

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAS

LEANDRO GUSTAVO MENDES DE JESUS

ESTIMAÇÃO DO TEOR DE CINZAS DA CAMADA I DO CARVÃO DO LEÃO
ATRAVÉS DA REFLECTÂNCIA UTILIZANDO A TEORIA DE KUBELKA-MUNK

Porto Alegre

2014

LEANDRO GUSTAVO MENDES DE JESUS

ESTIMAÇÃO DO TEOR DE CINZAS DA CAMADA I DO CARVÃO DO LEÃO
ATRAVÉS DA REFLECTÂNCIA UTILIZANDO A TEORIA DE KUBELKA-MUNK

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

Autor: Leandro Gustavo Mendes de Jesus

Orientador: Prof. Dr. Carlos Otávio Petter

Porto Alegre

2014

Dedico esta dissertação a todos que me apoiaram durante essa longa caminhada e possibilitaram a execução deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelos esforços realizados desde sempre, que viabilizaram a elaboração deste trabalho.

Ao Instituto Federal de Mato Grosso do Sul – IFMS, por propiciar minhas inúmeras viagens a Porto Alegre para concretizar esse trabalho.

Aos colegas Paula Luciana Bezerra da Silva, Felipe Fernandes de Oliveira e Tobias Eduardo Schmitzhaus pelo apoio, ideias e também pela ajuda nos momentos de necessidade.

À Flávia Pedrosa de Camargo, pelo companheirismo, compreensão e apoio nas horas difíceis.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, pela oportunidade.

Aos colegas Rodrigo Ruiz Carvalho e Anna Cláudia Fazolo da Silva pelas ideias e colaboração no trabalho.

Ao colega Ítalo Gomes Gonçalves, pelas ideias, colaboração e apoio durante o trabalho.

Ao Prof. Carlos Otavio Petter, pela orientação, encorajamento e apoio.

Ao Laboratório de Processamento Mineral – LAPROM, pela estrutura e autonomia oferecidos a mim e por ser um ótimo ambiente de trabalho.

À Copelmi Mineração Ltda, por todo apoio logístico.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela provisão da bolsa de mestrado.

RESUMO

O principal parâmetro de avaliação da qualidade de carvões para uso na geração de energia termoelétrica é o percentual de cinzas. Em uma planta de beneficiamento, saber o percentual de cinzas da alimentação, concentrado e rejeito é de suma importância para os ajustes nos equipamentos de concentração. No caso do carvão da camada I1 do depósito mineral do Leão a janela de tempo entre o ponto mais adequado para amostragem e o fim da campanha de beneficiamento não propicia que se conheça o teor de cinzas da alimentação do processo de beneficiamento. Em virtude disso, este trabalho tem como objetivo de fornecer uma estimativa confiável do teor de cinzas da alimentação para propiciar a aplicação na planta de beneficiamento. Para esse intento utilizou-se a teoria de Kubelka-Munk que por meio de sua expressão matemática transforma a reflectância em uma grandeza aditiva que propicia a estimativa das porcentagens de matéria orgânica e mineral contida no carvão devido a diferença de reflectância entre esses materiais. Como resultado final foram gerados diversos modelos com intuito de verificar qual deles se adaptava melhor aos dados. Por fim, foi possível concluir que há possibilidade de estimar o teor de cinzas de carvão por meio da reflectância e com confiabilidade de 96,78% que toda a leitura agrega um erro máximo de $\pm 5\%$ para o melhor modelo.

Palavras-chave: Estimativa do percentual de cinzas. Reflectância difusa do carvão. Teoria de Kubelka-Munk.

ABSTRACT

The main parameter in quality evaluation of coals employed in power generation is the ash content. In a beneficiation plant, knowing the ash content of the feed, concentrate and tailings is mandatory to set up the concentration equipment. In the case of the I1 coal seam of Leão's deposit the time window between sampling routine and beneficiation routine does not allow to know the feed ash content before the beneficiation process. By this reason, this work aims to provide a reliable estimative of the feed ash content to propitiate its application in the beneficiation plant. For this purpose it was used Kubelka-Munk's theory that, by using a mathematic expression, transforms reflectance into a additive quantity which allows to estimate mineral and organic matter present in coal by the difference of reflectance between these materials. As result, it was generated several models in order to analyze which one is better suited to the data. Finally, as a conclusion, it is possible to infer the ash content of coal by reflectance with confidence of 96,78% that all measure brings up a maximum error of $\pm 5\%$ for the best model.

Keywords: Ash content determination. Diffuse reflectance of coal. Kubelka-Munk theory.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: espectro de luz visível, escala em nm.	16
Figura 2: reflectância especular (esq.), difusa (centro) e ambas (dir.).	16
Figura 3: esfera de integração.....	17
Figura 4: localização das principais jazidas de carvão – RS e SC.	23
Figura 5: coluna litológica típica do depósito da Mineração Copelmi Ltda.	24
Figura 6: Mina do Recreio, Butiá - Leão, RS.....	25
Figura 7: camada de material genérico sendo irradiada por um fluxo de energia I e refletindo um fluxo J.....	26
Figura 8: curva com diversos pontos medidos experimentalmente e a curva que melhor se adapta aos pontos.....	32
Figura 9: erro relativo no cálculo de F em função da reflectância.	33
Figura 10: fluxograma simplificado das operações desenvolvidas no trabalho.	35
Figura 11: fluxograma das operações de adequações granulométrica.	36
Figura 12: esquema dos ensaios de afunda-flutua, unidades em kg/dm^3	37
Figura 13: vidro, aro de metal e prensa (em corte).....	38
Figura 14: espectrofotômetro Minolta CM-2600d.	39
Figura 15: gráfico de R x comprimento de onda de todas amostras agrupadas.	39
Figura 16: diagrama esquemático de obtenção das medidas de $F(R_\infty)$ a partir das amostras brutas.	40
Figura 17: diferença entre a amostra medida e o modelo.....	41
Figura 18: esquema de cálculo e recálculo das constantes F_C , F_{Cz} e α_{CzC} modelo com finalidade de minimizar a diferença entre $F(R_\infty)$ calculado pela equação 15 e 24.....	42
Figura 19: fluxograma das operação para obtenção de dados de validação.....	43
Figura 20: gráfico soma do módulo dos erros x comprimento de onda da medida.....	44
Figura 21: gráfico com desvio padrão das medidas para cada uma das amostras em função do percentual de cinzas.....	45
Figura 22: gráfico $F(R_\infty)$ x $\%Cz$ com todas as amostras e modelo calculado a partir das amostras.....	46
Figura 23: gráfico $F(R_\infty)$ x $\%Cz$ com todas as amostras e modelo calculado a partir das amostras retirando-se a fração que possuía densidades menores que $1,4 \text{ kg}/\text{dm}^3$	46
Figura 24: histograma da distribuição dos erros do modelo considerando todas as amostras.	48
Figura 25: histograma da distribuição dos erros do modelo sem as amostras $\rho < 1,4 \text{ kg}/\text{dm}^3$	49
Figura 26: histograma da distribuição dos erros do modelo sem as amostras $\rho < 1,4 \text{ kg}/\text{dm}^3$ e considerando apenas medida no comprimento de onda de 700 nm.....	51
Figura 27: gráfico de dispersão do modelo considerando todas as amostras no comprimento de onda 700 nm.....	53
Figura 28: gráfico de dispersão do modelo sem as amostras de densidade inferior a $1,4 \text{ kg}/\text{dm}^3$ no comprimento de onda 700 nm.....	54

Figura 29: modelo considerando todas as amostras com as amostras de ROM para validação.....	55
Figura 30: modelo gerado a partir da retirada das amostras com densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ todas as amostras com as amostras de ROM para validação.....	55
Figura 31: histograma da distribuição dos erros das amostras de validação considerando todos os comprimentos de onda.....	56
Figura 32: histograma da distribuição dos erros das amostras de validação considerando todos os comprimentos de onda e o modelo gerado a partir da exclusão das amostra de densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$	58
Figura 33: gráfico de dispersão das amostras de validação com o modelo gerado sem as amostras de densidade inferior a $1,4 \text{ kg/dm}^3$ no comprimento de onda 700 nm.....	59
Figura 34: gráfico de dispersão das amostras de validação com o modelo gerado sem as amostras de densidade inferior a $1,4 \text{ kg/dm}^3$ no comprimento de onda 700 nm.....	60
Figura 35:espectro de reflectância gerado a partir dos valores das constantes calculadas para o modelo com todas as amostras e sem as amostras com $\rho > 1,4 \text{ kg/dm}^3$	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: faixas de densidades das sub-álíquotas geradas após os ensaios de afunda-flutua.	37
Tabela 2: tabela de comparação das constantes do modelo calculado com todas amostras e do modelo calculado sem as amostras onde $\rho < 1,4 \text{ kg/dm}^3$	47
Tabela 3: tabela de erros do modelo com todas as amostras.	49
Tabela 4: tabela da distribuição dos erros do modelo sem as amostras $\rho < 1,4 \text{ kg/dm}^3$	50
Tabela 5: tabela da distribuição dos erros do modelo sem as amostras $\rho < 1,4 \text{ kg/dm}^3$ e considerando apenas medida no comprimento de onda de 700 nm.	52
Tabela 6: tabela de erros das amostras de validação do modelo com todas as amostras. ...	57
Tabela 7: tabela de erros das amostras de validação do modelo gerado com a retirada das amostras de densidade inferior a $1,4 \text{ kg/dm}^3$	59
Tabela 8: dados brutos do trabalho.	66
Tabela 9: dados brutos do trabalho (cont.).	67
Tabela 10: dados brutos do trabalho (cont.).	68
Tabela 11: dados brutos do trabalho (cont.).	69
Tabela 12: dados brutos do trabalho (cont.).	70
Tabela 13: dados brutos do trabalho (cont.).	71
Tabela 14: dados brutos do trabalho (cont.).	72
Tabela 15: dados brutos do trabalho (cont.).	73
Tabela 16: dados brutos do trabalho (cont.).	74
Tabela 17: dados brutos do trabalho (cont.).	75
Tabela 18: dados brutos do trabalho (cont.).	76
Tabela 19: dados brutos do trabalho (cont.).	77

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ROM – *Run of mine*

K-M – Kubelka-Munk

NBR – Normas brasileiras de regulamentação

R – reflectância

R_g - reflectância do fundo

R_0 - reflectância de uma película fina

R_∞ - reflectância de uma camada espessa

S - coeficiente de espalhamento de luz por unidade de comprimento

LAPROM – Laboratório de Processamento Mineral

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

K – coeficiente de espalhamento de luz por unidade de comprimento

F (R_∞), F – função de Kubelka-Munk

d – espessura da camada

c_{Cz} – concentração de cinzas

c_C – concentração de carvão

%Cz – percentual de cinzas

F_C – função de Kubelka-Munk para uma amostra de carvão puro

F_{Cz} – função de Kubelka-Munk para uma amostra de cinzas pura

α_{CzC} – razão S_{Cz}/S_C é definida como a razão de espalhamento das cinzas em relação à matéria orgânica

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO.....	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS.....	X
SUMÁRIO.....	XI
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivo geral.....	14
1.2 Objetivos específicos.....	14
1.3 Organização do trabalho.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 O espectro de reflectância.....	16
2.2 O carvão.....	18
2.2.1 Definição e origem	18
2.2.2 Propriedades do carvão.....	19
2.2.3 Geologia do carvão gaúcho	21
2.2.4 O carvão do Leão.....	23
2.2.5 A Copelmi Mineração Ltda.	24
2.3 A teoria de Kubelka-Munk.....	25
2.3.1 Método da linha de conexão	29
2.3.2 Erro fotométrico	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Adequação granulométrica.....	35
3.2 Ensaio de afunda-flutua.....	36
3.3 Moagem	37
3.4 Ensaio de determinação de cinzas.....	38
3.5 Medições em pastilhas	38
3.5 Calculo de $F(R_{\infty})$ e constantes F_C, F_{Cz} e α_{CzC}.....	40
3.6 Validação	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Gráfico $F(R_{\infty})$ x %Cz e criação do modelo.....	44
4.2 Análise do erro do modelo	47
4.3 Análise do gráfico de dispersão	52
4.4 Validação	54
4.5 Análise dos erros das amostras de validação	56
4.6 Análise do gráfico de dispersão das amostras de validação.....	59
4.7 Espectro de reflectância da matéria orgânica e das cinzas.....	60

5 CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS.....	64
ANEXO A – Dados brutos do trabalho	66

1 INTRODUÇÃO

O carvão é maciçamente empregado na geração de energia e na produção de aço, é utilizado como combustível em usinas termelétricas e na indústria siderúrgica como agente redutor. Como consequência da sua utilização como combustível, o principal parâmetro de qualidade do carvão é o percentual de cinzas, pois está intimamente ligado ao poder calorífico.

Nos depósitos minerais o carvão está associado com diversos contaminantes (principalmente argilas, carbonatos, óxidos, sulfetos entre outros) que, por não fazerem parte da reação de combustão, demandam etapas de beneficiamento para sua remoção. Na indústria o percentual de cinzas costuma ser utilizado como principal indicador para inferir qual o poder calorífico do carvão e na avaliação da eficiência das operações unitárias de beneficiamento.

Usualmente, o carvão oriundo do sul do Brasil precisa ser beneficiado para adequação ao consumo final. Entretanto, no circuito de beneficiamento percorrido pelo minério, a janela temporal entre o ponto de amostragem e o jigge, equipamento utilizado para beneficiar o carvão em questão, é de oito horas. O tempo necessário para obtenção de dados de teores desse minério, que irá ingressar no processo de beneficiamento é de, no mínimo, nove horas. Dessa forma, atualmente o beneficiamento dos carvão é realizado sem conhecimento do teor da alimentação e os ajustes do equipamento às variações dos parâmetros inerentes ao minério que está sendo alimentado se dá pela experiência de quem opera o equipamento.

O resultado final deste processo é um produto final que, com frequência, sai dos parâmetros mínimos especificados ficando depositado em pátios de estocagem aguardando um produto acima dos parâmetros exigidos para venda, de forma a permitir a diluição do produto fora de especificação. Devido a isto, há excesso de perdas de produtos com valor econômico, o que gera custos elevados, atrasos na produção e mal aproveitamento de reservas.

Para atenuar estas dificuldades, costuma-se beneficiar as camadas estratigráficas separadamente e utilizar os mesmos parâmetros nos processos de beneficiamento para cada

camada. Entretanto, este artifício não tem surtido efeitos satisfatórios e demanda-se uma solução mais confiável para o problema.

A solução mais usual seria a aquisição de um sensor equipado com raios gama que forneceria leituras de teores de cinzas no carvão *on-line*, entretanto, estes equipamentos apresentam elevado custo (na ordem de milhares de dólares) sendo bastante oneroso à companhia que venha à adquiri-lo. Em virtude disso, este trabalho tem como objetivo apresentar uma solução de baixo custo e com poder comparável às técnicas com custos muito superiores de forma a oferecer ao problema uma alternativa mais vantajosa.

Para isso, se explorou o fato de que o carvão possui diversos constituintes e todos eles com diferentes propriedades. Isto torna evidente a afirmação que teores de cinzas diferentes conduzem a diferença de teores entre os constituintes e por consequência propriedades diferentes. Com relação à propriedade de reflectância difusa, carvões com alto teor de cinzas são notavelmente diferentes de carvões com baixo teor de cinzas. Isto se reflete claramente mesmo ao olhar empírico de que o carvão mineral de baixo teor de cinzas apresenta coloração escura, já os carvões com alto teor de cinzas possuem coloração mais clara. Esta conclusão visual que qualquer observador pode obter é ratificada durante o trabalho.

A teoria de K-M, por sua vez, é utilizada em diversos segmentos industriais. A principal consequência da teoria é que esta culmina em uma função, denominada função de K-M, que transforma uma grandeza não aditiva, a reflectância difusa, em um grandeza aditiva. A aditividade resulta na possibilidade de ponderar o resultado da função de K-M em relação aos teores de matéria mineral e orgânica. Com isso, a partir da reflectância dos diversos constituintes de uma mistura pura e por intermédio da função de K-M é possível inferir teores de cada um dos constituintes.

Para a solução do problema foi utilizada a teoria de Kubelka-Munk, fazendo-se uso do espectro de reflectância de uma amostra na banda visível, informação esta que pode ser facilmente adquirida por meio de uma medida utilizando-se de um equipamento chamado espectrofotômetro. A teoria de K-M é bastante utilizada nos setores que lidam com impressões visuais, como o de tintas e 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 carvão o propósito é fazer o caminho inverso, ou

seja, através de uma medida do espectro de reflectância determinar a concentração de cinzas do carvão.

Apesar de a teoria ser bastante utilizada, geralmente é difícil fazê-lo da maneira como ela foi concebida, devido a dificuldades práticas na determinação das constantes necessárias. Isto costuma ser resolvido utilizando-se simplificações da teoria original, que envolvem a suposição de que algumas variáveis sejam constantes dentro de certas condições, ou é atribuído um valor arbitrário para algumas constantes. Estas simplificações costumam funcionar quando os contaminantes ocorrem em concentrações bastante baixas e os materiais que formam a base da mistura são constantes. Infelizmente estas duas suposições não são válidas para o carvão, que apresenta contaminantes em altas concentrações e a sua granulometria (logo, suas propriedades óticas) varia. Sendo assim torna-se necessário um procedimento que possibilite a utilização da teoria de Kubelka-Munk sem simplificações, já proposto por Gonçalves (2009), o que demanda tanto a utilização de novas técnicas experimentais quanto de fórmulas matemáticas para o cálculo de todas as constantes. Logo, o presente trabalho fica definido da seguinte maneira:

1.1 Objetivo geral

Adaptar a metodologia proposta por Gonçalves (2009) para a aplicação da teoria de Kubelka-Munk ao carvão proveniente de Butiá, com o intuito de estimar a concentração de cinzas na alimentação do processo de beneficiamento, possibilitando assim uma melhor definição dos parâmetros do processo, aumento da precisão e eficiência do processo de beneficiamento culminando em um aumento da produção e maximização das reservas.

1.2 Objetivos específicos

- Obtenção de amostra e extração de dados de teor de cinzas de carvão e a respectiva reflectância;
- Desenvolvimento de um método matemático para o cálculo da concentração de cinzas a partir da reflectância e por meio dos dados gerados de reflectância e teor de cinzas;
- Comparação dos resultados obtidos com as análises convencionais de acordo com a norma NBR 8289, por meio de ferramentas estatísticas;
- Testar o método matemático a fim de avaliar a sua validade para aplicação posterior.

1.3 Organização do trabalho

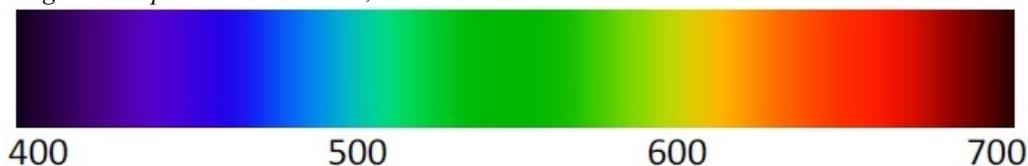
No próximo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica com o objetivo de familiarizar o leitor com a terminologia empregada na indústria do carvão, a jazida na qual este trabalho foi desenvolvido, a teoria de K-M e os princípios físicos nos quais ela é baseada. O capítulo 3 trata da metodologia experimental, do desenvolvimento das fórmulas derivadas a partir da teoria de K-M e os resultados obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O espectro de reflectância

Ondas eletromagnéticas ocorrem na natureza em uma vasta banda de frequências, desde as ondas de rádio (que possuem alta frequência e alto comprimento de onda, até 10^3 m) até os raios gama (que possuem baixa frequência e baixo comprimento de onda, até 10^{-12} m) essa banda varia de comprimentos de onda. A espectro da luz visível ao olho humano representa uma estreita faixa de valores de comprimento de onda, que se situa entre 400 e 700 nanômetros ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Dentro desta faixa estão as cores que são visíveis pelo olho humano (figura 1).

Figura 1: espectro de luz visível, escala em nm.



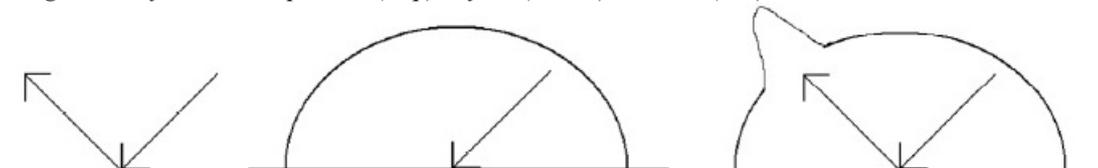
Fonte: Gonçalves, 2009.

A reflectância é definida como a fração de energia que um objeto emite ao ser irradiado por uma fonte de luz. Os valores de reflectância podem ser calculados em cada comprimento de onda. O restante da energia pode ser absorvido (sendo convertida em calor) ou passar através do objeto. Esta reflectância ainda pode se dar de duas formas:

- especular: como em um espelho, onde a luz é reemitida em um ângulo igual ao da luz incidente;
- difusa: em que a luz é reemitida em várias direções.

A maior parte dos objetos apresenta os dois fenômenos, caracterizando pelas propriedades de brilho (reflectância especular) e cor (reflectância difusa) que estão retratadas na figura 2.

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

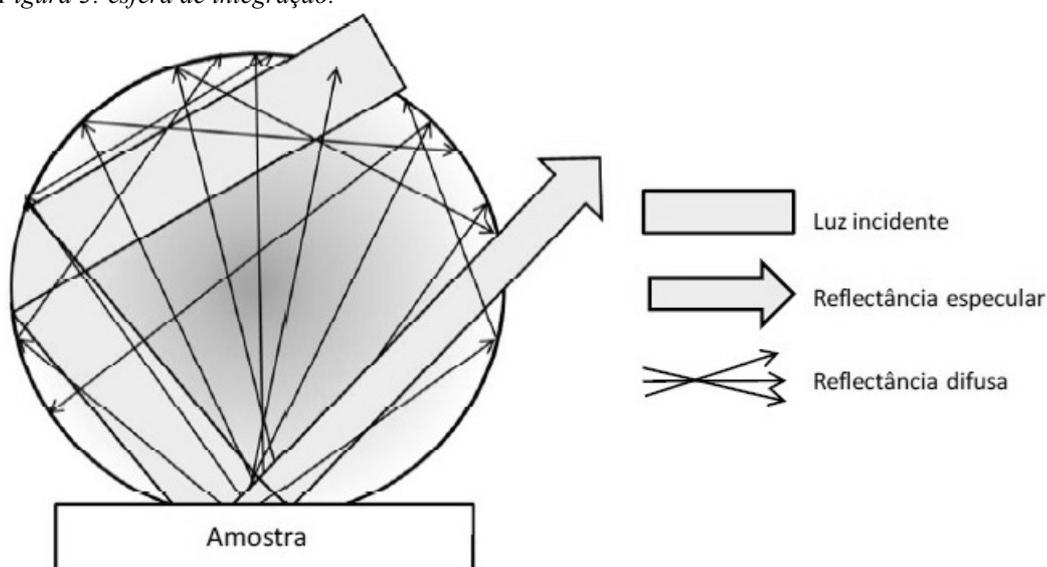


Fonte: Gonçalves, 2009.

A teoria de Kubelka-Munk (ou K-M) apresentada neste trabalho baseia-se na variação da reflectância ao longo do espectro visível que cada objeto apresenta. O espectro de reflectância é definido como o valor de reflectância (em porcentagem) que um objeto apresenta em cada comprimento de onda.

As medições de espectros de reflectância são feitas por equipamentos conhecidos como espectrofotômetros. Um espectrofotômetro é um equipamento que possui uma lâmpada que emite um feixe de luz branca sobre uma amostra. O feixe de luz que é refletido pela amostra passa por uma rede de difração e em seguida é captada por detectores, sendo que cada detector está destinado a captar a reflectância de um comprimento de onda distinto. Geralmente, o intervalo de medição é de 10nm (logo, entre 400 e 700nm são gerados 31 valores de reflectância). Em virtude de garantir que tanto a iluminação quanto a reflectância venham ocorrer de forma difusa (condição necessária para a utilização da teoria de K-M) os espectrofotômetros são equipados com uma esfera de integração (figura 3), esta esfera possui superfície interna é altamente refletora. Além da superfície altamente refletora a esfera possui aberturas: uma destinada ao posicionamento da amostra, uma para entrada de luz e outra para detecção e posicionamento das lentes para a correção da reflectância especular integração (figura 3).

Figura 3: esfera de integração.



Fonte: Gonçalves, 2009.

Como os valores que entram nas equações, especialmente em relação a teoria de Kubelka-Munk, precisam ser fracionários (ou seja, o valor da porcentagem dividido por 100), as duas formas se farão presentes no trabalho, tanto em gráficos como em expressões

matemáticas. Por definição, ambas representam a mesma grandeza, que é a quantidade de luz refletida por uma amostra em um dado comprimento de onda.

2.2 O carvão

2.2.1 Definição e origem

Speight (2012) define o carvão como uma rocha sedimentar formada a partir do acúmulo e decomposição parcial de matéria vegetal, normalmente em ambiente pantanoso. O carvão é um material combustível que consiste primariamente do elemento carbono. No carvão pode-se encontrar pequenas porcentagens de hidrocarbonetos nas fases sólida, líquida e gasosa e/ou outros materiais como compostos de nitrogênio e enxofre. Geralmente é classificado em subgrupos conhecidos como antracito, carvão betuminoso, carvão sub-betuminoso e linhito. Propriedades físicas, químicas bem como outras propriedades do carvão variam consideravelmente de amostra para amostra.

Acredita-se que o carvão tem como materiais de origem vegetação morta e, possivelmente, animais. Segundo Speight (2012) o carvão se formou em diversos períodos geológicos, mas mais abundantemente durante o Período Carbonífero (cerca de 300 milhões de anos atrás) e novamente no Período Cretáceo Superior (cerca de 100 milhões de anos atrás).

De acordo com Speight (2012) quando plantas e animais morrem, eles geralmente se decompõem e são convertidos em dióxido de carbono e outros produtos que desaparecem no ambiente restando apenas alguns ossos e pequenos restos do organismo morto. Em alguns períodos da história da Terra, entretanto, algumas condições ambientais tornaram outras formas de decomposição possíveis. Os restos de vegetação e animais mortos sofriam apenas decomposição parcial. Os produtos da decomposição parcial são carvão, óleo e gás natural (combustíveis fósseis).

O estágio inicial de decomposição de restos de vegetais tem como produto um material macio, amadeirado conhecido como turfa, que, em algumas partes do mundo é extraído de áreas pantanosas e usado como combustível. Entretanto, não desempenha bem a função de combustível, uma vez que queima mal e produz grande quantidade de fuligem.

O processo de carbonificação, que se trata de uma transformação resultante do aumento de temperatura e pressão, resulta na transformação progressiva do depósito onde a

proporção de carbono aumenta em relação ao oxigênio e as substâncias voláteis bem como a água são expulsos. A compactação contínua por soterramento converte a turfa em linhito, o linhito em carvão betuminoso e, finalmente, em antracito.

2.2.2 Propriedades do carvão

Segundo Speight (2012) as propriedades do carvão são afetadas pela composição, além disso, os constituintes naturais do carvão podem ser divididos em dois grupos:

1. a fração orgânica, que pode ser subdividida em macerais que podem ser identificados microscopicamente;
2. a fração inorgânica, a qual é comumente identificada, após a combustão, como cinzas.

Conforme Speight (2012), o *rank* da matéria orgânica do carvão possui estreita relação com o estágio de carbonificação da matéria orgânica que é determinada pela profundidade da camada (pressão) e temperatura. A composição da matéria orgânica muda com a evolução do *rank* e os principais indicadores dessa mudança são a reflectância da vitrinite, o percentual de carbono e matéria volátil.

O carvão é composto por constituintes que podem ser reconhecidos ao microscópio, chamados macerais, que são diferenciados pela reflectância. Os principais grupos de macerais são, em ordem crescente de percentual de carbono, liptinita, vitrinite e inertinita. Os macerais diferem em composição química e também nas características de performance em serviço. Os macerais do grupo da liptinita possuem mais hidrogênio e são mais reativos que macerais do grupo da inertinita, enquanto macerais do grupo da vitrinite, estão em posição intermediária.

No carvão, a vitrinite possui a maior reflectância que a liptinita e menor reflectância que a inertinita. Existe também uma correlação entre o percentual de carbono e a reflectância e isso determina o *rank* do carvão. A reflectância da vitrinite está relacionada ao nível de carbonificação e, conseqüentemente, ao *rank* do carvão. O *rank* é determinado pela proporção entre liptinita, vitrinite e inertinita e confere o comportamento do carvão quando aquecido em um forno de coqueificação ou em combustão.

As propriedades relacionadas à combustão são as propriedades mais importantes do carvão. Ao entrar em combustão o carvão gera dois principais produtos que são o dióxido

de carbono e água, com teores residuais de óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos que não sofreram queima. Durante a reação de combustão, uma quantidade relativamente grande de energia, na forma de calor, é liberada. Por essa razão, o carvão foi utilizado largamente pelos humanos no aquecimento de casas e outras construções, como combustível de navios e trens e em muitos processos industriais.

Quando o carvão é aquecido, ele passa por um estágio plástico, o qual é um indicador de um amolecimento inicial, reações químicas, liberação de gases e re-solidificação no interior de um forno de coqueificação e é um requisito importante para a resistência mecânica do coque. Além disso, a fluidez do estágio plástico é o principal fator determinante nas proporções de carvões utilizados na blendagem de carvões para o processo de coqueificação.

De acordo com Speight (2012) durante o aquecimento do carvão, uma fase intermediária instável, chamada metaplástica, é formada após a retirada da umidade do carvão. A fase metaplástica é responsável pelo comportamento plástico do carvão. Em aquecimento contínuo, um processo de craqueamento onde o alcatrão é vaporizado e os grupos não aromáticos são quebrados. Esse processo de craqueamento é acompanhado pela re-condensação do carvão e formação de um semicoque.

Quando um carvão ou uma mistura de carvões é coqueificada em fornos de coqueificação, duas camadas de carvão plástico são formadas paralelas às paredes do forno. Essas camadas são ligadas a duas outras camadas plásticas secundárias na parte superior e inferior do forno formando um envelope de carvão plástico. Conforme o processo de coqueificação prossegue a camada plástica se move progressivamente para o interior do forno e, eventualmente, atinge o centro do forno. É no interior dessas camadas plásticas que o processo que parte de um carvão particulado é convertido em convertido numa massa porosa chamada semicoque. O semicoque prossegue a desvolatilização e contrai, o que resulta em fissuras e no produto final, o coque.

A combustão completa do carvão e hidrocarbonetos raramente ocorre na natureza. Se a temperatura não é alta o suficiente ou não há disponibilidade suficiente de oxigênio ao combustível ocorre a combustão incompleta. Durante a combustão incompleta do carvão e hidrocarbonetos, outros produtos além de dióxido de carbono e água são formados. Esses

produtos são: monóxido de carbono, hidrogênio e outras formas de carbono puro, como fuligem.

Durante a combustão do carvão, constituintes de proporção menor também são oxidados (sofrem queima). O enxofre é convertido em dióxido de enxofre e trióxido de enxofre e os compostos a base de nitrogênio são convertidos em óxidos de nitrogênio.

Speight (2012) classifica o carvão de acordo com o *rank* e propriedades plásticas dos carvões, dividindo-os nos seguintes tipos:

- Carvões coqueificáveis duros: são importantes na produção de coques de alta resistência mecânica. São avaliados em função da sua resistência mecânica, rendimento e distribuição granulométrica do coque produzido, o que é dependente do *rank* e das propriedades plásticas do carvão.
- Carvões coqueificáveis macios: são utilizados em blendagens mas resultam em coques de baixas qualidades e com um possível aumento de impurezas. São um intermediário entre o carvão coqueificável e o carvão energético.
- Carvões energéticos para uso em geração de eletricidade: todos carvões podem ser utilizados na geração de energia dependendo da tecnologia disponível para empregar um carvão com seu respectivo *rank* e percentual de cinzas do carvão.

2.2.3 Geologia do carvão gaúcho

De acordo com Gomes *et al.* (1998), os depósitos de carvão mineral do Brasil estão situados nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Esses depósitos são distribuídos entre oito grandes jazidas, sete das quais no Rio Grande do Sul e uma em Santa Catarina, além de várias outras de menor porte. Cerca de 88% dos recursos localizam-se no Rio Grande do Sul. Os jazimentos de maior importância são denominados: Sudoeste para Nordeste, Candiota, Capané, Iruí, Leão, Charqueadas, Morungava/Chico Lomã, Santa Terezinha e jazida Sul-Catarinense (figura 4).

Gomes *et al.* (1998) afirma que todas as jazidas de carvão possuem camadas que são parte da formação Rio Bonito, que está situada estratigraficamente na porção inferior do pacote de rochas sedimentares da bacia do Paraná, formada no período Permiano, ou seja, há cerca de 260 milhões de anos.

A maior parte das jazidas apresenta linhas de afloramentos de suas camadas de carvão próximas à borda atual da bacia sedimentar do Paraná e mergulham sob as unidades sobrepostas das mesmas e/ou derrames das rochas basálticas. As exceções são a parte leste da jazida Morungava/Chico Lomã, o sul da jazida Sul-Catarinense e toda a jazida Santa Terezinha, que encontra-se sob uma cobertura de sedimentos Cenozóicos da planície costeira.

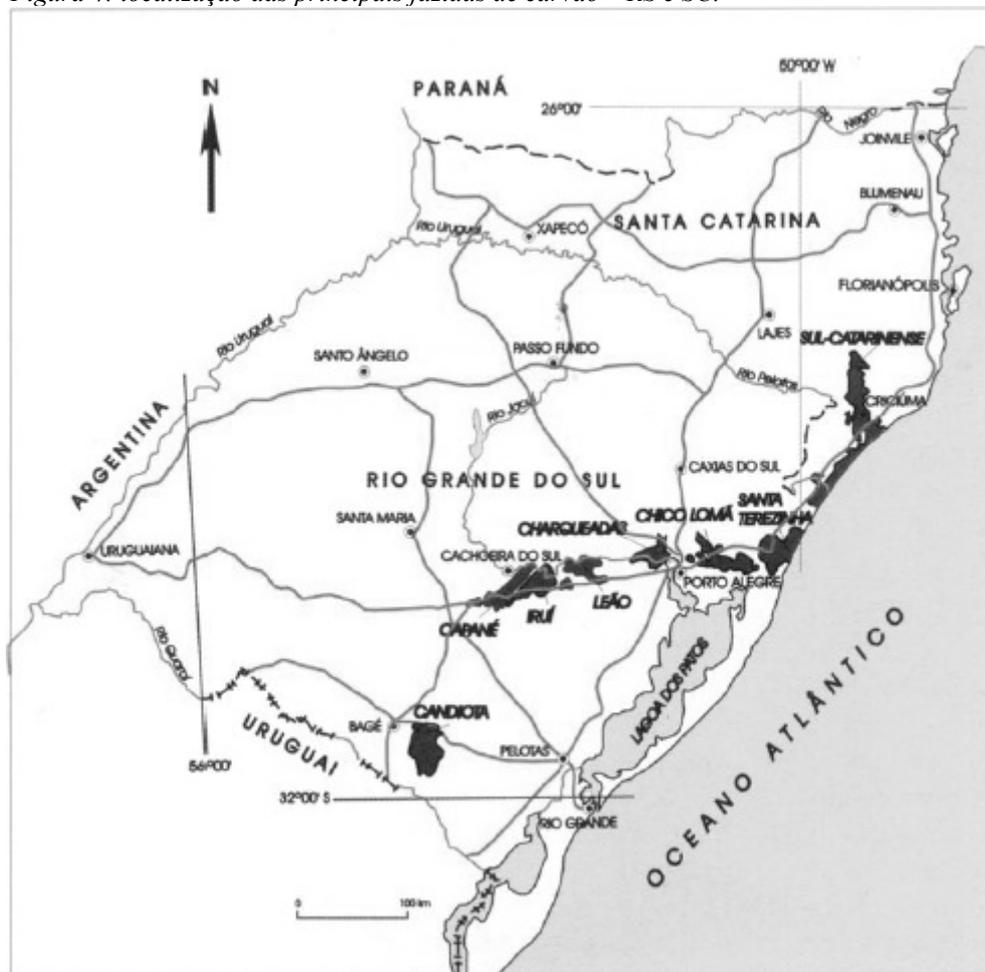
Gomes *et al.* (1998) afirma que a profundidade das camadas varia de nula até cerca de 1.200 m. Na jazida Santa Terezinha existem coberturas mínimas ao redor de 500 m, atingindo até valores máximos em torno de 800 m. Os limites de ocorrência significativa de camadas de carvão hoje conhecidos não deverão ser substancialmente alterados por novas pesquisas. Ainda permanecem indefinições ao norte de Charqueadas e Morungava/Chico Lomã, mas principalmente ao sul da jazida Sul-Catarinense e leste de Santa Terezinha, onde perfurações *off-shore* certamente identificarão camadas de carvão sob lâmina d'água do oceano Atlântico. A oeste de Santa Terezinha, sob o planalto basáltico, também poderá ocorrer ampliação da área da jazida com a execução de novas sondagens.

A bacia do Paraná é do tipo intracratônica, caracterizando-se pela relativa estabilidade tectônica sujeita a movimentos epirogênicos lentos e de pequena amplitude. Em geral, seu formato pode ser considerado como possuindo margem do tipo rampa, isto é, com pequenas declividades no sentido do fundo da bacia. Como consequência dessas condições, os estratos tendem a possuir espessuras pequenas com relação à sua distribuição em área, incluídas as camadas de carvão. A subsidência pouco pronunciada propicia camadas de carvão verticalmente heterogêneas, pouco espessas e com baixas concentrações de matéria orgânica se comparadas com outras bacias, particularmente as de regiões orogênicas do hemisfério Norte, mas também com outras jazidas em bacias gonduânicas na África meridional, Austrália e Índia.

Sob o ponto de vista dos sistemas de deposição, as camadas de carvão foram, em sua grande maioria, depositadas em ambiente de lagunas atrás de barreiras, numa costa dominada por ondas com influência de marés. Os teores de enxofre, altos em muitas camadas, foram propiciados pela ingressão de águas marinhas nas turfeiras por rompimento ou destruição das barreiras. Algumas camadas e leitos de carvão foram

depositados em planície deltaica ou planícies aluviais, eu mesmo em leques aluviais, mas são de importância secundária com relação às primeiras.

Figura 4: localização das principais jazidas de carvão – RS e SC.



Fonte: Gomes et al., 1998.

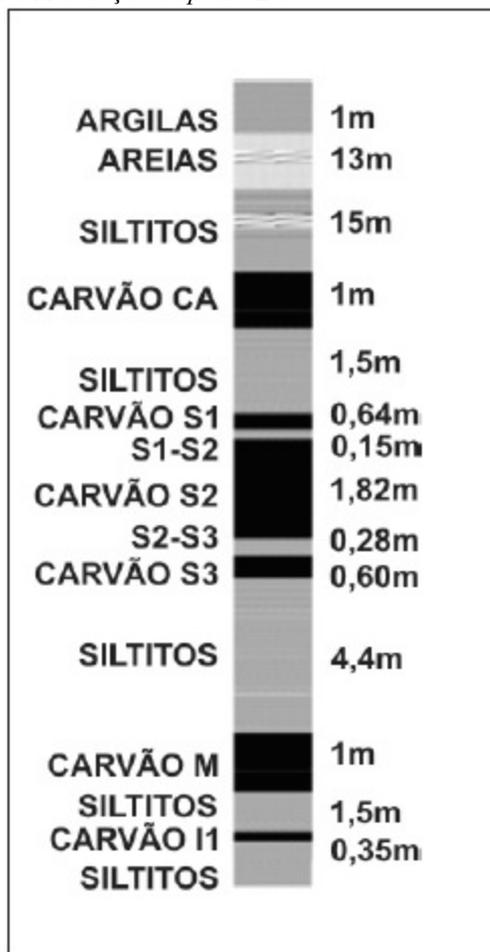
2.2.4 O carvão do Leão

A jazida da qual foi extraído o carvão que é o objeto de estudo no trabalho é a jazida do Leão, localizada em Butiá e tendo sido uma jazida bastante lavrada há muitas décadas, existem muitas denominações locais, entre elas Recreio e Butiá Leste. Na verdade são partes claramente identificáveis do mesmo depósito. Sua extensão conhecida é de aproximadamente 1.070 km².

De acordo com Gomes et al. (1998) ocorrem sete camadas com boa continuidade lateral, das quais a mais importante é a I, com 709 x 106 t, de um total de 2.442 x 106 t no depósito. A camada I apresenta espessuras médias ao redor de 1,80 m, e possui os melhores *grade* entre as camadas brasileiras, com mais de 50% de rendimento para carvão

com 35% de cinzas e 0,6% de enxofre. A figura 5 apresenta um exemplo da coluna litológica típica do carvão que será estudado conforme Souza *et al.* (2010).

Figura 5: coluna litológica típica do depósito da Mineração Copelmi Ltda.



Fonte: Souza *et al.*, 2010.

2.2.5 A Copelmi Mineração Ltda.

A Copelmi Mineração Ltda. (Copelmi) é uma empresa nacional voltada à produção de carvão mineral. É a maior mineradora privada de carvão no País, a Copelmi detém 80% do mercado industrial e 18% do total do mercado de carvão mineral nacional. Dentre a gama de produtos que a empresa possui estão produtos capazes de atender desde o mercado termelétrico até outras indústrias, como petroquímica, celulose, alimentação e cimento. A mina de onde foi retirado o material amostrado posteriormente foi a Mina do Recreio (figura 6)

Figura 6: Mina do Recreio, Butiá - Leão, RS.



Fonte: Gomes et al., 1998.

2.3 A teoria de Kubelka-Munk

Segundo Gonçalves (2009) a teoria de Kubelka-Munk engloba um escopo bastante abrangente e suas aplicações já foram estudadas em diversas áreas, a saber:

- tintas especiais (Orel et al. (1997));
- plásticos (Christy et al. (1994) e Saunderson (1942));
- produtos farmacêuticos (Otsuka (2004));
- alimentícios (Osawa (1994));
- também no caolim (Petter (1994), Peroni (1998) e Gonçalves & Petter (2007)).

Gonçalves (2009) também relatou que foram feitas contribuições puramente teóricas para a teoria (Caldwell (1967) e Yang et al. (2004 e 2005)).

Para compreender as equações que serão desenvolvidas mais adiante, as equações relevantes da teoria de K-M serão deduzidas desde o início. A metodologia adotada e as equações utilizadas foram semelhantes às do trabalho de Gonçalves (2009) e o que segue é um resumo de Kortüm (1969) adaptado ao presente trabalho:

Considere uma pastilha de carvão compactado de espessura d , sendo irradiada por uma luz difusa monocromática na direção negativa do eixo x , conforme figura 7. Esta pastilha repousa sobre um fundo de cor qualquer. Uma fração do fluxo de luz incidido, I , é

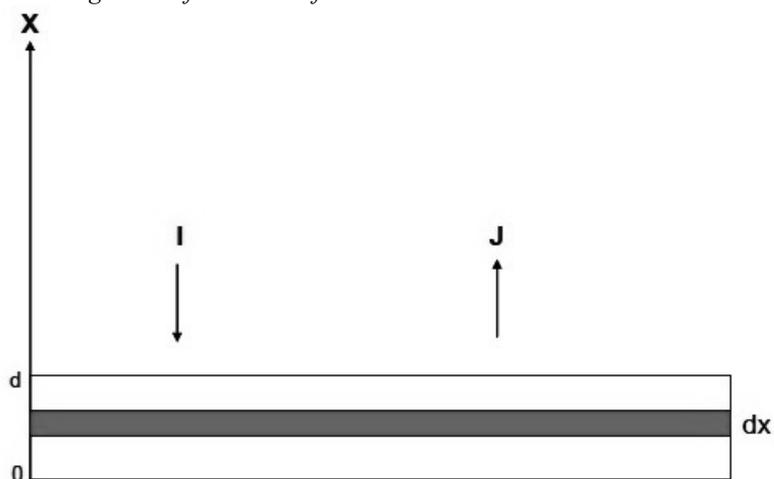
absorvido, a outra fração, J , é espalhada pelas partículas que compõem a pastilha e retorna na direção positiva do eixo x . Sendo o coeficiente de absorção de luz por unidade de comprimento K e o coeficiente de espalhamento como S , a variação da intensidade de luz I de uma camada infinitesimal dx para outra é dada pela seguinte equação:

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

Ou seja, da energia incidida na camada existe uma fração absorvida, outra fração espalhada para cima e um acréscimo do fluxo J que é espalhado para baixo pela camada logo acima. Analogamente para o fluxo J é possível se escrever:

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

Figura 7: camada de material genérico sendo irradiada por um fluxo de energia I e refletindo um fluxo J .



Fonte: Gonçalves, 2009.

Rearranjando os termos é possível se chegar a:

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

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

Para simplificar, define-se que $\frac{S+K}{S} = 1 + \frac{K}{S} \equiv a$, as equações acima podem ser reescritas da seguinte forma

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

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

Efetuada-se o quociente da primeira equação com I, e da segunda com J, definindo que $\frac{J}{I} \equiv r$ (a reflectância da camada) e efetuando a diferença entre uma equação e outra pode-se chegar a:

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

ou, integrando-se:

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

Aplicando-se as seguintes condições de contorno à integral:

- $r(0) = R_g$ - reflectância do fundo
- $r(d) = R$ - reflectância da camada + fundo

É possível se obter a expressão conhecida como “solução hiperbólica de Kubelka-Munk”:

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

Onde

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

A equação (9) pode também ser escrita como

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

ou, isolando-se R:

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

Para o caso das pastilhas de carvão considera-se a camada bastante espessa, logo, o valor de d tende ao infinito, resultando em $\coth bSd = 1$ e portanto

$$R_\infty = \frac{1}{a + b} = a - b \quad (13)$$

Onde R_∞ é definido como a reflectância de uma camada espessa. Colocando-se em termos das constantes K e S a equação acima pode ser rearranjada

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}} \quad (14)$$

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

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (15)$$

A equação acima é chamada de “Função de Kubelka-Munk”. As constantes K e S são aditivas (o que não ocorre com R_∞) e, conseqüentemente,

$$F(R_\infty) = \frac{\sum K_i c_i}{\sum S_i c_i} \quad (16)$$

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

Segundo Kortüm (1969) as frações correspondentes a cada um dos materiais podem ser expressas em massa, volume ou qualquer outra unidade de grandeza. Os diversos materiais apresentarão valores diferentes de K e S em virtude do tipo de fração utilizada, mas o quociente $\frac{K}{S}$ se manterá constante.

Neste trabalho todas as concentrações serão expressas em porcentagem em massa ou fração mássica. A partir das equações acima também é possível chegar a outras expressões que serão utilizadas em seguida.

Considerando a equação 16, para o caso apresentado no trabalho onde se considerou uma pastilha de uma mistura binária entre matéria mineral (cinzas, Cz) e matéria orgânica (carvão, C) a um dado comprimento de onda, temos:

$$F = \frac{K_C c_C + K_{Cz} c_{Cz}}{S_C c_C + S_{Cz} c_{Cz}} \quad (17)$$

onde temos $c_C + c_{Cz} = 1$, logo, a equação pode ser escrita em termos de c_{Cz} :

$$F = \frac{K_C + (K_{Cz} - K_C) c_{Cz}}{S_C + (S_{Cz} - S_C) c_{Cz}} \quad (18)$$

A equação 15 estabelece a relação entre R_∞ e F e a equação 18 a relação entre as frações mássicas dos constituintes e F mas com diversos parâmetros que não são facilmente calculados (K_C , S_C , K_{Cz} e S_{Cz}). Entretanto, o objetivo do trabalho é estabelecer uma relação entre frações mássicas dos constituintes e F com o mínimo de parâmetros a serem calculados e com um elevado grau de simplicidade.

2.3.1 Método da linha de conexão

Gonçalves (2012) mostrou que, em uma mistura binária de minerais um dos minerais da mistura está concentrações muito baixas a F depende apenas de F do mineral com maior concentração, no caso do carvão, F_c (função de Kubelka-Munk para uma

amostra de carvão puro), e do coeficiente entre K_{Cz} e a concentração de cinzas c_{Cz} . Como resultado se simplificou a teoria, de acordo com a equação abaixo:

$$F = F_C + K_{Cz}c_{Cz} \quad (19)$$

Com isso a teoria fica simplificada a uma equação da reta, onde K_{Cz} é a inclinação dessa reta, entretanto, a teoria só era válida para baixas concentrações do mineral que se deseja determinar, neste caso, c_{Cz} . Gonçalves (2012) observou também que a teoria simplificada deveria depender não somente de K_{Cz} mas, também de K_C , S_C e S_{Cz}

Com intuito de levar em conta as demais variáveis, acima citadas, Gonçalves (2012) adotou a estratégia que se segue.

A primeira derivada da equação 18 em relação a c_{Cz} :

$$\frac{\partial F}{\partial c_{Cz}} = \frac{K_{Cz}S_C - K_C S_{Cz}}{[S_C + (S_{Cz} - S_C)c_{Cz}]^2} \quad (20)$$

Usando a derivada (equação 20) para fazer uma aproximação linear de Taylor para equação 18 no ponto $c_{Cz} = 0$, obtemos:

$$F = \frac{K_C}{S_C} + \frac{K_{Cz}S_C - K_C S_{Cz}}{S_C^2} c_{Cz} \quad (21)$$

A equação 21 explica leva em consideração a dependência da teoria simplificada às constantes K e S das cinzas e do carvão. A partir da inclinação da reta tangente da função de Kubelka-Munk (denominada F') juntamente com a equação 18, é possível se chegar a seguinte expressão:

$$\frac{S_{Cz}}{S_C} = \frac{F'}{F_{Cz} - F_C} = \alpha_{CzC} \quad (22)$$

Gonçalves (2012) definiu a razão S_{Cz}/S_C é definida como a razão de espalhamento da matéria mineral em relação a matéria orgânico, ou α_{CzC} . Diferentemente das constantes K e S, a razão de espalhamento é facilmente medida e depende somente de F_{Cz} e F_C (obtido a partir da reflectância de cada material em seu estado puro), e F' , o qual poderia ser obtido experimentalmente (medindo a reflectância de misturas com baixas concentrações, similarmente a teoria simplificada).

Usando equações 15 e 22 em 18, F pode ser escrito em termos da razão de espalhamento:

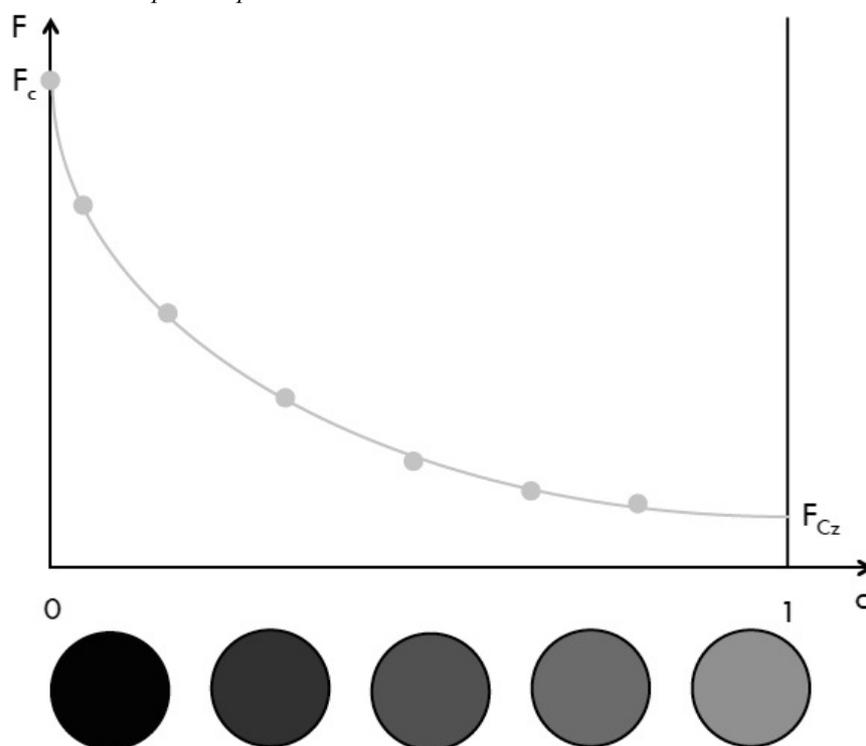
$$F = \frac{F_C + (\alpha_{CzC} F_{Cz} - F_C)c_{Cz}}{1 + (\alpha_{CzC} - 1)c_{Cz}} \quad (23)$$

Como já comentado as concentrações serão expostas em porcentagem em massa (%Cz) ao invés de frações mássicas (c_{Cz}), por isso, a expressão de F utilizada durante o trabalho é:

$$F = \frac{F_C + (\alpha_{CzC} F_{Cz} - F_C)(\%Cz/100)}{1 + (\alpha_{CzC} - 1)(\%Cz/100)} \quad (24)$$

A partir da equação 24 e em posse dos dados F e %Cz é possível plotar um gráfico onde se tem diversos pontos de cinza medida via convencional (norma NBR 8289) no eixo das ordenadas e F obtido através de medidas de reflectância em pastilha que correspondem ao eixo das abscissas. Após plotar esse gráfico é possível fazer uma aproximação entre a pontos medidos e a curva calculada a partir da equação (figura 8).

Figura 8: curva com diversos pontos medidos experimentalmente e a curva que melhor se adapta aos pontos.



Fonte: adaptado de Gonçalves, 2009.

Essa curva calculada a partir da equação fornece parâmetros como α_{CzC} , F_{Cz} e F_C o que resultaria em uma maneira relativamente fácil e rápida de obter uma aproximação do teor de cinzas, pois depende apenas de uma medida de reflectância a partir de uma pastilha.

2.3.2 Erro fotométrico

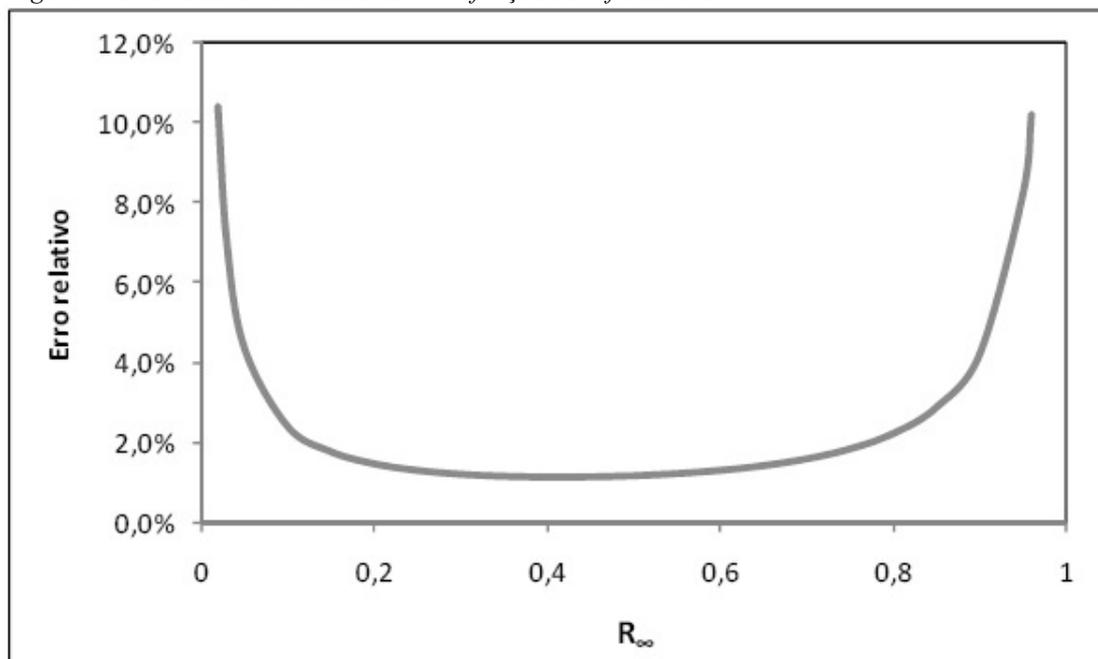
Segundo Kortüm (1969) amostras com reflectância muito baixa tendem a produzir um alto erro fotométrico quando aplicada a equação 18 (como R_∞ e F são inversamente proporcionais), o erro fotométrico descreve o erro no cálculo de F a partir da equação 18 em função do erro de medição de R_∞ :

$$\frac{dF(R_\infty)}{F(R_\infty)} = \frac{1 + R_\infty}{1 - R_\infty} \cdot \frac{dR_\infty}{R_\infty} \quad (25)$$

onde dR_∞ é o erro de medição.

Gonçalves (2009) relata que a teoria de K-M é bastante sensível a erros de medição, e isto se torna um problema quando é preciso medir diferenças entre amostras com reflectâncias muito próximas. A figura 9 apresenta o erro relativo em F em função de R_{∞} .

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



Fonte: Gonçalves, 2009.

Gonçalves (2009) mostrou que a faixa ótima para efetuar medidas entre 0,2 e 0,6, mas os carvões estão quase sempre abaixo de 0,2. Por fim, isto costuma dificultar a aplicação da técnica no carvão e, com alguma frequência, é necessária a repetição de experimentos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram utilizadas amostras de carvão coletadas na Copelmi. A coleta das amostras foi realizada na correia transportadora onde se depositava o produto da britagem secundária da planta de beneficiamento. Devido à Copelmi realizar beneficiamento do carvão individualizando as camadas, a amostragem foi realizada durante uma campanha de beneficiamento da camada I1.

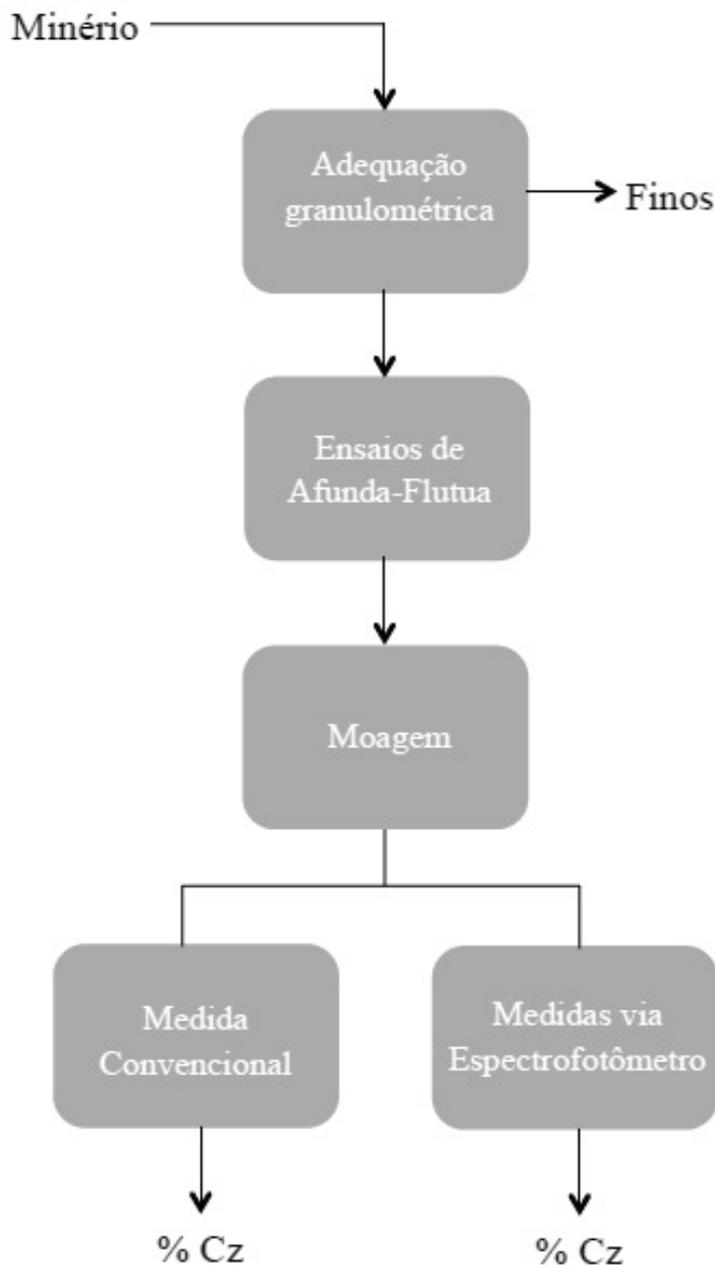
As amostras foram coletadas se utilizando de uma pá, onde o operador recolhia o material de uma faixa da correia transportadora. A cada 20 minutos um novo incremento era retirado. A campanha de beneficiamento durou 7 horas. Assim, ao fim da amostragem haviam 21 amostras. No laboratório da Copelmi o material coletado foi quarteado até que as alíquotas tivessem suas massas reduzidas a cerca de 5 kg, para facilitar o manuseio das mesmas.

Posteriormente as amostras foram levadas ao Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Conforme o ilustrado na figura 10, com intuito de aumentar a liberação da matéria orgânica da matéria mineral, as amostras foram cominuídas e passaram por adequação granulométricas com intuito de se obter uma material de granulometria passante em 4,75 mm e retida em 1,0 mm. Após a adequação granulométrica foram realizado ensaios de afunda-flutua onde, após o processo gerou-se cinco sub-alíquotas de densidades diferentes.

As sub-alíquotas foram pulverizadas para se adequar às normas dos ensaios de determinação de cinzas e umidade bem como viabilizar a confecção de pastilhas para medidas de reflectância. Com cinco sub-alíquotas de cada incremento foram feitos ensaios para determinação de cinzas de carvão mineral em base seca, segundo norma NBR 8289 e NBR 8293 e, paralelamente, foram realizadas medidas de reflectância.

Figura 10: fluxograma simplificado das operações desenvolvidas no trabalho.



Fonte: autoria própria.

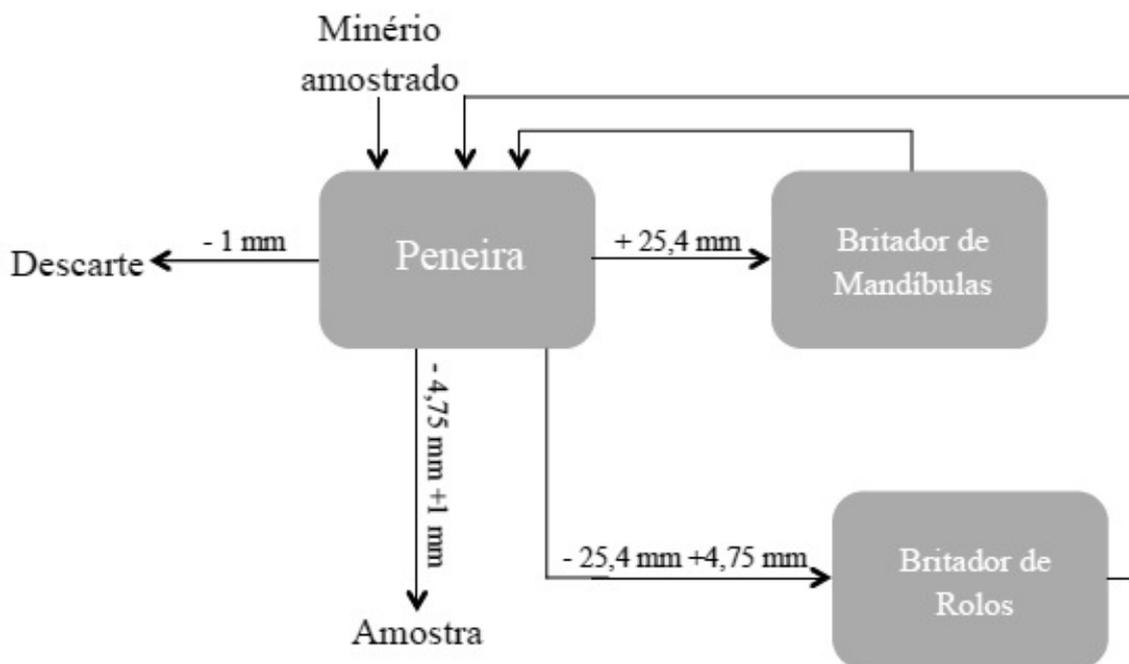
Esta metodologia, descrita brevemente, agora será adensada de informações nas próximas seções.

3.1 Adequação granulométrica

Com intuito de diminuir a granulometria demasiadamente grosseira do material amostrado, e, tendo em vista a necessidade de maior grau de liberação das partículas de matéria orgânica e mineral foi necessário a realização de britagens seguidas de sucessivos

peneiramentos conforme a figura 11. O material amostrado sofreu peneiramento em um *deck* com três peneiras (25,4 mm, 4,75 mm e 1 mm).

Figura 11: fluxograma das operações de adequações granulométrica.



Fonte: autoria própria

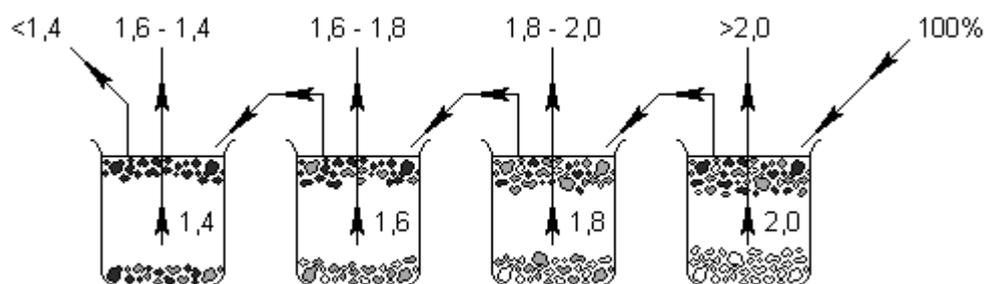
O material retido na peneira de 25,4 mm passou por britagem em circuito fechado em um britador de mandíbulas da marca Plangg modelo J58. Já o material passante em 25,4 mm e retido em 4,75 mm passou por britagem em circuito fechado em um britador de rolos da marca Maqbrit modelo T.

Após todo o material passar pelos respectivos circuitos de britagem, o passante em 1,00 mm foi descartado em virtude da granulometria demasiadamente fina, uma vez que causaria dificuldades caso ingressasse na etapa posterior, de afunda-flutua.

3.2 Ensaios de afunda-flutua

O procedimento usado do ensaio de fracionamento de sistemas particulados usando líquidos densos encontra-se normalizado (NBR 8738) para carvão mineral. Em essência, o procedimento consiste na introdução das amostras em um recipiente contendo um líquido com densidade conhecida, na separação das frações flutuada e afundada, seguida de coleta e introdução sucessiva do produto afundado em líquidos com diferentes densidades. Após cada estágio de separação, ambas frações, flutuada e afundada, foram estocadas em uma capela até que todo o líquido denso volatilizasse restando apenas as amostras secas.

Figura 12: esquema dos ensaios de afunda-flutua, unidades em kg/dm^3



Fonte: adaptado de Sampaio e Tavares, 2005.

Durante os ensaios de afunda-flutua foram preparados 4 líquidos densos, a densidade dos líquidos densos variou na ordem de $0,2 \text{ kg}/\text{dm}^3$ com a menor densidade sendo $1,4 \text{ kg}/\text{dm}^3$ e a maior $2,0 \text{ kg}/\text{dm}^3$ (conforme a figura 12). Para a obtenção dos líquidos citados anteriormente foram utilizados: Benzeno ($\text{C}_6\text{H}_6 - 0,9 \text{ kg}/\text{dm}^3$) e Bromofórmio ($\text{CHBr}_3 - 2,9 \text{ kg}/\text{dm}^3$)

Ao fim dos ensaios de afunda-flutua realizados foram obtidos 5 sub-álíquota com diferentes faixas densimétricas (conforme a tabela 1). Cada uma das 21 amostras gerou 5 sub-álíquotas de diferentes faixas densimétricas resultando em 105 amostras, cada qual com seu teor de cinzas particular.

Tabela 1: faixas de densidades das sub-álíquotas geradas após os ensaios de afunda-flutua.

Faixas densimétricas das sub-álíquotas (kg/dm^3)
$1,4 > \rho$
$1,6 > \rho > 1,4$
$1,8 > \rho > 1,6$
$2,0 > \rho > 1,8$
$2,0 < \rho$

3.3 Moagem

Após os ensaios de afunda-flutua as amostras foram moídas, durante 5 segundos, em um moinho de recipiente vibratório Aztecma modelo Vibro-Mill-1 que conferia uma granulometria passante em $0,250 \text{ mm}$, sendo a razão para esta moagem o intuito de adequá-las às exigências das normas NBR 8289 e NBR 8293 para determinação de cinzas, umidade e possibilitar a confecção de pastilhas para medição de reflectância.

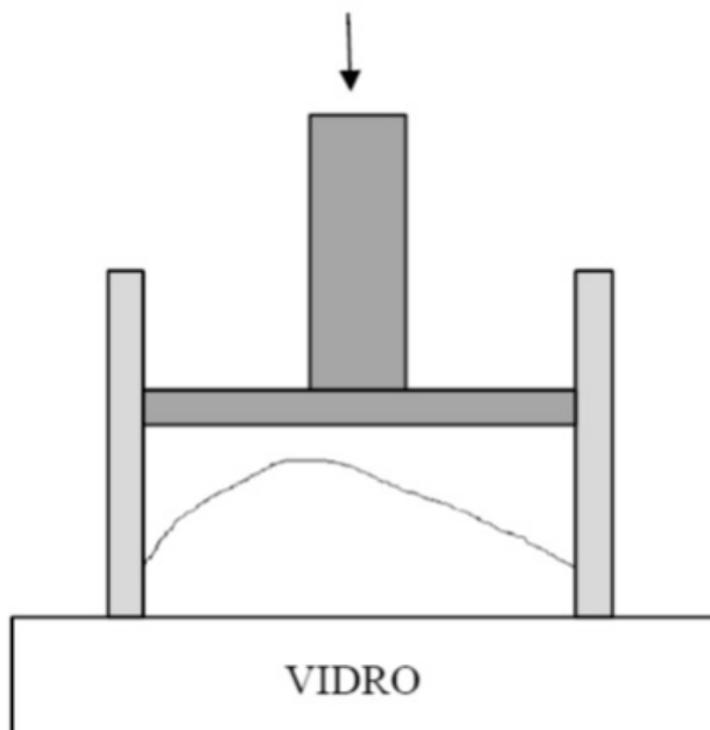
3.4 Ensaio de determinação de cinzas

Para cada faixa densimétrica obtida nos ensaios de afunda-flutua foi realizado análise de cinzas e umidade. As cinzas foram determinadas de acordo com procedimento previsto na NBR 8289 e a umidade conforme a NBR 8293.

3.5 Medições em pastilhas

Por estar em forma de pó, foi necessário a prensagem do carvão a fim de se obter uma superfície lisa para a medição de reflectância no espectrofotômetro, que é chamada de pastilha. Para isso costuma-se utilizar uma prensa (manual ou hidráulica) juntamente com um aro de metal e uma superfície de vidro (figura 13).

Figura 13: vidro, aro de metal e prensa (em corte).



Fonte: Gonçalves, 2009.

Em torno de 12g de amostra geralmente são suficientes para duas pastilhas. Depois de pronta a pastilha tem a sua reflectância medida em um espectrofotômetro Minolta modelo CM-2600d (figura 14), com uma janela de medição de 8 mm e capaz de medir na faixa entre 400 e 700 nm. As pastilhas utilizadas neste trabalho foram feitas com uma prensa manual e possuem um diâmetro de 40 mm, possibilitando a efetuação de 3 medidas no espectrofotômetro, conforme a qualidade da mesma. A variabilidade da medição tem

certa dependência da amostra, mas costuma-se obter um desvio padrão entre as medidas em torno de 0,2% em relação à média das 3 medidas.

Figura 14: espectrofotômetro Minolta CM-2600d.

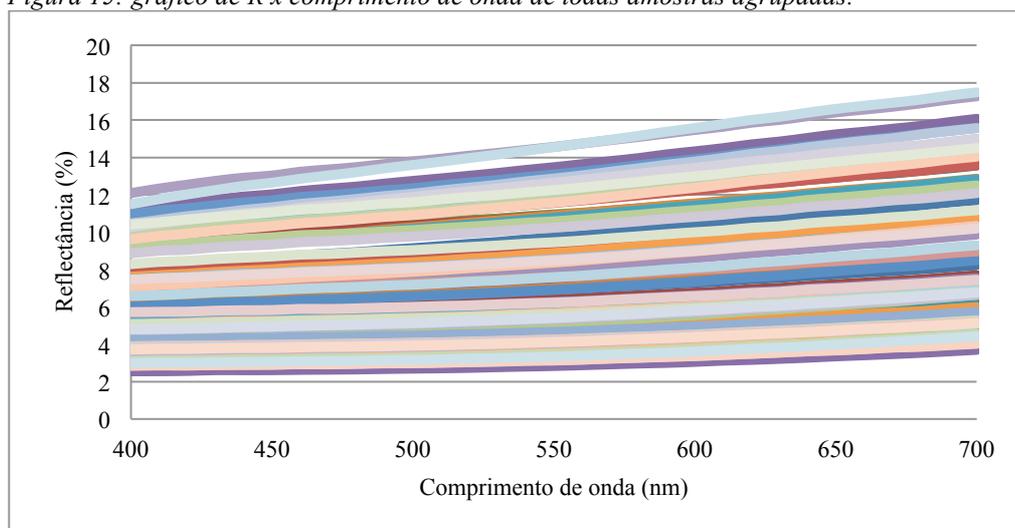


Fonte: Gonçalves, 2009.

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

A figura 15 mostra em cada curva o espectro de uma amostra distinta. Cada espectro contém 31 medidas (uma medida a cada 10 nm, de 400 nm a 700 nm). Os dados de todas as medidas encontram-se no ANEXO A.

Figura 15: gráfico de $R \times$ comprimento de onda de todas amostras agrupadas.



Fonte: autoria própria.

3.5 Cálculo de $F(R_\infty)$ e constantes F_C , F_{Cz} e α_{CzC}

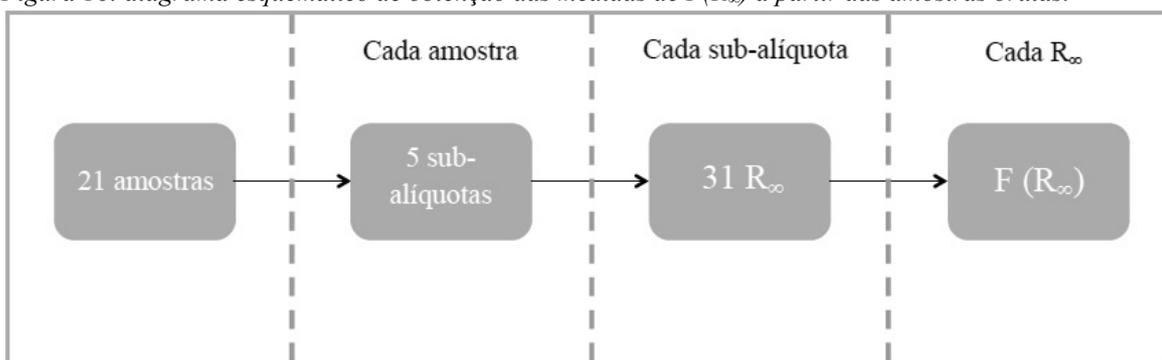
Após o cálculo do percentual de cinzas, com intuito de modelar a reflectância em função do percentual de cinzas foi necessário calcular $F(R_\infty)$. Para isto calculou-se todos os valores de $F(R_\infty)$ a partir da reflectância (R_∞) utilizando a equação 15:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (15)$$

que foi previamente deduzida.

Para cada comprimento de onda do espectro de reflectância (R_∞) foi calculado uma $F(R_\infty)$ correspondente, resultando em 31 valores de $F(R_\infty)$ para cada sub-álquota das amostras iniciais (figura 16). Logo, cada comprimento de onda do espectro de reflectância possuía uma medida correspondente a cada sub-álquutas das amostras iniciais.

Figura 16: diagrama esquemático de obtenção das medidas de $F(R_\infty)$ a partir das amostras brutas.



Fonte: autoria própria.

Possuindo medidas de $F(R_\infty)$ em 31 comprimentos de onda diferentes de cada sub-álquota de amostra foi possível separar as medidas de $F(R_\infty)$ em cada comprimento de onda onde foi possível modelar a relação entre o percentual de cinzas e $F(R_\infty)$ utilizando-se da equação 24.

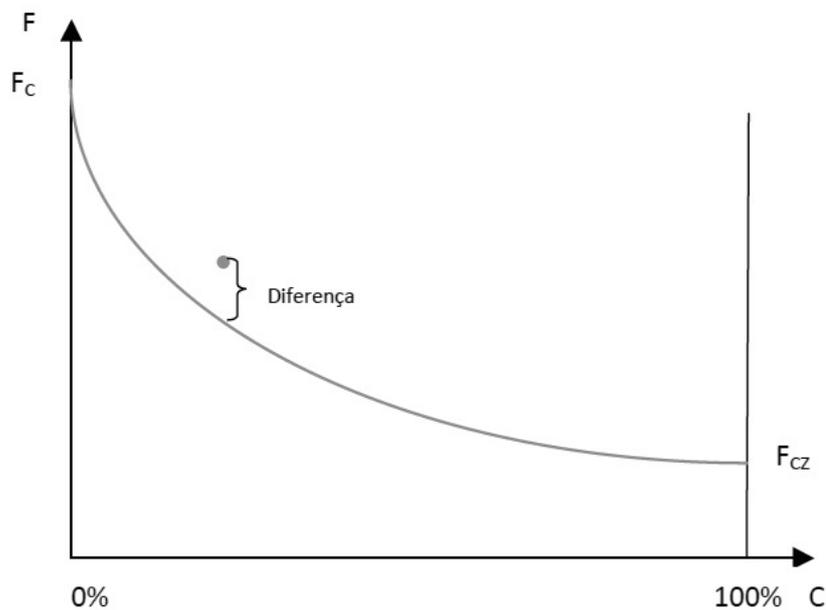
$$F(R_\infty) = \frac{F_C + (\alpha_{CzC} F_{Cz} - F_C)(\%Cz/100)}{1 + (\alpha_{CzC} - 1)(\%Cz/100)} \quad (24)$$

Assim, gerou-se 31 modelos diferentes para cada comprimento de onda. A diferença entre os diversos modelos eram as constantes F_C , F_{Cz} e α_{CzC} .

Na prática, foi feito o cálculo de $F(R_\infty)$ via leitura do espectrofotômetro (equação 15) e um segundo cálculo de $F(R_\infty)$, a partir da equação 24, com as variáveis F_C , F_{Cz} e α_{CzC} arbitradas. A diferença entre o $F(R_\infty)$ calculado via leitura do espectrofotômetro e o $F(R_\infty)$

calculado a partir da equação 24 foi elevada ao quadrado e chamada de diferença (figura 17).

Figura 17: diferença entre a amostra medida e o modelo.

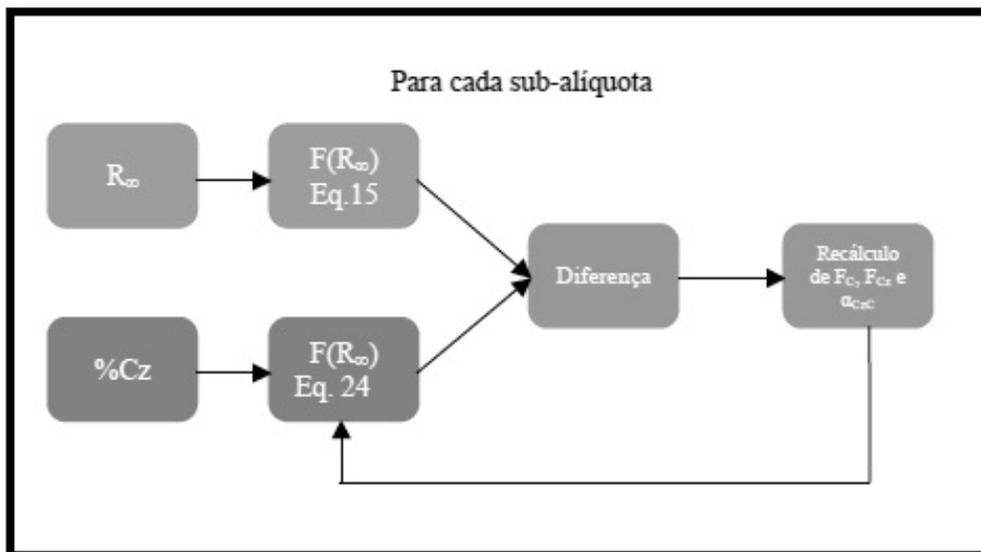


Fonte: autoria própria.

Com a utilização da ferramenta *solver.xlam* do software *Microsoft Excel*, permitiu-se a variação das constantes F_C , F_{Cz} e α_{CzC} com intuito de aproximar a diferença de zero, obtendo assim valores ótimos das constantes em questão.

A partir dos valores de F_C , F_{Cz} e α_{CzC} gerados para cada um dos comprimentos de onda foi possível analisar a diferença entre cada $F(R_\infty)$ e o respectivo $F(R_\infty)$ calculado em cada teor de cinzas medido via norma NBR 8289 e 8293 (conforme figura 18). Esta diferença foi chamada de erro absoluto do modelo. A partir das medidas de erro absoluto dos modelos procedeu-se a análise dos erros dos modelos por meio de histogramas de erros e gráficos de dispersão.

Figura 18: esquema de cálculo e recálculo das constantes F_C , F_{Cz} e α_{CzC} modelo com finalidade de minimizar a diferença entre $F(R_\infty)$ calculado pela equação 15 e 24.



Fonte: autoria própria.

Com intuito de precisar qual dos 31 modelos era mais preciso fez-se a soma do módulo dos erros absolutos de cada um dos modelos onde foi possível obter-se o modelo que possuía o menor valor de erro absoluto. Durante o trabalho, todos os gráficos foram expostos em função do modelo com menor valor de erro absoluto.

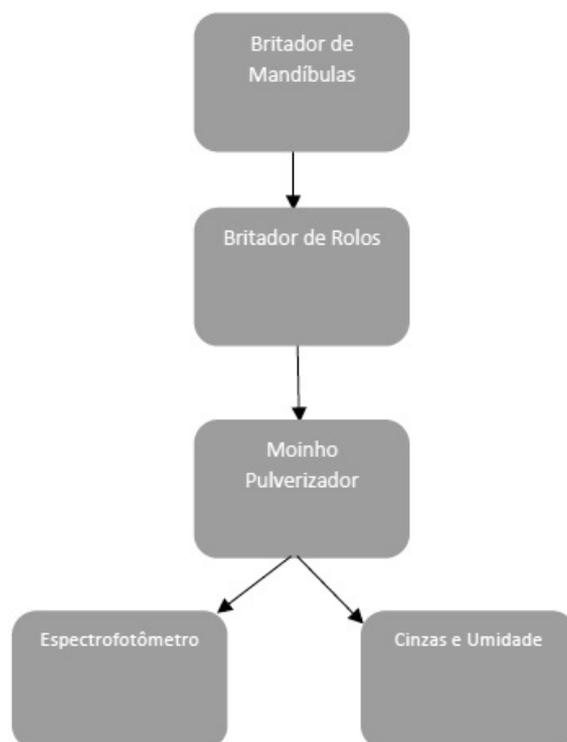
Ao fim do trabalho foi possível fazer o processo reverso, através dos valores calculados de F_C e F_{Cz} em cada comprimento de onda calculou-se, utilizando-se da equação 15, o espectro de reflectância (R_∞ , em cada comprimento de onda) com intuito de avaliar o comportamento de R_∞ nos diversos comprimentos de onda e compará-los com as medidas do espectro das demais amostras.

3.6 Validação

Após a obtenção dos diversos modelos e com intuito de verificar a consistência do mesmo 10 amostras de ROM tiveram seu espectro de reflectância medido. As medidas de reflectância foram, por meio dos modelos, relacionadas com o percentual de cinzas.

A escolha de amostras ROM justificou-se em função do emprego da técnica em plantas de beneficiamento de processamento do minério ROM. As operações de obtenção das medidas estão retratadas no fluxograma da figura 19.

Figura 19: fluxograma das operação para obtenção de dados de validação.



Fonte: autoria própria.

Primeiramente as amostras de minério ROM passaram por etapas de britagem em um britador de mandíbulas da marca Plangg modelo J58 e uma segunda etapa de britagem em um britador de rolos de rolos da marca Maqbrit modelo T. Com intuito de propiciar a confecção de pastilhas o material foi submetido à uma etapa de pulverização, durante 5 segundos, em um moinho de recipiente vibratório Aztecma modelo Vibro-Mill-1. O material então teve o seu espectro de reflectância medido em um em um espectrofotômetro Minolta modelo CM-2600d e as cinzas foram determinadas de acordo com procedimento previsto na NBR 8289 e a umidade conforme a NBR 8293. Por fim a partir da reflectância e por meio da equação 24 foi possível se obter o teor de cinzas estimado com o modelo. A diferença entre o teor de cinzas estimado pelo modelo e o teor de cinzas real (determinado via NBR 8289 e NBR 8293) é considerado o erro absoluto do modelo.

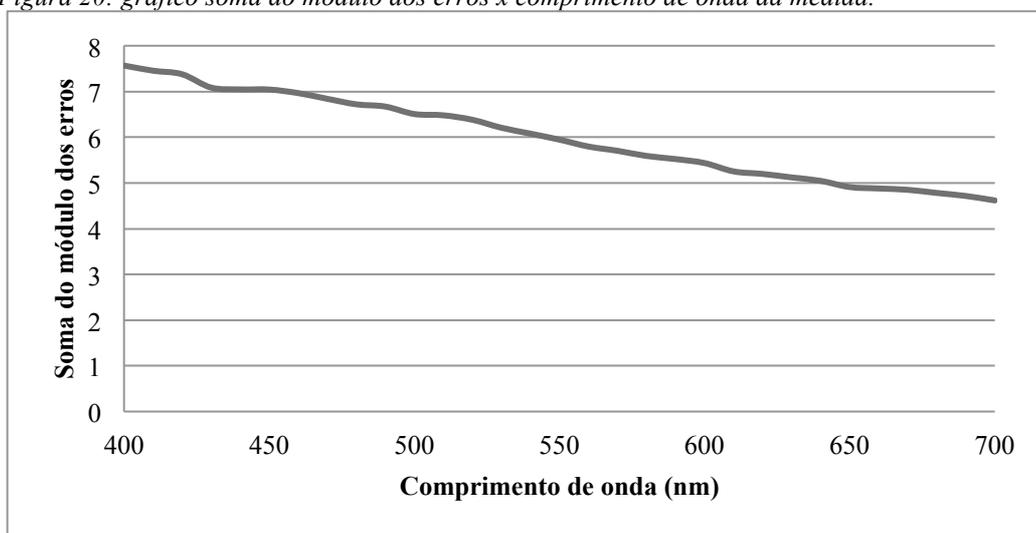
As ferramentas utilizadas para avaliação da consistência do modelo foram: histogramas de erro absoluto e a análise dos gráficos de dispersão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Gráfico $F(R_\infty)$ x %Cz e criação do modelo

A figura 20 mostra o resultado da soma dos erros absolutos das medidas dos modelos em cada comprimento de onda. Durante o trabalho, como já exposto, foram calculadas constantes para cada um dos comprimentos de onda medidos, entretanto, o comprimento de onda que apresentou os melhores resultados (menor erro entre $F(R_\infty)$ medido e o $F(R_\infty)$ calculado pelo modelo) foi o modelo encontrado para medidas de R_∞ no comprimento de onda de 700 nm. Como já citado na seção anterior, a metodologia utilizada para aferir o comprimento de onda com o menor erro foi a utilização da soma do módulo do erro absoluto de todas as medidas realizadas para cada um dos comprimentos de onda individualmente o que culminou no gráfico da figura 15. Por isso, a partir deste ponto do trabalho todos os gráficos serão expostos com relação a reflectância no comprimento de onda de 700 nm, caso contrário será exposto no texto ou mesmo nas legendas das figuras.

Figura 20: gráfico soma do módulo dos erros x comprimento de onda da medida.

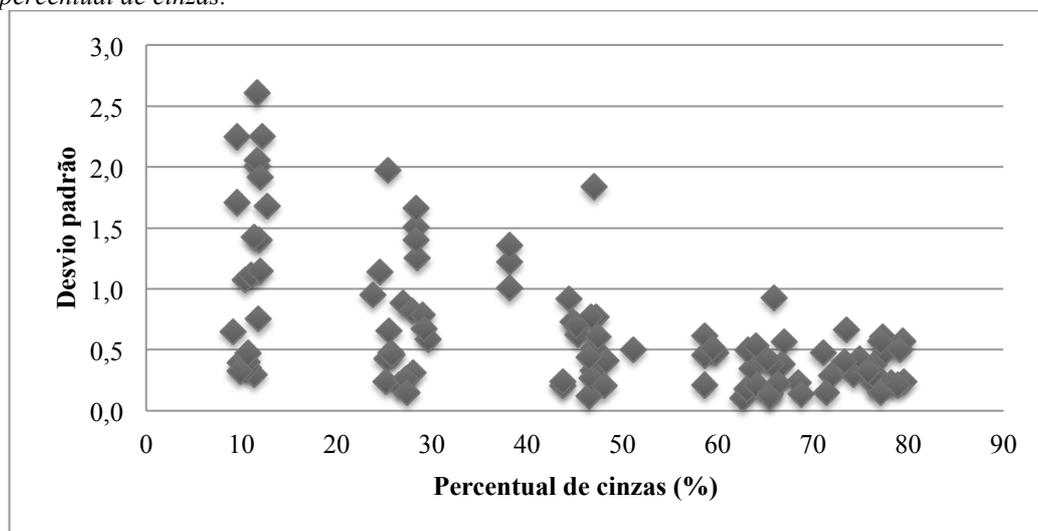


Fonte: autoria própria.

O modelo englobando todos os pontos resulta em uma banda de valores de teores de cinza que cobre uma larga faixa de percentuais, desde cerca de dez por cento até cerca de oitenta por cento. É possível notar por, intermédio da figura 20, que há maior dispersão (maiores valores de desvios padrões) entre as medidas feitas via espectrofotômetro e o modelo calculado nos pontos onde o teor de cinzas é menor (densidades menores que $1,6 \text{ kg/dm}^3$), o que pode ter duas razões, a primeira seria pelo erro fotométrico, uma vez que os dados de R_∞ ficam muito próximos de zero isto pode gerar erro fotométrico de maior

grandeza (figura 9), já observado por Kortüm (1969). A segunda razão que poderia resultar nesta dispersão se deve ao fato de que o modelo não considerou os diversos constituintes da matéria orgânica o que resultou em uma convenção de que só existe um tipo de matéria orgânica. Possivelmente essa convenção não retrata o que realmente ocorre e, para concentrações de cinzas (%Cz) abaixo de dez por cento, proporções significativamente maiores de um dado constituinte da matéria orgânica em relação aos outros podem acarretar em uma diferença significativa na reflectância.

Figura 21: gráfico com desvio padrão das medidas para cada uma das amostras em função do percentual de cinzas.



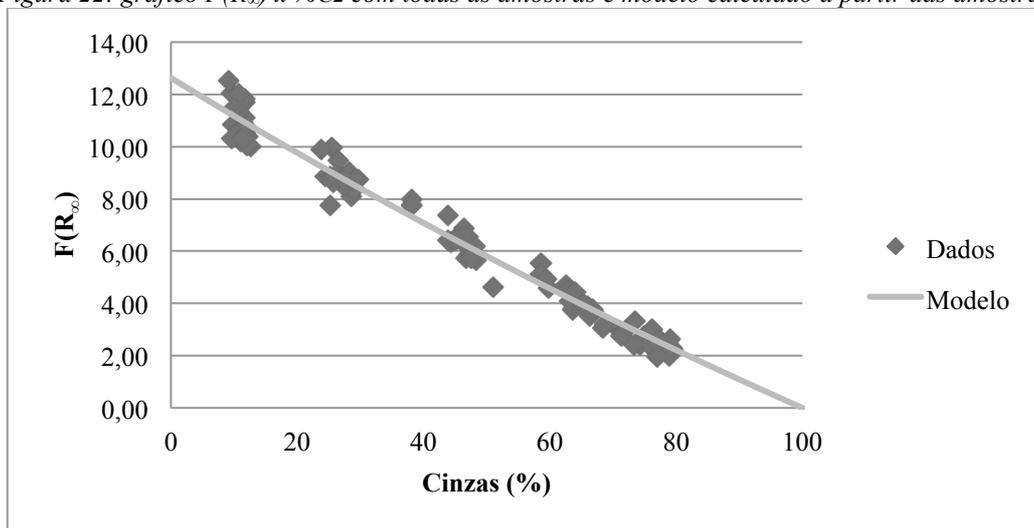
Fonte: autoria própria.

Também poderia ser verdadeiro a suposição de que, a medida que aumenta-se a proporção de cinzas, também poderia se notar o mesmo efeito, devido ao aumento desproporcional de algum mineral de ganga em relação aos outros minerais o que não pode ser observado. É possível se creditar a não observação dessa dispersão devido ao fato de não ter sido possível a obtenção de amostras com teores de cinzas superiores a 80% com a densidade máxima utilizada nos ensaios de afunda-flutua de $2,0 \text{ kg/dm}^3$.

Para uma eventual aplicação na planta de beneficiamento, aparentemente, o modelo também se provou muito útil uma vez que a banda de concentrações de cinza que a alimentação costuma apresentar, que varia entre 40% e 80%, visualmente, os valores das leituras de reflectância das sub-alíquotas das amostras mostram-se consistentes com o modelo. Depois da geração deste gráfico (figura 22), duas grandes necessidades foram diagnosticadas. A primeira foi a necessidade de avaliar a quantidade de erro agregada a cada medida futura por meio de uma distribuição de frequências de erro (que será exposto

nas seções seguintes). A segunda necessidade foi a de tomarmos amostras para validação e a prioridade estabelecida durante o estudo foi de amostras de ROM onde possibilitou-se a simulação das medidas em uma planta de beneficiamento.

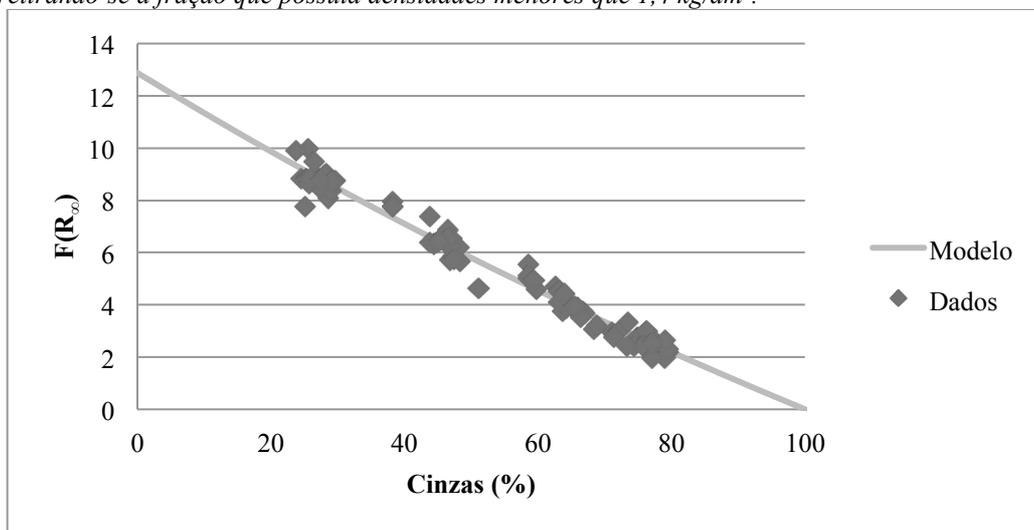
Figura 22: gráfico $F(R_x) \times \%Cz$ com todas as amostras e modelo calculado a partir das amostras.



Fonte: autoria própria.

Ainda com intuito de minimizar o erro, em um segundo momento foi feito um recálculo das constantes e, conseqüentemente, do modelo sem a fração que possuía densidades menores que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ com a intenção de eliminar a fração mais errática do modelo a fim de possibilitar um reajuste na curva e melhor adaptação do modelos aos teores médios encontrados em plantas de beneficiamento. Como resultado do recálculo do modelo se obteve o gráfico exposto na figura 23.

Figura 23: gráfico $F(R_x) \times \%Cz$ com todas as amostras e modelo calculado a partir das amostras retirando-se a fração que possuía densidades menores que $1,4 \text{ kg/dm}^3$.



Fonte: autoria própria.

As diferenças entre as constantes do modelo com todas as amostras e do modelo sem as amostras que possuíam densidades menores que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ estão expostas na tabela 2.

Tabela 2: tabela de comparação das constantes do modelo calculado com todas amostras e do modelo calculado sem as amostras onde $\rho < 1,4 \text{ kg/dm}^3$.

Constantes	Com todas amostras	Sem $\rho < 1,4 \text{ kg/dm}^3$
F_C	12,63	12,89
F_{Cz}	0,00	0,00
α_{CzC}	1,18	1,22

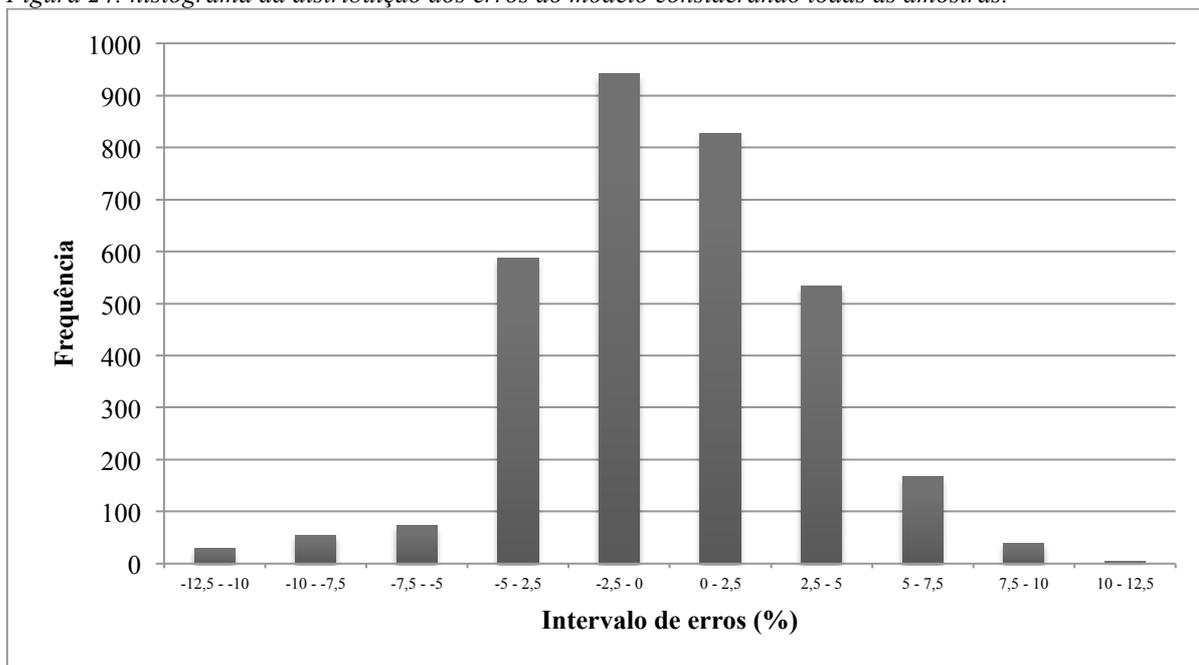
A partir da tabela 2 foi possível notar pequena diferença entre as constantes do modelo com todas as amostras em relação ao modelo com a exclusão das amostras onde a densidade era menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$. A diferenças dos erros resultantes da adoção de um modelo ou o outro serão mostradas nas seções seguintes.

4.2 Análise do erro do modelo

A análise dos erros resultantes da utilização do modelo levou em conta que cada comprimento de onda possuía 105 medidas de reflectância o que se somou à inexistência de grandes variações dos erros entre as medidas realizadas em cada comprimento de onda. Embora o comprimento de onda de 700 nm tenha oferecido os melhores resultados, a soma do módulo do erro absoluto das demais medidas realizadas neste comprimento de onda comparado as mesmas medidas em outros comprimentos de onda não acarretou em mudanças muito relevantes. Por isso, para se realizar uma análise de erros mais robusta optou-se por se utilizar dos erros absolutos de todas as medidas do espectro de reflectância, o que culminou em uma análise de erros dos modelos que considerou 3255 medidas.

A partir da obtenção da medida do erro, no caso, erro absoluto, foi possível se obter um histograma da distribuição dos erros de acordo com alguns substratos, conforme exposto na figura 24.

Figura 24: histograma da distribuição dos erros do modelo considerando todas as amostras.



Fonte: autoria própria.

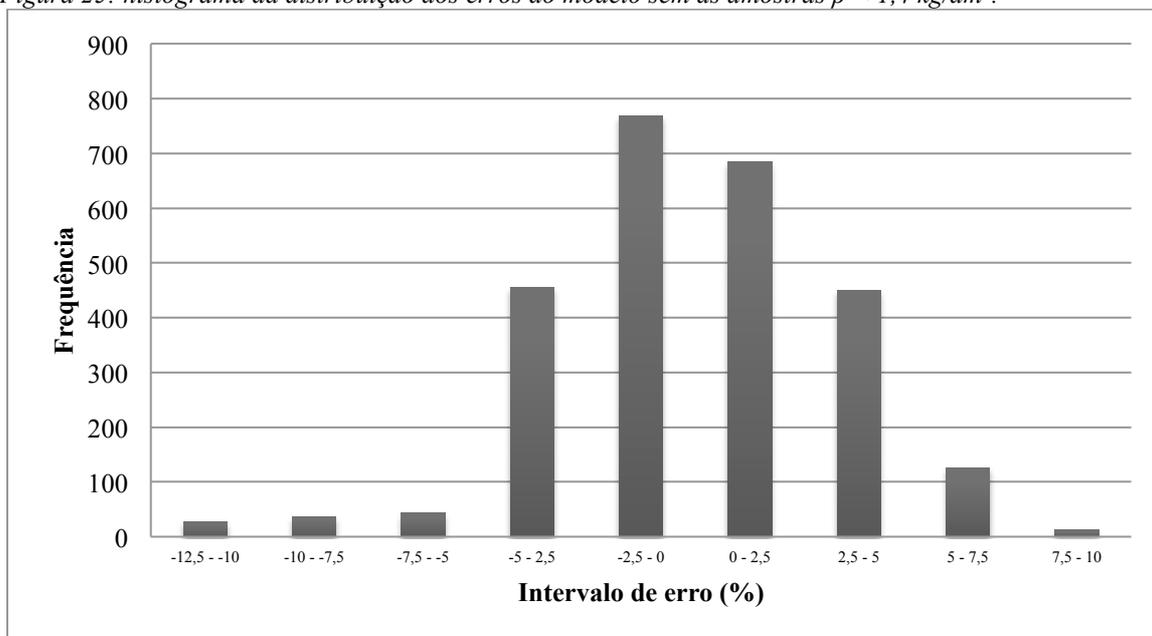
Uma análise detalhada do histograma exposto na figura 24 mostra que o erro absoluto das medidas obedece uma distribuição normal. Além disso nota-se que a maior parte dos erros nas medidas tem dimensão menor de que 2,5 % (54,29% das amostras), em relação ao valor real. A média do erro absoluto das amostras é de - 0,06% e o desvio padrão das medidas é de 3,42 %. O fato da média ser próxima de zero sugere que a probabilidade de erro tanto para valores menores quanto para valores maiores que o valor exato da medida é igual o que permite afirmar que não existem vieses nas medidas. Outra observação relevante que pode ser deduzida a partir do fato da média se aproximar de zero é que reforça o fato de que os erros existentes na utilização do modelo podem ser creditados ao erro fotométrico. A hipótese de uma composição mineralógica de cinzas diferenciada pode ser refutada em virtude de que, caso fosse verdadeira, acarretaria em um viés, tanto para valores positivos de erro absoluto como para valores negativos condicionado ao espectro de um desses constituintes.

Os dados do histograma acima representados são resultado da análise da tabela 3.

Tabela 3: tabela de erros do modelo com todas as amostras.

Intervalo (erro absoluto, %)	Frequência	Percentual (%)
-12,5 - -10	29	0,89
-10 - -7,5	55	1,69
-7,5 - -5	73	2,24
-5 - 2,5	587	18,03
-2,5 - 0	941	28,91
0 - 2,5	826	25,38
2,5 - 5	533	16,37
5 - 7,5	167	5,13
7,5 - 10	39	1,20
10 - 12,5	5	0,15
Total	3255	100,00

Posteriormente foi realizada a análise dos erros do modelo gerado sem a fração onde $\rho < 1,4 \text{ kg/dm}^3$ com intuito de analisarmos quanto de confiabilidade o modelo ganharia. Gerou-se um novo histograma conforme o exposto na figura 25.

Figura 25: histograma da distribuição dos erros do modelo sem as amostras $\rho < 1,4 \text{ kg/dm}^3$.

Fonte: autoria própria.

Uma análise detalhada desse histograma exposto na figura 25 mostra que o erro absoluto das medidas obedece uma distribuição normal da mesma maneira que o

histograma de todas as amostras exposto na figura 24. Com relação às características do histograma, muitas delas não tiveram grandes alterações uma vez que a maior parte dos erros nas medidas tem dimensão menor de que 2,5 % (55,76 %, valor suavemente maior em relação às medidas onde todas as amostras são consideradas) em relação ao valor real. A média do erro absoluto das amostras é de - 0,09% (bastante semelhante a média da análise de todos os dados) e o desvio padrão das medidas é de 3,26 %. Analogamente ao histograma de todas as amostras a média é próxima de zero sugere que a probabilidade de erro tanto para valores menores quanto para valores maiores que o valor exato da medida é igual o que permite afirmar que não existem vieses neste grupo de medidas.

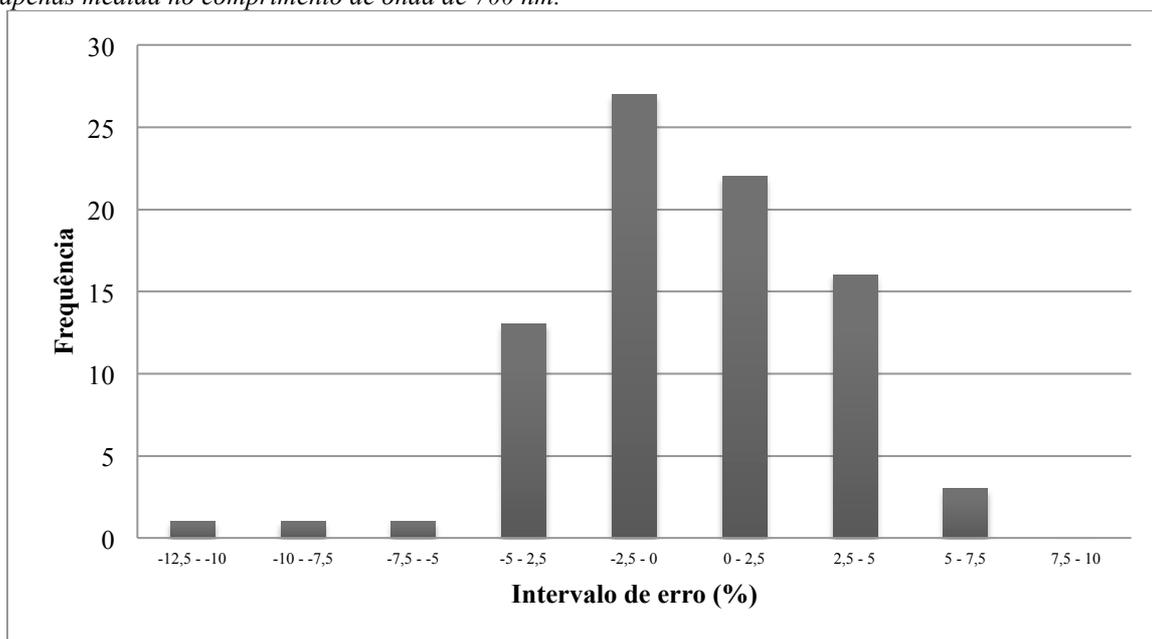
Os dados do histograma acima (figura 25) representados são resultado da análise da tabela 4.

Tabela 4: tabela da distribuição dos erros do modelo sem as amostras $\rho < 1,4 \text{ kg/dm}^3$.

Intervalo (erro absoluto, %)	Freqência	Percentual (%)
-12,5 - -10	28	1,08
-10 - -7,5	37	1,42
-7,5 - -5	43	1,65
-5 - 2,5	456	17,51
-2,5 - 0	768	29,49
0 - 2,5	684	26,27
2,5 - 5	450	17,28
5 - 7,5	126	4,84
7,5 - 10	12	0,46
10 - 12,5	0	0,00
Total	2604	100,00

Nota-se que apesar de terem sido retiradas as amostras mais erráticas não se obteve grandes melhoras nos parâmetros estatísticos dos erros como desvio padrão, média e quantidade de amostras entre -2,5% e 2,5% de erro absoluto percentual. Entretanto, ao observarmos a distribuição de erros do modelo sem a fração com densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ para o comprimento de onda de 700 nm obtemos o histograma da figura abaixo (figura 26).

Figura 26: histograma da distribuição dos erros do modelo sem as amostras $\rho < 1,4 \text{ kg/dm}^3$ e considerando apenas medida no comprimento de onda de 700 nm.



Fonte: autoria própria.

As características do histograma acima exposto (figura 26) não tiveram mudanças sensíveis em relação aos outros já expostos. Entretanto, alguns parâmetros como a maior parte dos erros nas medidas possuir dimensão menor de que 2,5 % (58,33 %, valor suavemente maior em relação às outras análises de erro) assim como a média do erro absoluto das amostras ser de - 0,08%, que é bastante semelhante às outras análises de erros. A variação que mais chama atenção é a do desvio padrão que baixou o valor sensivelmente até 2,99 %. De qualquer maneira, é importante ressaltar que o número de medidas realizadas para análise também diminuiu consideravelmente o que pode sugerir um perda de confiabilidade do modelo devido a pobreza de dados.

Os dados do histograma acima (figura 26) representados são resultado da análise da tabela 5.

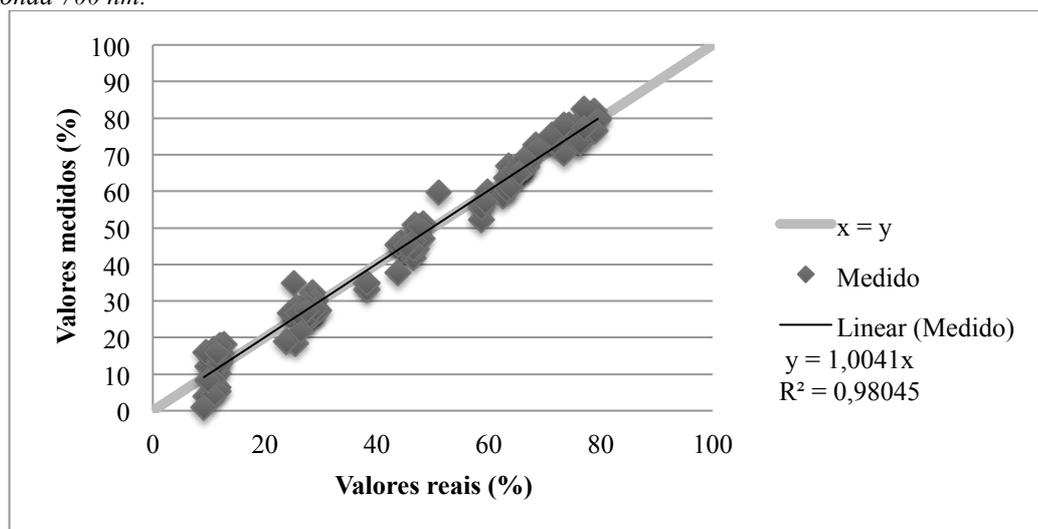
Tabela 5: tabela da distribuição dos erros do modelo sem as amostras $\rho < 1,4 \text{ kg/dm}^3$ e considerando apenas medida no comprimento de onda de 700 nm.

Intervalo (erro absoluto, %)	Frequência	Percentual (%)
-12,5 - -10	1	1,19
-10 - -7,5	1	1,19
-7,5 - -5	1	1,19
-5 - 2,5	13	15,48
-2,5 - 0	27	32,14
0 - 2,5	22	26,19
2,5 - 5	16	19,05
5 - 7,5	3	3,57
7,5 - 10	0	0,00
10 - 12,5	0	0,00
Total	84	100,00

4.3 Análise do gráfico de dispersão

A partir do percentual de cinzas real (calculado por métodos convencionais, via norma NBR 8289 e 8293) e o percentual de cinzas calculado pelo modelo, isto é, percentual de cinzas calculado a partir da equação de Kubelka-Munk é possível se fazer a análise da correlação entre o valor real e o valor medido. Nesta seção serão analisados dois dos melhores modelos obtidos: o primeiro com todas as amostras e levando em conta as medidas menos erráticas (comprimento de onda de 700 nm) e o segundo com a retirada das sub-álíquotas das amostras com densidade inferior a $1,4 \text{ kg/dm}^3$. A análise dos dois gráficos das figuras abaixo (figuras 27 e 28) foi exposta nos parágrafos seguintes.

Figura 27: gráfico de dispersão do modelo considerando todas as amostras no comprimento de onda 700 nm.

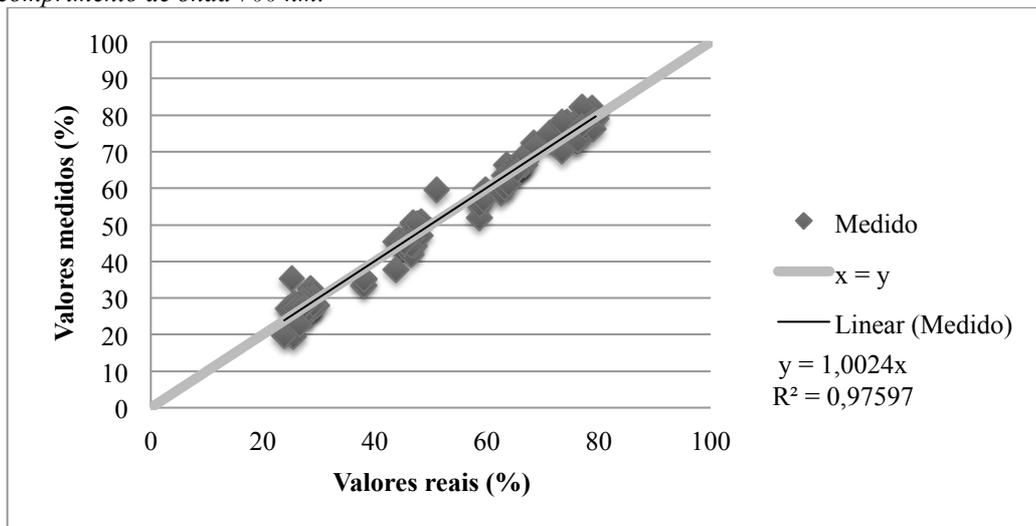


Fonte: autoria própria.

Em ambos os gráficos de dispersão o intercepto no eixo das abscissas foi fixado como a origem uma vez que o modelo deveria retratar uma equação do tipo $x = y$, afinal, o %Cz medido deveria ser igual ao percentual de cinzas real. Em ambos os modelos é possível se notar uma forte correlação entre o valor medido e o valor real uma vez que em ambas o coeficiente de determinação (R^2) fica muito próximo de 1. Cabe ressaltar que de acordo com a análise da equação da reta da regressão linear, exposta nas figuras 27 e 28 em verde, notou-se que estas se aproximam muito da reta $x = y$ o que mostra alta solidez do modelo. Entretanto, esta ferramenta de análise não possibilita conclusões muito sólidas acerca da precisão do modelo uma vez que, devido a média dos erros ser muito próxima de zero, o resultado é que erros para concentrações acima da real e erros para concentrações abaixo da real ocorrem em mesma quantidade ou magnitude.

Fez-se uma comparação entre os dois modelos pôde-se afirmar que ambos modelos apresentam correlação satisfatória, entretanto, de acordo com a análise da equação da reta foi possível notar que a equação da reta do modelo sem as amostras de densidade inferior a $1,4 \text{ kg/dm}^3$ se aproxima mais da reta $x = y$. Em contrapartida, o modelo com todas as amostras além de possuir mais amostras, o que torna o modelo mais sólido, possui maior correlação.

Figura 28: gráfico de dispersão do modelo sem as amostras de densidade inferior a $1,4 \text{ kg/dm}^3$ no comprimento de onda 700 nm.



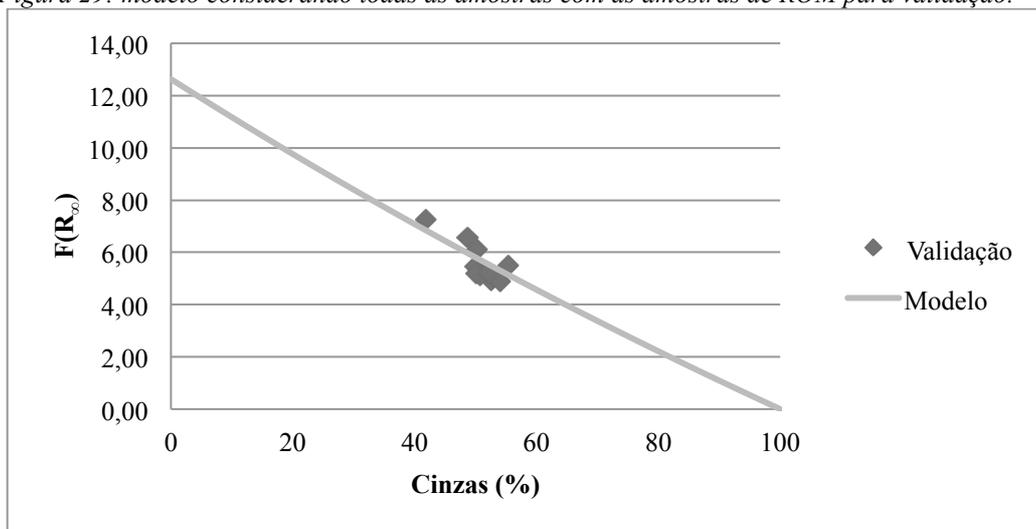
Fonte: autoria própria.

4.4 Validação

Com intuito de validar o modelo criado foram utilizadas dez amostras do minério ROM para efetuar medidas de reflectância e verificar a validade e precisão do modelo. Este teste de validação é o teste que mais se aproxima da situação real uma vez que as amostras são as mesmas amostras que foram retiradas da correia transportadora o que remete para o problema inicial que é a falta de conhecimento do teor de cinzas da alimentação. Os dados de $F(R_\infty)$ calculado a partir da reflectância foi plotado no eixo das ordenadas e o percentual de cinzas (real) foi plotado do eixo das abscissas e a partir disso foi possível analisar a diferença entre as medidas da validação e o modelo.

A partir da figura 29 e 30 foi possível notar que mais uma vez o modelo se comportou de maneira a fornecer valores razoavelmente próximos do valor medido para os dois modelos.

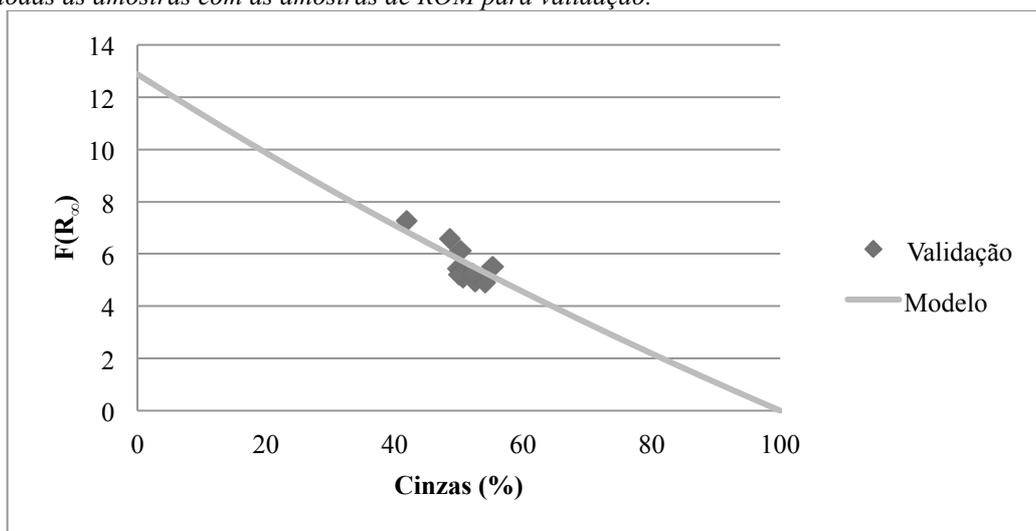
Figura 29: modelo considerando todas as amostras com as amostras de ROM para validação.



Fonte: autoria própria.

Devido ao fato de que ambos modelos não possuem grandes variações entre as constantes que geram a equação do modelo o resultado, pelo menos em uma análise visual, notou-se que não há grande variação entre o modelo e as amostras de validação em ambos os modelos. Isso leva a crer que tanto o modelo com todas as amostras como o modelo feito a partir da retirada das amostras de densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ são igualmente efetivos. Entretanto, devido a maior riqueza de amostras e a maior banda de valores que o modelo com todas amostras apresenta acredita-se que o modelo com todas amostras seja mais confiável.

Figura 30: modelo gerado a partir da retirada das amostras com densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ todas as amostras com as amostras de ROM para validação.



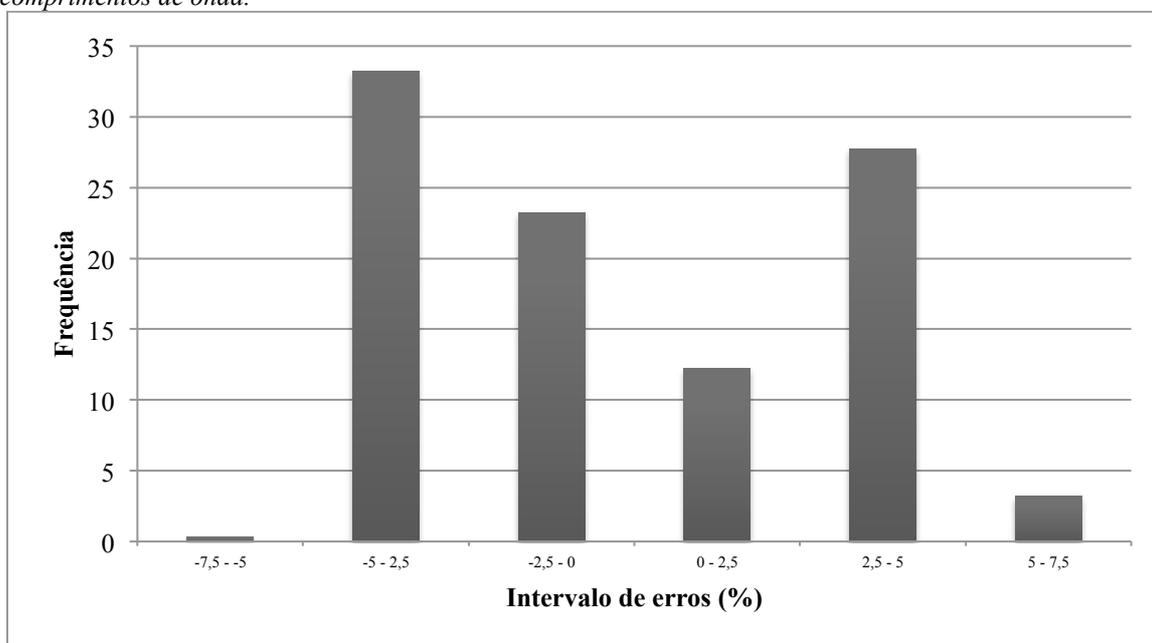
Fonte: autoria própria.

4.5 Análise dos erros das amostras de validação

Para obter uma maior dimensão da validade do modelo foi feita análise dos erros resultantes da utilização do modelo levou em conta todos os comprimentos de onda. A análise levou em conta as 10 amostras de reflectância. O procedimento utilizado para análise dos erros foi o mesmo utilizado para o modelo. Entretanto, neste caso, o modelo não foi calculado em função das amostras existentes. Como foram criados dois modelos independentes utilizou-se das amostras de validação em ambos os modelos criados. Ademais, foram feitas análises de dispersão para ambos os modelos onde se visou averiguar a correlação entre a porcentagem de cinzas criada pelo modelo e a porcentagem de cinzas real.

A partir da obtenção da medida do erro agregado a cada medida das amostras de validação, erro absoluto, foi possível se obter um histograma da distribuição dos erros bem como parâmetros que auxiliam à análise do quão errático é o modelo. A partir dos dois modelos gerados pode ser feita a análise das amostras de validação para os dois modelos distintos.

Figura 31: histograma da distribuição dos erros das amostras de validação considerando todos os comprimentos de onda.



Fonte: autoria própria.

Uma análise detalhada do histograma exposto na figura 31 mostra que o erro absoluto das amostras de validação, diferentemente dos erros do modelo, não obedece uma distribuição normal. Além disso, nota-se que grande parte dos erros nas medidas tem

dimensão menor de que 5 % (96,45% das amostras), em relação ao valor real. A média do erro absoluto das amostras é de - 0,22% e o desvio padrão das medidas é de 3,17 %. As observações que se seguem já foram feitas na análise dos dados do modelo mas também são válidas também às amostras de validação.

O fato da média ser próxima de zero sugere que a probabilidade de erro tanto para valores menores quanto para valores maiores que o valor exato da medida é igual o que permite afirmar que não existem vieses nas medidas. Outra observação relevante a partir do fato da média se aproximar de zero é que reforça o fato de que os erros existentes na utilização do modelo podem ser creditados ao erro fotométrico e isto se deve ao fato de que, caso não fosse creditados os erros das medidas ao erro fotométrico, possivelmente seriam creditados a uma possível composição mineralógica de cinzas diferenciada e, por isso, acarretaria em um viés, tanto para valores positivos de erro absoluto como para valores negativos.

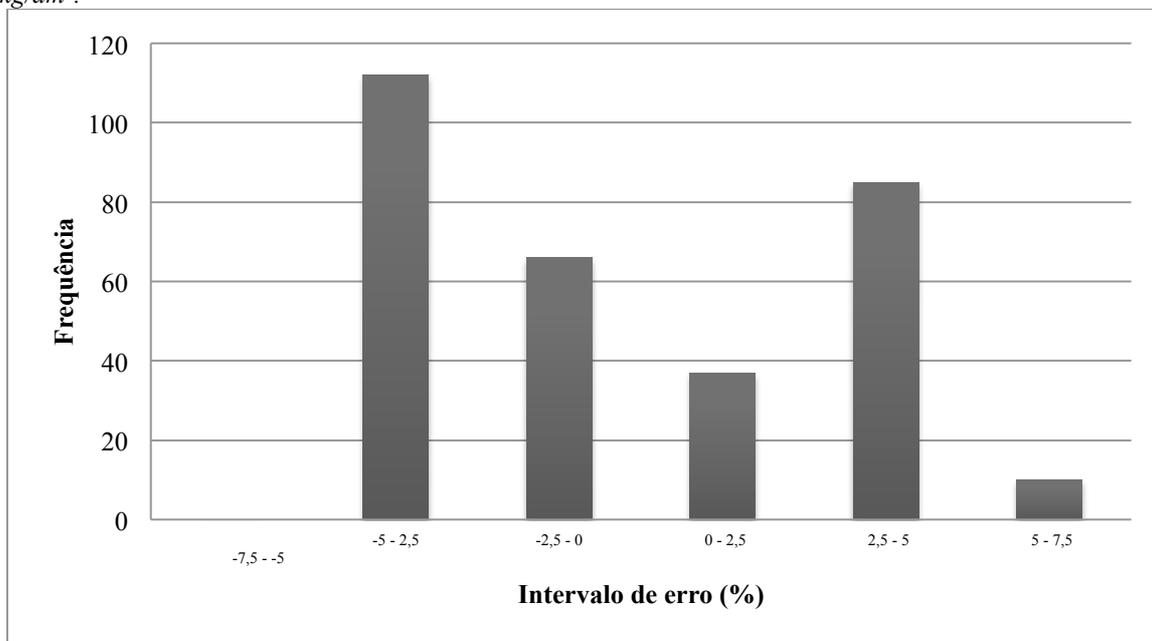
Os dados do histograma acima (figura 31) representados são resultado da análise da tabela 6.

Tabela 6: tabela de erros das amostras de validação do modelo com todas as amostras.

Intervalo (erro absoluto, %)	Frequência	Percentual (%)
-7,5 - -5	1	0,32
-5 - 2,5	103	33,23
-2,5 - 0	72	23,23
0 - 2,5	38	12,26
2,5 - 5	86	27,74
5 - 7,5	10	3,23
Total	310	100,00

Em relação ao modelo gerado sem as amostra com densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ se gerou o conjunto de dados que está compilado no histograma exposto abaixo (figura 32).

Figura 32: histograma da distribuição dos erros das amostras de validação considerando todos os comprimentos de onda e o modelo gerado a partir da exclusão das amostra de densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$.



Fonte: autoria própria.

As características do histograma acima exposto (figura 32) não apresentaram mudanças sensíveis em relação ao modelo gerado com todas as amostras. Os principais parâmetros se comportaram de acordo com o que foi apresentado com os demais histogramas. Grande parte dos erros nas medidas possuíam dimensão menor de que 5 % (96,77 %) assim como a média do erro absoluto das amostras ser de - 0,27%, que é bastante semelhante à análises de erros de validação para o modelo com todas as amostras, o desvio padrão também se manteve bastante semelhante (3,18 %).

Os dados do histograma acima (figura 32) representados são resultado da análise da tabela 7.

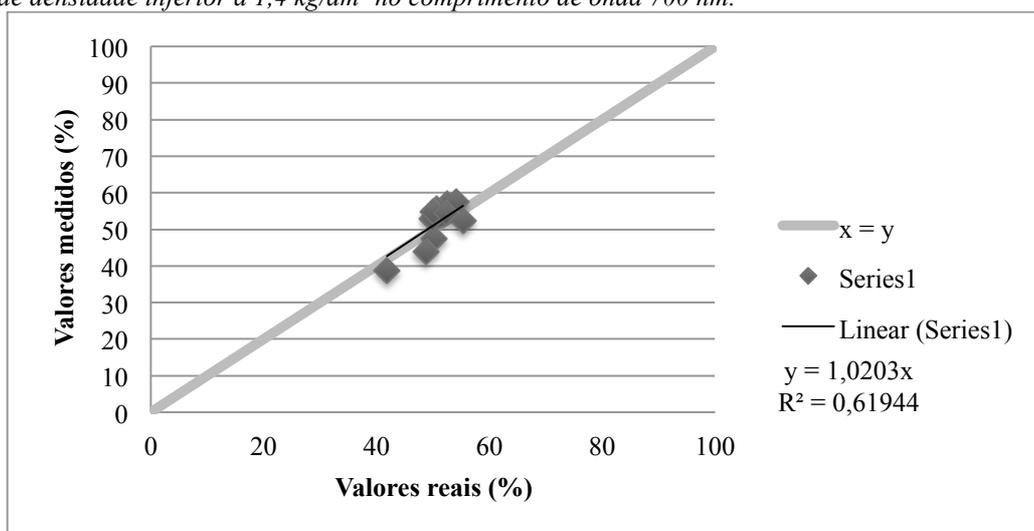
Tabela 7: tabela de erros das amostras de validação do modelo gerado com a retirada das amostras de densidade inferior a $1,4 \text{ kg/dm}^3$.

Intervalo (erro absoluto, %)	Freqüência	Percentual (%)
-7,5 - -5	0	0,00
-5 - -2,5	112	36,13
-2,5 - 0	66	21,29
0 - 2,5	37	11,94
2,5 - 5	85	27,42
5 - 7,5	10	3,23
Total	310	100,00

4.6 Análise do gráfico de dispersão das amostras de validação

A partir das amostras de validação se gerou percentual de cinzas real (calculado por métodos convencionais, via norma NBR 8289 e 8293) e o percentual de cinzas calculado pelo modelo, isto é, percentual de cinzas calculado a partir da equação de Kubelka-Munk. Posteriormente, foi possível se fazer a análise da correlação entre o valor real e o valor medido a partir do modelo. Nesta seção serão analisados os dados de validação produzidos com foco de aplicação nos dois modelos distintos. A análise dos dois gráficos das figuras abaixo (figuras 33 e 34) foi exposta nos parágrafos seguintes.

Figura 33: gráfico de dispersão das amostras de validação com o modelo gerado sem as amostras de densidade inferior a $1,4 \text{ kg/dm}^3$ no comprimento de onda 700 nm.

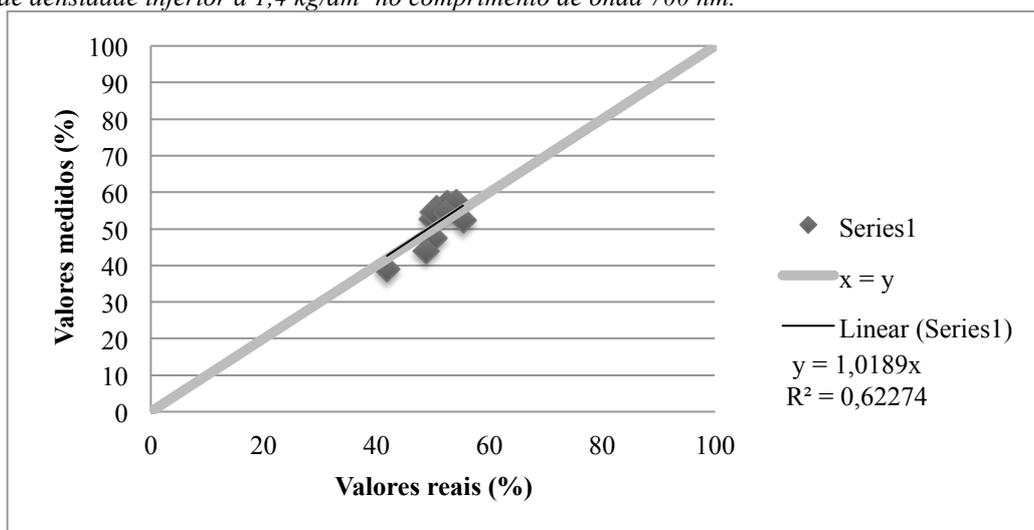


Fonte: autoria própria.

Em ambos os gráficos de dispersão o intercepto no eixo das abscissas foi fixado como a origem uma vez que o modelo deveria retratar uma equação do tipo $x = y$ afinal o %Cz medido deveria ser igual ao percentual de cinzas real. Em ambos os modelos é possível se notar uma alta correlação entre o valor medido e o valor real uma vez que em ambas o coeficiente de determinação (R^2) fica muito próximo de 0,60. Cabe ressaltar também que analisando a equação da reta da regressão linear, exposta nas figuras 33 e 34, notou-se que estas se aproximam muito da reta $x = y$ o que mostra alta solidez do modelo.

Fazendo uma comparação entre os dois modelos pode-se afirmar que ambos modelos apresentam correlação razoável, entretanto, de acordo com a análise da equação da reta pode-se notar que a equação da reta do modelo sem as amostras de densidade inferior a $1,4 \text{ kg/dm}^3$ se aproxima mais da reta $x = y$ e possui maior coeficiente de correlação.

Figura 34: gráfico de dispersão das amostras de validação com o modelo gerado sem as amostras de densidade inferior a $1,4 \text{ kg/dm}^3$ no comprimento de onda 700 nm.



Fonte: autoria própria.

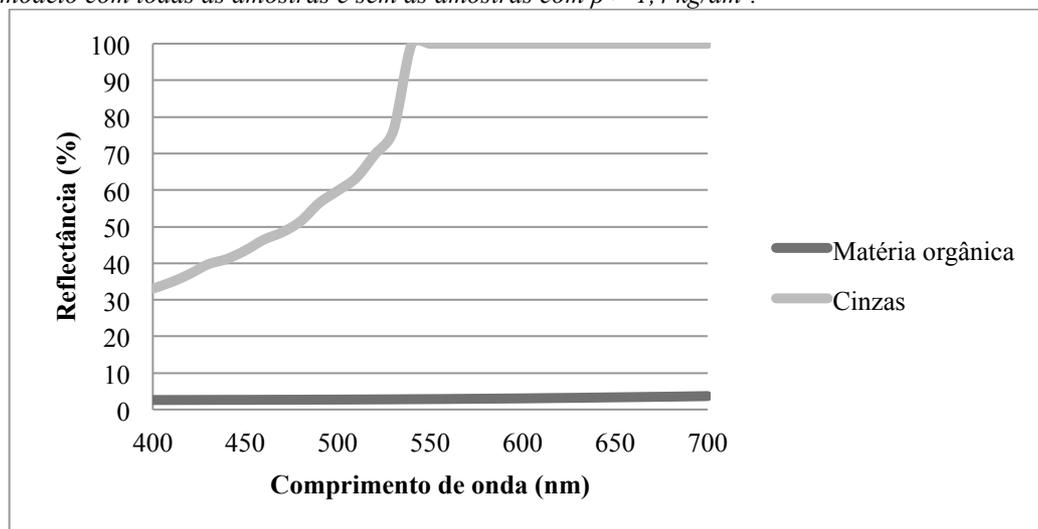
Entretanto, cabe ressaltar que, o coeficiente de correlação não é uma medida da exatidão de um modelo, uma vez que, o baixo coeficiente de correlação se deve ao agrupamento dos dados em valores na banda de 40 a 60 % de cinzas. Um único ponto perto de 80 % ou 20 % já levaria o coeficiente para 0,8 ou até a um valor maior.

4.7 Espectro de reflectância da matéria orgânica e das cinzas

Durante todo o trabalho objetivou-se gerar dados de $F(R_{\infty})$ a partir da reflectância. Entretanto, em virtude de possibilitar a análise dos dados gerados das constante F_C e F_{Cz}

são consistentes com espectros de reflectância de amostras onde a medida foi efetivamente feita. O espectro, gerado a partir dos dados das constantes obtidas pelos modelos está exposto na figura abaixo (figura 35).

Figura 35: espectro de reflectância gerado a partir dos valores das constantes calculadas para o modelo com todas as amostras e sem as amostras com $\rho > 1,4 \text{ kg/dm}^3$.



Fonte: autoria própria.

Em análise a ambas as curvas coincidem (figura 35). Notou-se que o comportamento do espectro de reflectância da matéria orgânica é bastante estável e possui uma curva típica muito próxima das curvas apresentadas pelas amostras que foram efetivamente medidas (figura 15). Além disso, o resultado mostra-se consistente uma vez que é esperado empiricamente que os valores da reflectância do carvão sejam baixos uma vez que é um minério de coloração predominantemente “escura”.

Analisando-se os espectros gerados em ambos os modelos (que coincidem na figura 31) para a fração denominada por matéria mineral (cinzas) nota-se uma curva bastante diferente do esperado em ambos os modelos, entretanto, o comportamento da curva, em ambos os casos, é igual. Este comportamento, bastante diversificado em relação ao apresentado dos demais espectros medidos (figura 15), sugere que a composição das cinzas, possuindo diversos minerais, afetou a curva. Uma vez que, durante toda a análise dos dois modelos em paralelo não foi possível se constatar grandes diferenças entre os modelos nesse caso também não foi constatada nenhuma grande diferença ficando as duas curvas com comportamentos idênticos e valores de magnitudes muito semelhantes.

5 CONCLUSÕES

Quanto maior o comprimento de onda em que as medidas foram efetuadas menor foi o erro do modelo aferido a partir da soma dos módulos dos erros absolutos de cada uma das amostras. Isto sugere que medidas no espectro infravermelho podem fornecer resultados mais confiáveis.

As amostras com densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ são as amostras com maior dispersão em relação ao modelo. Isto, possivelmente, pode ser explicado em função do erro fotométrico descrito por Kortüm (1969). Entretanto, a retirada dessas amostras para geração de um novo modelo não acarretou em grandes ganhos à técnica.

A distribuição de erros absolutos do modelo em relação ao valor real gerou uma distribuição normal dos erros absolutos. Em relação a dimensão dos erros do modelo pode-se dizer que 88,69% das amostras possuíam erro absoluto menor que 5% considerando todos os comprimentos de onda e todas as amostras, 90,55% das amostras possuíam erro absoluto menor que 5% considerando todos os comprimentos de onda e excluindo as amostras com densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ e 92,86% das amostras possuíam um erro absoluto menor que 5% no modelo sem as amostras de densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ e considerando somente o comprimento de onda de $700 \mu\text{m}$.

Pode-se notar uma forte correlação entre as medidas realizadas e o valor real de cinzas. O primeiro modelo, que considerou todas as amostras, forneceu um coeficiente de correlação de 98,04% de correlação enquanto o modelo que excluiu as amostras de densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ o coeficiente de correlação foi de 97,60 %. Em ambas análises de correlação só foram consideradas as análises no comprimento de onda de $700 \mu\text{m}$.

O modelo, quando submetido a validação respondeu razoavelmente bem às amostras de validação. Se obteve, para o modelo considerando todas as amostras, 96,46% das amostras com erro absoluto menor que 5%, já o modelo que não levou em conta as amostras com densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ 96,78 % das amostras possuíam erro absoluto menor que 5%. As amostras de validação mostraram forte correlação entre o valor aferido pelo modelo e o valor real, medido através das normas, o modelo com todas as amostras mostrou um coeficiente de correlação de 61,94%, já o modelo que desconsiderou as amostras de densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ o coeficiente de correlação foi de 62,27%.

Por fim, foi possível notar que o modelo que exclui as amostras com densidade menor que $1,4 \text{ kg/dm}^3$ é ligeiramente mais preciso do que o modelo com todas as amostras de forma que acaba por gerar resultados mais confiáveis.

Não foi possível a obtenção de amostras puras de carvão, nem de cinzas o que gerou a necessidade do cálculo das constantes via minimização de erros. Por isso, remontou-se o espectro de reflectância dos componentes cinzas e matéria orgânica a partir das constantes foi possível notar que a matéria orgânica se comportou da mesma maneira que os espectros das medidas efetuadas. Já o espectro calculado indiretamente das cinzas apresentou um comportamento bastante diversos as amostras medidas.

A teoria de Kubelka-Munk com as simplificações e o procedimento adotado por Gonçalves (2009) mostrou-se efetiva na determinação quantitativa do percentual de cinzas fornecendo um indicador confiável para amostras de minério ROM, entretanto à medida que se aumenta o teor de carvão da amostra que está sendo medida pela técnica diminui a confiabilidade. Para eventual aplicação do modelo em uma planta de beneficiamento é possível se afirmar com confiabilidade de 96,78% que toda a leitura de percentual de cinzas agrega um erro máximo de $\pm 5\%$. O erro de estimativa pode ser reduzido, desde que se façam modelos e medidas no espectro do infravermelho.

Por fim, as técnicas utilizadas, aliadas ao grau de simplificação escolhido e a facilidade de aquisição dos dados necessários para a utilização, possui grandes vantagens. Afinal, ter a possibilidade de obter o teor de cinzas em cerca de meia hora, mesmo com 5% de erro, é uma grande vantagem que pode evitar prejuízos grandes prejuízos se empregado em uma planta de beneficiamento.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8289**: Carvão mineral - Determinação do teor de cinzas – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8293**: Carvão mineral - Determinação de umidade – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8738**: Carvão mineral – Ensaios densimétricos – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1985.
- CALDWELL, B. P. **Kubelka-Munk coefficients from transmittance**. Journal of the Optical Society of America. Vol. 58. N° 6, 1968
- CHRISTY, A. A., KVALHEM, O. M., VELAPOLDI, R. A. **Quantitative analysis in diffuse reflectance spectroscopy: a modified Kubelka-Munk equation**. Vibrational Spectroscopy, N° 9, pág. 19-27, 1995.
- GOMES, A. P. et al. **Carvão fóssil**. Estudos avançados, São Paulo , v. 12, n. 33, Agosto 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40141998000200006&lng=en&nrm=iso>. Acessado em: 25 de novembro 2014.
- GONÇALVES, I. G. **Determinação da concentração de contaminantes no caolim através da teoria de Kubelka-Munk**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. (Dissertação de mestrado)
- GONÇALVES, I. G., PETTER, C. O., MACHADO, J. L. **Quantification of hematite and goethite concentrations in kaolin using diffuse reflectance spectroscopy: a new approach to Kubelka-Munk theory**. Clays and Clay Minerals, N° 30, Vol. 60, pág 473-483, 2012.
- GONÇALVES, I. G., PETTER, C. O. **Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim**. REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto, pág. 491-496, 2007.
- KORTÜM, G. **Reflectance Spectroscopy. Principles, methods, applications**. Springer-Verlag, 1969.
- OREL, Z. C., GUNDE, M. K., OREL, B. **Application of Kubelka-Munk theory for the determination of the optical properties of solar absorbing paints**. Process in Organic Coatings. N° 30, pág. 59-66, 1997.
- OSAWA, M. **The measurement of meat pigments by fibre-optic reflectance spectrophotometry using the Kubelka-Munk equation**. Meat Science, N° 40, pág. 63-77, 1995.
- OTSUKA, M. **Comparative particle size determination of phenacetin bulk powder by using Kubelka-Munk theory and principal component regression analysis based on near-infrared spectroscopy**. Powder Technology, N° 141, pág. 244-250, 2004.

PERONI, R. L. **Introdução de variável espectro-colorimétrica no modelamento e planejamento de jazidas de caolim e comparação da seletividade produzida por modelos de diferentes dimensões.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998. (Dissertação de mestrado)

PETTER, C. O. **Contribution à l'étude de la valorisation de kaolins pour l'industrie papetiere: mise au point d'une methodologie colorimetrique, application à la selectivité miniere.** École des Mines de Paris, 1994. (Tese de doutorado)

SAMPAIO, C.H., TAVARES, L. M. M. **Beneficiamento Gravimétrico:** Uma introdução aos processos de concentração mineral e reciclagem de materiais por densidade. Porto Alegre: Ed. UFRGS, 2005.

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

SOUZA, V. et. al. **Estimativa da qualidade do carvão por perfilagem geofísica de gama natural e resistividade.** Revista Escola de Minas, Vol. 63, pág. 653-660, 2010.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Coal.** 3^a ed. Boca Raton: Ed. CRC. 835 p.

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

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

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

ANEXO A – Dados brutos do trabalho

Nas tabelas abaixo estão expostos os dados brutos a partir dos quais o trabalho foi construído.

Tabela 8: dados brutos do trabalho.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cinzas (%)	Reflectância em cada comprimento de onda (valores de comprimento de onda em nm e reflectância em %)															
			400	410	420	430	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550
ROM 1	$\rho < 1,4$	12,20	3,51	3,52	3,54	3,52	3,55	3,55	3,56	3,57	3,56	3,57	3,59	3,61	3,64	3,65	3,68	3,70
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,48	4,30	4,30	4,34	4,34	4,36	4,38	4,41	4,42	4,42	4,45	4,46	4,50	4,54	4,56	4,59	4,62
	$1,6 < \rho < 1,8$	47,07	5,30	5,32	5,38	5,38	5,44	5,46	5,50	5,52	5,54	5,58	5,60	5,65	5,70	5,73	5,79	5,84
	$1,8 < \rho < 2,0$	59,77	6,88	6,90	6,96	6,98	7,05	7,07	7,14	7,16	7,20	7,26	7,29	7,35	7,42	7,46	7,53	7,60
	$2,0 < \rho$	74,93	10,21	10,31	10,45	10,52	10,65	10,73	10,85	10,92	11,00	11,11	11,16	11,26	11,37	11,45	11,57	11,67
ROM 2	$\rho < 1,4$	11,66	3,22	3,21	3,25	3,22	3,25	3,25	3,27	3,28	3,27	3,29	3,30	3,32	3,35	3,36	3,38	3,41
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	3,98	3,97	4,01	4,00	4,02	4,04	4,06	4,07	4,07	4,10	4,11	4,14	4,18	4,19	4,22	4,25
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	4,46	4,47	4,51	4,50	4,54	4,57	4,59	4,61	4,62	4,64	4,66	4,69	4,73	4,75	4,79	4,83
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	6,34	6,38	6,44	6,47	6,52	6,55	6,60	6,63	6,65	6,71	6,74	6,78	6,85	6,90	6,96	7,02
	$2,0 < \rho$	76,29	10,47	10,59	10,71	10,80	10,92	11,02	11,14	11,22	11,29	11,40	11,47	11,58	11,68	11,77	11,90	12,01
ROM 3	$\rho < 1,4$	11,66	3,13	3,13	3,15	3,13	3,15	3,16	3,18	3,18	3,19	3,19	3,20	3,22	3,25	3,26	3,27	3,30
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	3,94	3,94	3,96	3,95	3,99	3,99	4,01	4,03	4,03	4,06	4,07	4,09	4,13	4,15	4,18	4,21
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	4,37	4,39	4,42	4,40	4,44	4,47	4,49	4,50	4,51	4,54	4,56	4,60	4,64	4,65	4,69	4,72
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	5,71	5,75	5,81	5,83	5,89	5,93	5,98	6,02	6,04	6,10	6,13	6,17	6,23	6,28	6,35	6,40
	$2,0 < \rho$	76,29	9,48	9,61	9,70	9,80	9,89	10,00	10,11	10,18	10,26	10,37	10,43	10,55	10,65	10,73	10,85	10,95
	$\rho < 1,4$	11,66	3,03	3,02	3,05	3,02	3,05	3,05	3,06	3,08	3,07	3,10	3,09	3,12	3,15	3,15	3,18	3,20

Tabela 9: dados brutos do trabalho (cont.).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cinzas (%)	Reflectância em cada comprimento de onda (valores de comprimento de onda em nm e reflectância em %)															
			400	410	420	430	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550
ROM 5	$\rho < 1,4$	11,32	2,99	3,00	3,00	3,02	3,05	3,04	3,05	3,07	3,08	3,10	3,11	3,14	3,17	3,19	3,22	3,26
	$1,4 < \rho < 1,6$	27,02	3,85	3,85	3,87	3,87	3,90	3,89	3,91	3,94	3,94	3,96	3,98	4,01	4,04	4,06	4,10	4,14
	$1,6 < \rho < 1,8$	46,45	4,71	4,75	4,76	4,79	4,81	4,84	4,88	4,89	4,92	4,94	4,97	5,01	5,06	5,10	5,16	5,21
	$1,8 < \rho < 2,0$	62,58	6,45	6,51	6,55	6,62	6,67	6,72	6,78	6,83	6,87	6,92	6,96	7,03	7,10	7,16	7,23	7,30
	$2,0 < \rho$	73,48	8,04	8,17	8,29	8,41	8,53	8,63	8,76	8,85	8,93	9,04	9,14	9,26	9,37	9,48	9,61	9,71
ROM 6	$\rho < 1,4$	10,36	3,17	3,18	3,19	3,20	3,20	3,21	3,23	3,23	3,23	3,27	3,27	3,29	3,31	3,34	3,37	3,39
	$1,4 < \rho < 1,6$	24,49	3,90	3,91	3,93	3,96	3,97	3,98	4,01	4,01	4,02	4,06	4,06	4,09	4,12	4,16	4,19	4,22
	$1,6 < \rho < 1,8$	44,37	5,30	5,36	5,36	5,41	5,43	5,45	5,49	5,50	5,53	5,57	5,59	5,63	5,67	5,71	5,76	5,79
	$1,8 < \rho < 2,0$	66,71	8,00	8,10	8,15	8,24	8,30	8,35	8,43	8,47	8,53	8,61	8,65	8,72	8,80	8,87	8,96	9,03
	$2,0 < \rho$	71,03	8,91	9,07	9,21	9,37	9,50	9,59	9,75	9,87	9,99	10,14	10,26	10,38	10,52	10,63	10,76	10,88
ROM 7	$\rho < 1,4$	9,57	2,91	2,91	2,94	2,95	2,96	2,95	2,97	2,97	2,98	2,99	3,01	3,02	3,04	3,06	3,09	3,12
	$1,4 < \rho < 1,6$	25,51	3,36	3,38	3,41	3,44	3,46	3,46	3,48	3,50	3,50	3,52	3,55	3,56	3,59	3,63	3,66	3,70
	$1,6 < \rho < 1,8$	44,83	5,18	5,21	5,24	5,28	5,31	5,30	5,34	5,37	5,38	5,42	5,45	5,46	5,50	5,56	5,61	5,64
	$1,8 < \rho < 2,0$	63,09	6,58	6,68	6,72	6,81	6,88	6,90	6,98	7,03	7,07	7,13	7,20	7,25	7,32	7,39	7,47	7,55
	$2,0 < \rho$	71,90	9,04	9,17	9,29	9,43	9,56	9,62	9,76	9,86	9,95	10,07	10,18	10,29	10,41	10,52	10,65	10,77
ROM 8	$\rho < 1,4$	10,74	2,68	2,69	2,72	2,74	2,76	2,75	2,77	2,79	2,80	2,82	2,84	2,85	2,87	2,91	2,95	2,98
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,04	3,79	3,83	3,85	3,90	3,94	3,93	3,96	3,99	4,01	4,04	4,07	4,10	4,13	4,18	4,23	4,27
	$1,6 < \rho < 1,8$	46,91	4,98	5,02	5,08	5,14	5,18	5,19	5,24	5,27	5,30	5,35	5,40	5,43	5,48	5,54	5,61	5,66
	$1,8 < \rho < 2,0$	65,68	7,39	7,49	7,59	7,68	7,78	7,83	7,92	7,99	8,05	8,13	8,21	8,28	8,36	8,46	8,56	8,65
	$2,0 < \rho$	79,47	11,16	11,39	11,54	11,73	11,91	12,02	12,20	12,33	12,44	12,60	12,74	12,88	13,02	13,17	13,33	13,48

Tabela 10: dados brutos do trabalho (cont.).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cinzas (%)	Reflectância em cada comprimento de onda (valores de comprimento de onda em nm e reflectância em %)															
			400	410	420	430	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550
ROM 9	$\rho < 1,4$	9,90	2,98	3,01	3,00	3,02	3,04	3,04	3,08	3,07	3,09	3,12	3,12	3,15	3,18	3,22	3,25	3,27
	$1,4 < \rho < 1,6$	25,25	3,64	3,68	3,66	3,72	3,73	3,74	3,79	3,80	3,83	3,85	3,88	3,92	3,96	4,00	4,04	4,09
	$1,6 < \rho < 1,8$	46,77	5,58	5,63	5,65	5,73	5,75	5,76	5,84	5,85	5,89	5,95	5,97	6,03	6,07	6,12	6,19	6,24
	$1,8 < \rho < 2,0$	63,57	7,99	8,08	8,13	8,23	8,30	8,34	8,42	8,47	8,52	8,60	8,65	8,72	8,80	8,88	8,96	9,04
	$2,0 < \rho$	74,30	10,40	10,58	10,74	10,91	11,08	11,18	11,36	11,48	11,59	11,76	11,88	12,01	12,17	12,30	12,45	12,60
ROM 10	$\rho < 1,4$	9,14	2,55	2,56	2,57	2,61	2,61	2,61	2,63	2,64	2,65	2,68	2,70	2,71	2,74	2,77	2,81	2,84
	$1,4 < \rho < 1,6$	23,84	3,17	3,19	3,22	3,26	3,29	3,29	3,32	3,34	3,36	3,39	3,42	3,45	3,48	3,52	3,57	3,61
	$1,6 < \rho < 1,8$	43,77	4,31	4,36	4,40	4,42	4,46	4,46	4,50	4,52	4,54	4,57	4,61	4,64	4,68	4,73	4,77	4,82
	$1,8 < \rho < 2,0$	59,42	6,00	6,08	6,14	6,21	6,27	6,28	6,37	6,40	6,45	6,51	6,57	6,63	6,69	6,76	6,84	6,91
	$2,0 < \rho$	71,36	9,66	9,82	9,95	10,11	10,24	10,33	10,49	10,59	10,71	10,84	10,96	11,07	11,20	11,33	11,45	11,57
ROM 11	$\rho < 1,4$	12,65	3,06	3,08	3,09	3,11	3,11	3,13	3,15	3,19	3,18	3,21	3,24	3,28	3,31	3,34	3,39	3,44
	$1,4 < \rho < 1,6$	27,96	3,53	3,56	3,57	3,61	3,62	3,63	3,66	3,69	3,71	3,73	3,77	3,80	3,84	3,88	3,93	3,97
	$1,6 < \rho < 1,8$	47,21	5,15	5,21	5,23	5,26	5,29	5,32	5,38	5,41	5,46	5,50	5,53	5,59	5,66	5,71	5,78	5,85
	$1,8 < \rho < 2,0$	66,98	7,62	7,70	7,77	7,87	7,94	8,02	8,10	8,17	8,24	8,32	8,39	8,48	8,58	8,67	8,78	8,89
	$2,0 < \rho$	78,19	10,96	11,15	11,28	11,45	11,60	11,71	11,88	11,98	12,11	12,24	12,36	12,51	12,66	12,79	12,95	13,09
ROM 12	$\rho < 1,4$	10,55	3,06	3,09	3,08	3,10	3,11	3,12	3,15	3,15	3,17	3,21	3,21	3,24	3,28	3,30	3,35	3,38
	$1,4 < \rho < 1,6$	26,51	3,50	3,51	3,51	3,55	3,55	3,56	3,60	3,59	3,61	3,65	3,66	3,69	3,71	3,76	3,80	3,83
	$1,6 < \rho < 1,8$	48,29	5,70	5,73	5,73	5,80	5,82	5,83	5,88	5,90	5,93	5,97	6,00	6,05	6,09	6,15	6,21	6,26
	$1,8 < \rho < 2,0$	64,17	7,47	7,56	7,61	7,70	7,76	7,79	7,89	7,93	8,00	8,07	8,12	8,20	8,27	8,36	8,45	8,53
	$2,0 < \rho$	76,22	10,40	10,57	10,75	10,91	11,05	11,15	11,31	11,43	11,54	11,70	11,82	11,95	12,09	12,22	12,37	12,51

Tabela 11: dados brutos do trabalho (cont.).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cinzas (%)	Reflectância em cada comprimento de onda (valores de comprimento de onda em nm e reflectância em %)															
			400	410	420	430	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550
ROM 13	$\rho < 1,4$	12,00	2,86	2,89	2,87	2,91	2,91	2,92	2,95	2,97	2,99	3,00	3,03	3,06	3,09	3,12	3,16	3,21
	$1,4 < \rho < 1,6$	29,02	3,76	3,78	3,80	3,83	3,86	3,86	3,90	3,93	3,95	3,97	4,00	4,03	4,07	4,11	4,16	4,21
	$1,6 < \rho < 1,8$	47,01	4,41	4,46	4,48	4,52	4,57	4,61	4,65	4,67	4,73	4,77	4,81	4,87	4,94	4,98	5,06	5,14
	$1,8 < \rho < 2,0$	63,16	7,00	7,07	7,12	7,19	7,26	7,32	7,40	7,45	7,51	7,58	7,64	7,72	7,80	7,89	7,98	8,07
	$2,0 < \rho$	77,34	10,03	10,21	10,34	10,52	10,65	10,79	10,95	11,08	11,19	11,34	11,47	11,62	11,78	11,92	12,09	12,24
ROM 14	$\rho < 1,4$	10,98	3,08	3,09	3,09	3,13	3,12	3,14	3,16	3,17	3,18	3,22	3,24	3,26	3,30	3,34	3,37	3,41
	$1,4 < \rho < 1,6$	25,17	4,23	4,26	4,27	4,30	4,33	4,34	4,38	4,38	4,41	4,45	4,45	4,51	4,54	4,57	4,63	4,66
	$1,6 < \rho < 1,8$	51,09	6,82	6,87	6,93	6,98	7,04	7,07	7,14	7,14	7,19	7,25	7,27	7,33	7,39	7,45	7,53	7,58
	$1,8 < \rho < 2,0$	68,38	9,18	9,36	9,41	9,54	9,64	9,72	9,84	9,88	9,95	10,04	10,11	10,21	10,30	10,39	10,50	10,58
	$2,0 < \rho$	78,91	12,09	12,34	12,54	12,75	12,92	13,03	13,23	13,36	13,48	13,65	13,79	13,94	14,09	14,24	14,40	14,57
ROM 15	$\rho < 1,4$	9,58	2,91	2,92	2,93	2,95	2,98	2,96	2,99	3,02	3,02	3,04	3,07	3,10	3,13	3,16	3,22	3,26
	$1,4 < \rho < 1,6$	25,38	3,37	3,43	3,44	3,50	3,52	3,53	3,57	3,60	3,62	3,66	3,70	3,72	3,77	3,83	3,88	3,94
	$1,6 < \rho < 1,8$	45,35	4,73	4,78	4,80	4,85	4,89	4,89	4,93	4,96	4,99	5,02	5,07	5,11	5,16	5,22	5,28	5,34
	$1,8 < \rho < 2,0$	65,17	7,34	7,41	7,47	7,55	7,62	7,65	7,74	7,79	7,84	7,90	7,98	8,05	8,13	8,21	8,30	8,39
	$2,0 < \rho$	77,65	9,88	10,00	10,13	10,28	10,41	10,49	10,64	10,73	10,83	10,97	11,09	11,19	11,32	11,46	11,60	11,73
ROM 16	$\rho < 1,4$	11,76	2,99	3,00	3,02	3,05	3,06	3,06	3,09	3,10	3,11	3,14	3,17	3,19	3,22	3,27	3,30	3,34
	$1,4 < \rho < 1,6$	29,64	3,61	3,66	3,69	3,72	3,75	3,74	3,78	3,80	3,82	3,85	3,87	3,90	3,94	3,99	4,03	4,08
	$1,6 < \rho < 1,8$	48,06	5,08	5,10	5,15	5,21	5,24	5,25	5,28	5,31	5,34	5,38	5,42	5,45	5,50	5,56	5,63	5,67
	$1,8 < \rho < 2,0$	65,51	7,44	7,53	7,61	7,71	7,78	7,81	7,89	7,95	8,00	8,07	8,13	8,20	8,29	8,37	8,46	8,54
	$2,0 < \rho$	75,77	10,36	10,56	10,69	10,85	11,02	11,11	11,28	11,39	11,50	11,65	11,77	11,90	12,05	12,19	12,35	12,49

Tabela 12: dados brutos do trabalho (cont.).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cinzas (%)	Reflectância em cada comprimento de onda (valores de comprimento de onda em nm e reflectância em %)															
			400	410	420	430	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550
ROM 17	$\rho < 1,4$	11,98	3,12	3,14	3,15	3,17	3,19	3,18	3,21	3,24	3,25	3,27	3,30	3,32	3,36	3,39	3,44	3,47
	$1,4 < \rho < 1,6$	29,14	3,64	3,68	3,70	3,71	3,74	3,74	3,78	3,81	3,82	3,85	3,88	3,91	3,94	3,98	4,03	4,08
	$1,6 < \rho < 1,8$	46,73	4,90	4,91	4,95	4,98	5,03	5,06	5,11	5,15	5,17	5,23	5,26	5,31	5,38	5,43	5,50	5,56
	$1,8 < \rho < 2,0$	65,93	7,05	7,16	7,22	7,33	7,41	7,48	7,57	7,65	7,72	7,80	7,88	7,97	8,08	8,17	8,27	8,38
	$2,0 < \rho$	79,43	10,46	10,66	10,86	11,01	11,19	11,33	11,51	11,64	11,78	11,93	12,06	12,23	12,39	12,54	12,72	12,87
ROM 18	$\rho < 1,4$	11,83	2,89	2,90	2,90	2,92	2,94	2,94	2,96	2,98	3,00	3,02	3,05	3,08	3,11	3,14	3,18	3,22
	$1,4 < \rho < 1,6$	27,27	3,89	3,92	3,92	3,93	3,97	3,97	3,99	4,02	4,04	4,05	4,08	4,11	4,14	4,18	4,21	4,25
	$1,6 < \rho < 1,8$	46,51	4,78	4,79	4,83	4,87	4,90	4,93	4,96	5,00	5,03	5,06	5,09	5,14	5,19	5,24	5,30	5,35
	$1,8 < \rho < 2,0$	64,00	6,58	6,63	6,70	6,78	6,83	6,89	6,97	7,02	7,06	7,14	7,19	7,26	7,35	7,41	7,50	7,59
	$2,0 < \rho$	79,06	9,62	9,80	9,92	10,08	10,20	10,33	10,48	10,57	10,69	10,82	10,92	11,05	11,19	11,31	11,46	11,58
ROM 19	$\rho < 1,4$	10,68	2,85	2,88	2,86	2,89	2,90	2,90	2,93	2,92	2,95	2,97	2,98	3,01	3,04	3,06	3,11	3,13
	$1,4 < \rho < 1,6$	25,70	3,84	3,89	3,88	3,93	3,94	3,95	3,99	3,98	4,02	4,04	4,06	4,10	4,12	4,17	4,21	4,24
	$1,6 < \rho < 1,8$	43,78	5,06	5,09	5,10	5,16	5,17	5,21	5,25	5,26	5,29	5,33	5,36	5,41	5,44	5,49	5,55	5,59
	$1,8 < \rho < 2,0$	68,74	8,85	9,01	9,06	9,19	9,27	9,34	9,47	9,52	9,60	9,70	9,76	9,86	9,94	10,04	10,15	10,24
	$2,0 < \rho$	77,05	11,50	11,77	12,02	12,25	12,48	12,65	12,86	13,04	13,21	13,42	13,60	13,78	13,97	14,16	14,36	14,55
ROM 20	$\rho < 1,4$	9,85	2,86	2,86	2,87	2,88	2,90	2,91	2,94	2,93	2,96	2,99	3,00	3,02	3,05	3,08	3,12	3,15
	$1,4 < \rho < 1,6$	25,86	3,76	3,81	3,79	3,84	3,84	3,86	3,90	3,90	3,92	3,95	3,97	4,00	4,03	4,07	4,11	4,14
	$1,6 < \rho < 1,8$	47,45	5,71	5,74	5,74	5,80	5,82	5,83	5,89	5,89	5,92	5,96	6,00	6,04	6,08	6,13	6,19	6,23
	$1,8 < \rho < 2,0$	66,33	8,29	8,41	8,47	8,57	8,63	8,70	8,80	8,83	8,91	8,98	9,04	9,12	9,20	9,29	9,38	9,46
	$2,0 < \rho$	73,34	10,27	10,48	10,65	10,84	11,01	11,12	11,31	11,44	11,57	11,74	11,89	12,04	12,19	12,34	12,50	12,65

Tabela 13: dados brutos do trabalho (cont.).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cinzas (%)	Reflectância em cada comprimento de onda (valores de comprimento de onda em nm e reflectância em %)															
			400	410	420	430	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550
ROM 21	$\rho < 1,4$	11,39	3,00	3,02	3,02	3,04	3,05	3,06	3,09	3,10	3,11	3,15	3,16	3,19	3,23	3,26	3,30	3,34
	$1,4 < \rho < 1,6$	27,38	3,72	3,74	3,75	3,78	3,80	3,80	3,83	3,86	3,87	3,89	3,92	3,95	3,99	4,02	4,07	4,12
	$1,6 < \rho < 1,8$	45,18	4,79	4,82	4,85	4,88	4,93	4,95	4,99	5,02	5,06	5,10	5,13	5,19	5,24	5,29	5,35	5,41
	$1,8 < \rho < 2,0$	65,43	7,45	7,54	7,57	7,65	7,71	7,77	7,85	7,90	7,96	8,03	8,08	8,16	8,24	8,31	8,41	8,49
	$2,0 < \rho$	77,05	10,41	10,53	10,68	10,81	10,94	11,06	11,20	11,28	11,39	11,52	11,61	11,75	11,88	11,99	12,13	12,25

Tabela 14: dados brutos do trabalho (cont.).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cinzas (%)	Reflectância em cada comprimento de onda (valores de comprimento de onda em nm e reflectância em %)														
			560	570	580	590	600	610	620	630	640	650	660	670	680	690	700
ROM 1	$\rho < 1,4$	12,20	3,72	3,77	3,80	3,84	3,88	3,92	3,98	4,01	4,08	4,13	4,18	4,23	4,28	4,33	4,40
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,48	4,67	4,73	4,77	4,82	4,87	4,92	4,99	5,04	5,12	5,18	5,23	5,30	5,36	5,44	5,52
	$1,6 < \rho < 1,8$	47,07	5,89	5,97	6,03	6,09	6,16	6,23	6,34	6,39	6,48	6,57	6,64	6,71	6,81	6,90	7,01
	$1,8 < \rho < 2,0$	59,77	7,67	7,76	7,84	7,93	8,01	8,10	8,22	8,29	8,41	8,50	8,60	8,68	8,79	8,89	9,02
	$2,0 < \rho$	74,93	11,78	11,91	12,02	12,16	12,27	12,40	12,55	12,66	12,80	12,92	13,05	13,14	13,29	13,41	13,57
ROM 2	$\rho < 1,4$	11,66	3,43	3,47	3,50	3,54	3,58	3,61	3,69	3,72	3,78	3,84	3,89	3,92	4,00	4,06	4,13
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	4,29	4,34	4,38	4,42	4,46	4,51	4,59	4,62	4,70	4,76	4,81	4,87	4,93	5,01	5,08
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	4,87	4,93	4,97	5,03	5,07	5,12	5,21	5,25	5,32	5,38	5,46	5,49	5,58	5,65	5,74
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	7,08	7,17	7,24	7,32	7,41	7,48	7,59	7,66	7,78	7,87	7,96	8,04	8,15	8,25	8,37
	$2,0 < \rho$	76,29	12,11	12,25	12,38	12,51	12,65	12,78	12,95	13,06	13,22	13,36	13,48	13,60	13,74	13,87	14,04
ROM 3	$\rho < 1,4$	11,66	3,32	3,36	3,38	3,42	3,45	3,49	3,55	3,57	3,64	3,68	3,72	3,76	3,82	3,87	3,94
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	4,24	4,29	4,32	4,37	4,41	4,46	4,53	4,56	4,64	4,70	4,74	4,80	4,86	4,92	5,00
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	4,76	4,82	4,86	4,90	4,95	5,00	5,08	5,12	5,20	5,25	5,31	5,37	5,43	5,50	5,59
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	6,46	6,54	6,62	6,69	6,77	6,84	6,95	7,02	7,12	7,22	7,30	7,39	7,47	7,58	7,70
	$2,0 < \rho$	76,29	11,04	11,16	11,29	11,40	11,51	11,63	11,77	11,85	12,00	12,11	12,20	12,31	12,45	12,54	12,69
ROM 4	$\rho < 1,4$	11,66	3,23	3,28	3,30	3,33	3,37	3,41	3,48	3,51	3,57	3,62	3,66	3,71	3,76	3,83	3,90
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	4,21	4,27	4,30	4,35	4,40	4,44	4,52	4,55	4,63	4,69	4,75	4,79	4,87	4,93	5,02
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	4,82	4,88	4,93	4,98	5,03	5,08	5,17	5,22	5,30	5,38	5,43	5,49	5,56	5,65	5,73
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	6,98	7,06	7,14	7,22	7,30	7,37	7,49	7,55	7,66	7,75	7,85	7,92	8,01	8,12	8,24
	$2,0 < \rho$	76,29	10,99	11,12	11,24	11,36	11,48	11,60	11,76	11,86	12,00	12,13	12,26	12,37	12,52	12,64	12,80

Tabela 15: dados brutos do trabalho (cont.).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cinzas (%)	Reflectância em cada comprimento de onda (valores de comprimento de onda em nm e reflectância em %)														
			560	570	580	590	600	610	620	630	640	650	660	670	680	690	700
ROM 5	$\rho < 1,4$	12,20	3,30	3,34	3,39	3,43	3,48	3,55	3,62	3,68	3,74	3,82	3,89	3,95	4,03	4,10	4,20
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,48	4,18	4,23	4,27	4,32	4,38	4,43	4,50	4,56	4,63	4,70	4,77	4,83	4,89	4,98	5,06
	$1,6 < \rho < 1,8$	47,07	5,26	5,33	5,39	5,47	5,53	5,61	5,71	5,76	5,85	5,93	6,02	6,09	6,19	6,28	6,39
	$1,8 < \rho < 2,0$	59,77	7,38	7,48	7,56	7,67	7,75	7,85	7,97	8,07	8,17	8,28	8,39	8,48	8,60	8,71	8,83
	$2,0 < \rho$	74,93	9,83	9,96	10,09	10,24	10,35	10,49	10,65	10,77	10,89	11,04	11,19	11,29	11,43	11,58	11,71
ROM 6	$\rho < 1,4$	11,66	3,42	3,47	3,51	3,55	3,61	3,65	3,71	3,75	3,83	3,89	3,95	4,02	4,07	4,15	4,23
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	4,25	4,31	4,35	4,39	4,45	4,50	4,56	4,61	4,69	4,74	4,80	4,87	4,93	5,01	5,09
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	5,84	5,91	5,96	6,03	6,09	6,15	6,24	6,30	6,39	6,46	6,52	6,61	6,67	6,76	6,86
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	9,11	9,22	9,32	9,42	9,52	9,60	9,74	9,82	9,96	10,05	10,15	10,26	10,37	10,50	10,62
	$2,0 < \rho$	76,29	11,02	11,15	11,27	11,42	11,54	11,67	11,82	11,93	12,08	12,21	12,33	12,45	12,57	12,72	12,86
ROM 7	$\rho < 1,4$	11,66	3,15	3,18	3,21	3,25	3,28	3,33	3,38	3,41	3,48	3,53	3,59	3,65	3,69	3,77	3,84
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	3,74	3,79	3,83	3,86	3,92	3,99	4,04	4,08	4,16	4,23	4,28	4,34	4,41	4,49	4,57
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	5,70	5,77	5,82	5,89	5,96	6,03	6,11	6,18	6,27	6,35	6,42	6,51	6,55	6,67	6,78
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	7,64	7,73	7,82	7,91	8,00	8,11	8,23	8,31	8,43	8,55	8,65	8,75	8,86	8,99	9,14
	$2,0 < \rho$	76,29	10,90	11,03	11,16	11,30	11,42	11,56	11,72	11,83	11,99	12,13	12,28	12,38	12,52	12,69	12,82
ROM 8	$\rho < 1,4$	11,66	3,02	3,05	3,10	3,14	3,18	3,25	3,30	3,36	3,42	3,49	3,55	3,62	3,68	3,75	3,85
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	4,31	4,37	4,42	4,48	4,54	4,61	4,68	4,73	4,82	4,90	4,96	5,04	5,10	5,19	5,28
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	5,74	5,80	5,87	5,95	6,02	6,11	6,19	6,27	6,37	6,46	6,54	6,62	6,70	6,82	6,94
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	8,75	8,87	8,98	9,09	9,21	9,33	9,45	9,57	9,69	9,83	9,95	10,05	10,16	10,31	10,46
	$2,0 < \rho$	76,29	13,64	13,80	13,96	14,16	14,33	14,50	14,70	14,85	15,04	15,24	15,37	15,53	15,69	15,89	16,07

Tabela 16: dados brutos do trabalho (cont.).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cinzas (%)	Reflectância em cada comprimento de onda (valores de comprimento de onda em nm e reflectância em %)														
			560	570	580	590	600	610	620	630	640	650	660	670	680	690	700
ROM 9	$\rho < 1,4$	12,20	3,31	3,37	3,42	3,46	3,52	3,58	3,65	3,71	3,78	3,84	3,91	3,99	4,06	4,14	4,22
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,48	4,12	4,19	4,24	4,30	4,36	4,41	4,49	4,55	4,64	4,69	4,77	4,83	4,93	5,00	5,09
	$1,6 < \rho < 1,8$	47,07	6,30	6,37	6,45	6,52	6,60	6,67	6,76	6,83	6,95	7,01	7,11	7,19	7,28	7,39	7,49
	$1,8 < \rho < 2,0$	59,77	9,12	9,21	9,33	9,43	9,53	9,62	9,75	9,83	9,98	10,06	10,18	10,28	10,39	10,50	10,63
	$2,0 < \rho$	74,93	12,76	12,92	13,07	13,24	13,40	13,56	13,74	13,88	14,05	14,21	14,35	14,50	14,64	14,81	14,98
ROM 10	$\rho < 1,4$	11,66	2,88	2,92	2,97	3,00	3,06	3,12	3,16	3,22	3,28	3,35	3,41	3,47	3,54	3,62	3,70
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	3,66	3,71	3,76	3,81	3,87	3,94	4,00	4,06	4,14	4,21	4,29	4,35	4,41	4,49	4,59
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	4,89	4,95	5,02	5,07	5,13	5,22	5,29	5,36	5,45	5,55	5,62	5,70	5,77	5,89	5,98
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	7,00	7,09	7,17	7,27	7,36	7,48	7,59	7,67	7,80	7,91	8,02	8,13	8,22	8,37	8,49
	$2,0 < \rho$	76,29	11,70	11,83	11,97	12,11	12,24	12,37	12,53	12,64	12,79	12,92	13,06	13,18	13,28	13,45	13,58
ROM 11	$\rho < 1,4$	11,66	3,49	3,54	3,61	3,66	3,72	3,81	3,87	3,95	4,01	4,11	4,19	4,27	4,34	4,45	4,55
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	4,03	4,09	4,14	4,20	4,27	4,34	4,42	4,49	4,55	4,64	4,72	4,78	4,86	4,96	5,04
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	5,92	6,01	6,08	6,18	6,26	6,36	6,48	6,56	6,66	6,78	6,87	6,96	7,08	7,20	7,32
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	8,99	9,12	9,25	9,37	9,49	9,64	9,78	9,90	10,04	10,18	10,32	10,42	10,57	10,73	10,87
	$2,0 < \rho$	76,29	13,24	13,41	13,58	13,75	13,91	14,08	14,28	14,44	14,61	14,77	14,94	15,09	15,26	15,43	15,59
ROM 12	$\rho < 1,4$	11,66	3,41	3,47	3,52	3,57	3,62	3,68	3,75	3,80	3,88	3,94	4,01	4,10	4,15	4,25	4,33
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	3,87	3,93	3,98	4,02	4,09	4,14	4,22	4,26	4,35	4,41	4,47	4,55	4,61	4,70	4,78
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	6,32	6,39	6,47	6,55	6,62	6,69	6,79	6,86	6,98	7,05	7,14	7,24	7,32	7,43	7,54
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	8,63	8,74	8,85	8,97	9,07	9,18	9,32	9,41	9,58	9,68	9,81	9,92	10,04	10,19	10,33
	$2,0 < \rho$	76,29	12,67	12,83	13,00	13,16	13,32	13,48	13,67	13,81	14,00	14,17	14,31	14,46	14,60	14,79	14,96

Tabela 17: dados brutos do trabalho (cont.).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cinzas (%)	Reflectância em cada comprimento de onda (valores de comprimento de onda em nm e reflectância em %)														
			560	570	580	590	600	610	620	630	640	650	660	670	680	690	700
ROM 13	$\rho < 1,4$	12,20	3,26	3,31	3,37	3,42	3,48	3,57	3,64	3,71	3,78	3,86	3,96	4,02	4,10	4,21	4,31
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,48	4,27	4,33	4,40	4,46	4,53	4,61	4,68	4,76	4,83	4,92	5,00	5,08	5,16	5,26	5,35
	$1,6 < \rho < 1,8$	47,07	5,21	5,30	5,38	5,47	5,56	5,67	5,78	5,86	5,97	6,06	6,18	6,27	6,40	6,52	6,65
	$1,8 < \rho < 2,0$	59,77	8,16	8,27	8,38	8,51	8,62	8,74	8,87	8,99	9,10	9,23	9,37	9,45	9,61	9,74	9,87
	$2,0 < \rho$	74,93	12,39	12,57	12,75	12,94	13,10	13,28	13,49	13,65	13,84	14,00	14,18	14,33	14,50	14,68	14,85
ROM 14	$\rho < 1,4$	11,66	3,46	3,51	3,56	3,62	3,68	3,74	3,83	3,88	3,97	4,04	4,12	4,20	4,29	4,38	4,46
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	4,71	4,78	4,83	4,89	4,96	5,01	5,10	5,16	5,26	5,30	5,39	5,47	5,56	5,64	5,73
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	7,64	7,73	7,81	7,90	7,99	8,06	8,17	8,25	8,39	8,45	8,55	8,64	8,74	8,87	8,97
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	10,69	10,82	10,93	11,07	11,18	11,30	11,45	11,55	11,72	11,84	11,96	12,09	12,21	12,36	12,50
	$2,0 < \rho$	76,29	14,74	14,93	15,10	15,29	15,47	15,64	15,86	16,01	16,21	16,41	16,56	16,71	16,89	17,10	17,27
ROM 15	$\rho < 1,4$	11,66	3,32	3,38	3,42	3,48	3,55	3,63	3,72	3,78	3,87	3,96	4,04	4,13	4,21	4,32	4,43
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	4,00	4,06	4,12	4,19	4,26	4,34	4,42	4,49	4,59	4,66	4,75	4,83	4,92	5,01	5,13
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	5,41	5,48	5,56	5,63	5,71	5,80	5,89	5,97	6,08	6,17	6,26	6,36	6,44	6,57	6,68
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	8,49	8,61	8,73	8,85	8,96	9,09	9,23	9,34	9,48	9,62	9,75	9,87	9,99	10,14	10,30
	$2,0 < \rho$	76,29	11,89	12,05	12,22	12,39	12,56	12,73	12,91	13,08	13,27	13,44	13,62	13,77	13,93	14,13	14,31
ROM 16	$\rho < 1,4$	11,66	3,38	3,44	3,48	3,54	3,59	3,66	3,71	3,77	3,85	3,91	3,99	4,05	4,11	4,21	4,29
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	4,13	4,19	4,25	4,30	4,36	4,44	4,51	4,58	4,65	4,74	4,80	4,88	4,95	5,04	5,14
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	5,75	5,82	5,89	5,96	6,04	6,14	6,22	6,31	6,40	6,49	6,58	6,68	6,75	6,87	7,00
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	8,64	8,75	8,85	8,96	9,06	9,19	9,32	9,41	9,54	9,67	9,77	9,89	9,98	10,13	10,29
	$2,0 < \rho$	76,29	12,64	12,81	12,97	13,14	13,30	13,47	13,65	13,79	13,98	14,15	14,30	14,43	14,58	14,78	14,93

Tabela 18: dados brutos do trabalho (cont.).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cinzas (%)	Reflectância em cada comprimento de onda (valores de comprimento de onda em nm e reflectância em %)														
			560	570	580	590	600	610	620	630	640	650	660	670	680	690	700
ROM 17	$\rho < 1,4$	12,20	3,52	3,58	3,63	3,68	3,75	3,82	3,89	3,97	4,03	4,12	4,20	4,28	4,35	4,45	4,54
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,48	4,13	4,19	4,25	4,31	4,37	4,46	4,53	4,60	4,67	4,76	4,83	4,90	4,99	5,08	5,17
	$1,6 < \rho < 1,8$	47,07	5,62	5,71	5,78	5,87	5,95	6,04	6,15	6,22	6,32	6,42	6,52	6,60	6,72	6,82	6,93
	$1,8 < \rho < 2,0$	59,77	8,49	8,62	8,74	8,88	8,99	9,13	9,28	9,39	9,53	9,66	9,80	9,92	10,07	10,20	10,34
	$2,0 < \rho$	74,93	13,04	13,24	13,42	13,61	13,78	13,97	14,19	14,34	14,54	14,71	14,89	15,02	15,23	15,41	15,57
ROM 18	$\rho < 1,4$	11,66	3,26	3,31	3,35	3,42	3,48	3,55	3,62	3,69	3,75	3,83	3,92	3,99	4,07	4,15	4,26
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	4,31	4,36	4,41	4,46	4,52	4,60	4,67	4,73	4,80	4,87	4,96	5,02	5,09	5,19	5,28
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	5,41	5,49	5,57	5,65	5,72	5,80	5,91	5,98	6,06	6,16	6,26	6,33	6,44	6,55	6,65
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	7,67	7,78	7,89	8,00	8,10	8,20	8,35	8,45	8,56	8,69	8,80	8,91	9,04	9,18	9,30
	$2,0 < \rho$	76,29	11,73	11,89	12,06	12,23	12,38	12,56	12,74	12,90	13,07	13,23	13,39	13,55	13,70	13,89	14,04
ROM 19	$\rho < 1,4$	11,66	3,17	3,23	3,27	3,32	3,36	3,43	3,49	3,55	3,62	3,68	3,75	3,83	3,88	3,98	4,05
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	4,28	4,34	4,39	4,44	4,50	4,56	4,62	4,68	4,76	4,82	4,89	4,97	5,03	5,12	5,19
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	5,65	5,72	5,79	5,86	5,93	6,00	6,09	6,15	6,26	6,33	6,43	6,51	6,60	6,70	6,79
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	10,35	10,46	10,58	10,71	10,82	10,94	11,09	11,18	11,35	11,45	11,56	11,70	11,80	11,94	12,09
	$2,0 < \rho$	76,29	14,75	14,95	15,16	15,38	15,57	15,79	16,01	16,17	16,40	16,60	16,77	16,92	17,09	17,31	17,48
ROM 20	$\rho < 1,4$	11,66	3,18	3,24	3,28	3,33	3,37	3,43	3,49	3,55	3,63	3,67	3,74	3,82	3,87	3,95	4,02
	$1,4 < \rho < 1,6$	28,32	4,18	4,25	4,29	4,35	4,40	4,45	4,53	4,57	4,66	4,71	4,79	4,85	4,93	4,99	5,09
	$1,6 < \rho < 1,8$	38,13	6,29	6,37	6,44	6,51	6,58	6,65	6,74	6,81	6,93	6,99	7,07	7,16	7,25	7,35	7,45
	$1,8 < \rho < 2,0$	58,63	9,55	9,67	9,78	9,89	10,00	10,09	10,23	10,32	10,48	10,58	10,68	10,80	10,90	11,05	11,18
	$2,0 < \rho$	76,29	12,80	12,97	13,13	13,29	13,44	13,61	13,78	13,92	14,09	14,26	14,39	14,55	14,65	14,84	14,99

Tabela 19: dados brutos do trabalho (cont.).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Cinzas (%)	Reflectância em cada comprimento de onda (valores de comprimento de onda em nm e reflectância em %)														
			560	570	580	590	600	610	620	630	640	650	660	670	680	690	700
ROM 21	$\rho < 1,4$	11,39	3,39	3,45	3,50	3,55	3,61	3,69	3,76	3,83	3,89	3,99	4,06	4,15	4,23	4,32	4,43
	$1,4 < \rho < 1,6$	27,38	4,15	4,22	4,27	4,32	4,38	4,46	4,52	4,60	4,65	4,74	4,82	4,87	4,96	5,04	5,15
	$1,6 < \rho < 1,8$	45,18	5,49	5,56	5,63	5,73	5,81	5,89	5,99	6,06	6,17	6,25	6,36	6,44	6,56	6,65	6,77
	$1,8 < \rho < 2,0$	65,43	8,58	8,68	8,79	8,91	9,00	9,12	9,26	9,36	9,47	9,59	9,71	9,81	9,93	10,07	10,19
	$2,0 < \rho$	77,05	12,39	12,55	12,69	12,85	12,99	13,14	13,32	13,46	13,62	13,76	13,92	14,05	14,20	14,35	14,50