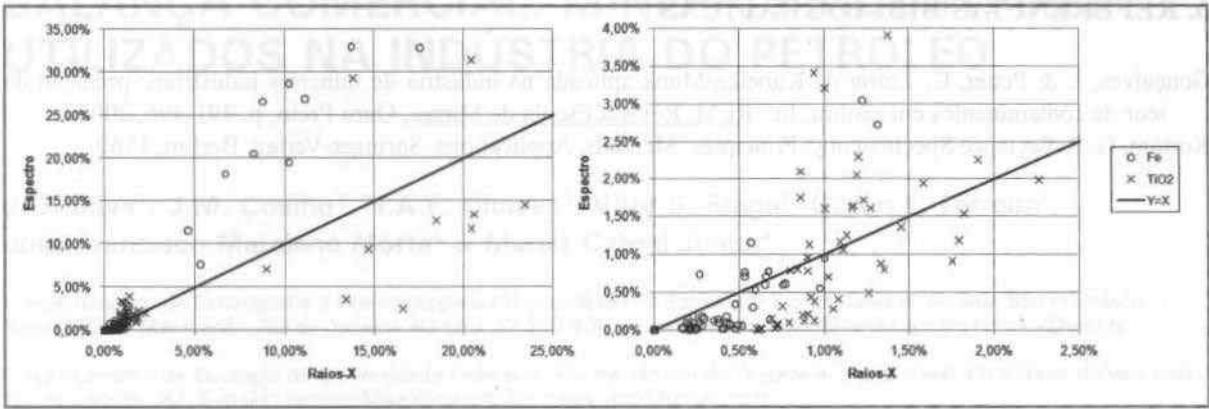
Figura 3 - espectro de espalhamento do anatósio fino (dir.) e demais materiais (esq.)

Para testar a teoria de Kubelka-Munk foram coletadas 13 amostras em diferentes pontos da mina, com massa entre 500 e 1500 Kg cada. Estas amostras passaram pelas etapas de desareamento, centrifugação (com corte granulométrico do caulim fino), separação magnética e branqueamento químico com hidrossulfito de sódio (1,5 kg/t). Os concentrados e rejeitos em cada etapa foram analisados através de difração e fluorescência de raios-X e tiveram o seu espectro de reflectância medido, de forma a comparar os resultados das duas técnicas.

#### 4. RESULTADOS

Para se comparar os resultados fornecidos pela teoria de Kubelka-Munk com os resultados de fluorescência de raios-X foi calculado o teor de Fe total (que constitui 34,97% da hematita e do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fornecido pela fluorescência, e 62,86% da goethita) e o  $\text{TiO}_2$  total (somando os dois tipos de anatósio). A comparação entre as duas técnicas é apresentada no gráfico abaixo.





**Figura 4:** Comparação entre resultados de fluorescência de raios-X e teoria de Kubelka-Munk.  
Esq.: escala normal. Dir.: escala reduzida.

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

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

Os resultados obtidos até agora foram suficientes para fazer a determinação da concentração de contaminantes a nível semi-quantitativo. Ainda assim foi possível chegar a diversas conclusões ao se analisar amostras provenientes diretamente da mina e processadas em laboratório:

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

De posse destas informações e observando os teores de contaminantes das amostras foi possível constatar que o anatásio é realmente o mineral mais prejudicial à alvura dos produtos finais de caulim. Sendo assim buscou-se estabelecer um limite seguro para o teor de anatásio na alimentação da usina que garanta a qualidade do produto final. Estabelecendo uma especificação de alvura de 88 para o produto final e definindo os limites em 0,7% para o anatásio grosseiro e 0,05% para o fino foi obtido um índice de acerto de 70%, ou seja, baseando-se neste método foi possível tomar a decisão certa entre classificar a amostra como minério ou estéril. Dos erros cometidos, 75% são falsos negativos, ou seja, amostras que atingem a especificação mas foram classificadas como estéril. Este erro é muito menos prejudicial que o falso positivo, que classifica uma amostra rica em contaminantes como minério, causando assim prejuízos e atrasos na produção. Ao se fazer esta mesma análise baseando-se apenas na alvura da alimentação é obtido o mesmo índice de acerto, mas a proporção de falsos negativos é de apenas 7%.

## 5. CONCLUSÕES

A aplicação da teoria de Kubelka-Munk em caulim possibilitou a determinação da concentração dos minerais contaminantes a nível semi-quantitativo. Este grau de exatidão ainda não é suficiente para se fazer um balanço de massa da usina ou o controle *on-line* do beneficiamento, mas possibilitou a identificação do anatásio como o contaminante mais prejudicial à qualidade do produto final. Além disso, demonstrou ser uma ferramenta mais segura para a classificação minério/estéril, possibilitando assim uma redução nos custos, aumento da produção e maximização de reservas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Gonçalves, I. & Petter, C. Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim. In.: REM: Revista Escola de Minas., Ouro Preto, p. 491-496, 2007.
- Kortüm, G. Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods, Applications. Springer-Verlag, Berlim, 1969.