

A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores

Cassimiro F. Zasso

Laboratório de Corantes, Cerdec Produtos Cerâmicos Ltda

Av. São Jerônimo, 6000 13465-990 Americana - SP

Resumo: Este trabalho consiste em demonstrar que a variação granulométrica, tanto do corante como do vidrado, são variáveis que devem ser controladas e adequadas para se obter uma melhor performance do corante no vidrado. Primeiramente, é apresentada uma análise rápida sobre a ciência da cor e como a interpretação apenas visual pode ser inadequada para uma avaliação completa. Através da utilização de um analisador de partículas à laser e de um espectrofotômetro de refletância, são traçadas as variações na cor decorrentes da variação do tamanho de partícula e, conseqüentemente, de sua área superficial. Com isto, desenvolve-se um conceito de corante micronizado mais amplo, o qual não é apenas o de estar com resíduo zero na malha 325, mas também possuir uma distribuição granulométrica adequada para obtermos um melhor desempenho no desenvolvimento da cor.

Palavras-chave: corantes, moagem, tonalidade

Introdução

De uma forma geral, a cor¹ pode ser definida como uma manifestação física da luz modificada, resultante da absorção/reflexão de parte da radiação visível que incide sobre um objeto e, conseqüentemente, resposta dos seres humanos ao estímulo físico-psicológico provocado.

Basicamente, são três os requisitos necessários para ocorrer o fenômeno da cor:

- fonte de radiação;
- observador;

- objeto.

A variação da descrição da cor pode ser alterada, modificando um ou mais desses três itens.

Fonte de radiação. Se alterarmos a fonte iluminante, que possui um espectro de radiações definido, por outro com um espectro diferente, poderá ocorrer uma sensível variação na intensidade e na tonalidade da cor, pois o que vemos nada mais é do que parte desse espectro refletido pelo objeto. Nas Figs. 1, 2 e 3 são apresentados os espectros de radiação de três tipos de fontes utilizadas no dia-a-dia.

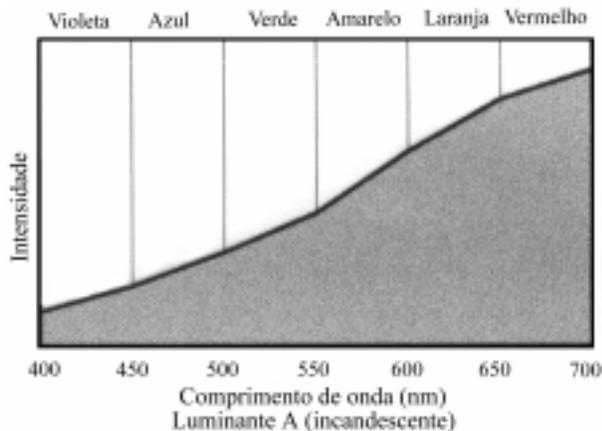


Figura 1. Espectro de radiação de um iluminante A (lâmpada incandescente).

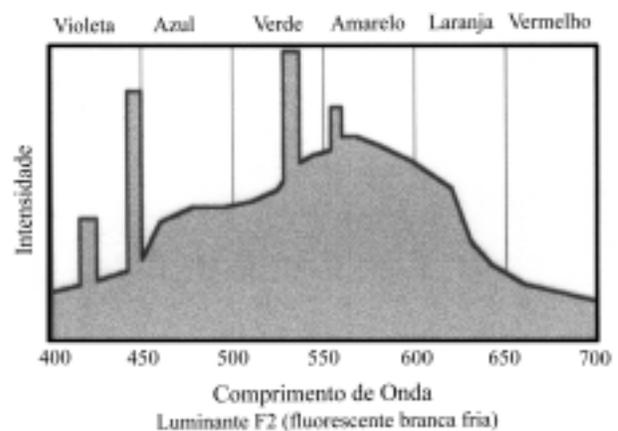


Figura 2. Espectro de radiação de um iluminante F2 (fluorescente branca fria).

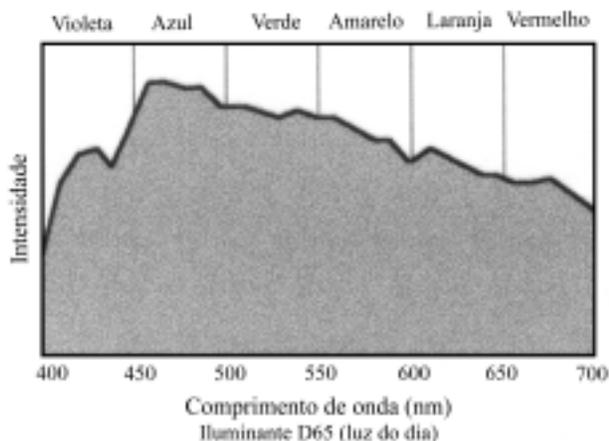


Figura 3. Espectro de radiação de um iluminante D65 (luz do dia).

Observador. Toda vez que enxergamos algo, é devido à nossa retina ser sensibilizada por alguma fonte de luz refletida e/ou refratada em algum objeto, seja ele de dimensões macroscópicas ou microscópicas (dispersão da luz). Os limites do espectro visível não são bem definidos, porque a curva de sensibilidade do olho² aproxima-se assintoticamente do eixo, tanto para os maiores quanto para os menores comprimentos de onda, tendo o seu ponto máximo de sensibilidade no centro da região visível. A luz dessa região (~ 550 nm) produz uma sensação de verde amarelado, como é demonstrado na Fig. 4.

Muitas vezes, a avaliação de uma cor, do ponto de vista humano, é muito subjetiva e comparativa, sujeitando-nos a erros de interpretação devido a ilusões de ótica^{1,3}.

Objeto. É óbvio que se alterarmos o objeto, teremos uma variação na intensidade e tonalidade da cor, a menos que o novo objeto reflita os mesmos comprimentos de onda e na mesma intensidade que o anterior. No nosso caso em estudo, os objetos nada mais são que superfícies coloridas com corantes.

Atualmente, o uso de corantes micronizados para produção de pisos e revestimentos cerâmicos passou de uma novidade para uma necessidade, devido às suas vantagens amplamente divulgadas e reconhecidas.

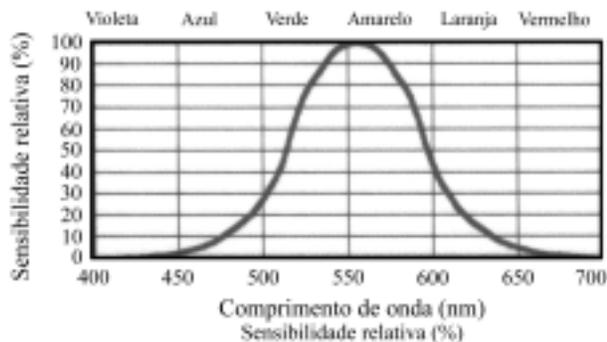


Figura 4. Sensibilidade relativa do olho humano para diferentes comprimentos de onda².

Um corante cerâmico^{4,5} é definido como um composto calcinado de um ou mais óxidos metálicos coloridos que, quando adicionados a um vidrado, conferem à peça cerâmica uma coloração uniforme através da formação de um filme vítreo colorido.

Os materiais cerâmicos⁶ em geral não apresentam um grande número de elétrons livres, que absorvem luz e que são, em sua estrutura, diretamente responsáveis pelo desenvolvimento da cor. Devido às altas temperaturas envolvidas na produção de fritas, vidros, vidrados e corpos cerâmicos diversos, há apenas uns poucos elementos: óxidos, sulfetos, silicatos, fosfatos e aluminatos, que são suficientemente estáveis, econômicos e não voláteis, e que permitem seu uso como corantes. A maioria deles são compostos que contêm um ou mais elementos da primeira fila de transição da tabela periódica, que agem como centros de absorção de luz. Daí o intenso uso dos compostos de vanádio, cromo, manganês, ferro, níquel, cobalto e cobre como corantes. Cada um destes elementos apresenta estado múltiplo de valência, o que resulta em variação nas cores. Além desses compostos, são utilizados outros elementos de transição e terras-raras.

Certos compostos, como os opacificantes, possuem alta refletância, que é conseguida através de reflexões e refrações internas. Dos opacificadores comuns, os mais utilizados são o SnO₂ (n = 2,0), ZrSiO₄ (n = 2,0), que são insolúveis no vidro matriz. Em contraste, o TiO₂ (n > 2,5) e o ZnO₂ (n = 2,2) dissolvem-se na cobertura vítrea e depois cristalizam durante o resfriamento. Um opacificador, para ser efetivo, deve possuir partículas bastante finas e uniformemente distribuídas.

Quanto à intensidade de refração, podemos calculá-la através da Lei de Snell:

$$\frac{\eta_r}{\eta_i} = \frac{\text{sen}\theta_i}{\text{sen}\theta_r}$$

onde:

η_r = índice de refração na fase refratária;

η_i = índice de refração na fase incidente;

θ_r = ângulo de refração da luz;

θ_i = ângulo de incidência da luz.

Para o vidro, temos que $\eta = 1,5 - 1,6$.

Neste trabalho tratamos de selecionar corantes de uma mesma classe cristalográfica, dentre as 14 existentes, que para a maioria dos corantes marrons e pretos é a estrutura de espinélio.

Os corantes do grupo dos espinélios são formados pela associação de um óxido trivalente (de caráter ácido), com um óxido bivalente (de caráter básico), podendo, portanto, ser representados como RO.R₂O₃. A estrutura cristalina é bastante complexa. Os íons de oxigênio encontram-se densamente empacotados em planos paralelos às faces dos

octaedros. Os cátions bivalentes (Co^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , etc) estão rodeados por quatro íons de oxigênio em disposição octetraédrica, enquanto os cátions trivalentes (Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , etc) estão cercados por seis íons de oxigênio nos vértices do octaedro. Cada íon de oxigênio está ligado a um cátion bivalente e a três cátions trivalentes (ver Figs. 5 e 6).

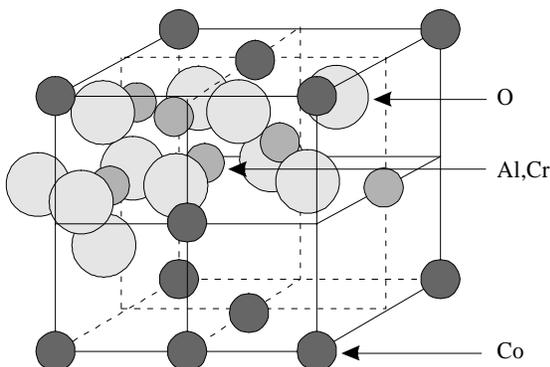


Figura 5. Representação do modelo estrutural de uma célula unitária - estrutura espinélio.

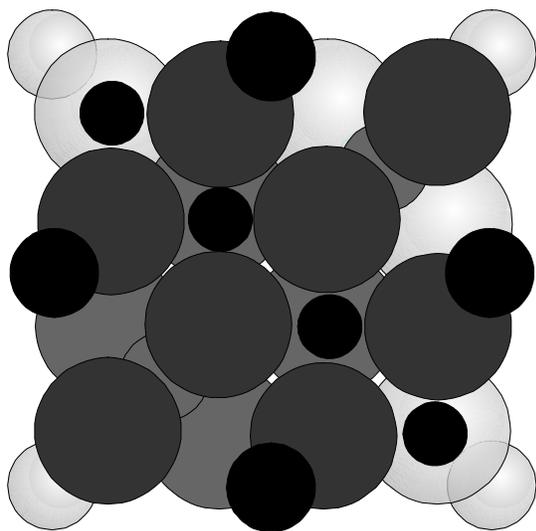


Figura 6. Representação do modelo estrutural de uma célula unitária - estrutura espinélio.

Objetivo

Com a intenção de informarmos melhor os nossos clientes sobre os nossos produtos, este trabalho tem como objetivo demonstrar que a variação granulométrica, tanto do corante como do vidrado, são variáveis que devem ser controladas e adequadas para se obter uma melhor performance do corante no vidrado, pois o não controle das mesmas poderá implicar na variação da intensidade e tonalidade do produto final. Também é objetivo deste trabalho demonstrar por quais meios podemos explicar esse fenômeno e como está relacionado o tamanho do grão do corante e/ou vidrado com o comportamento final da cor visualizada.

Material e Equipamento Utilizados

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

- corantes da linha 'Instant Color' em fase intermediária de produção;
- vidrado opaco, identificado como esmalte branco;
- moínhos "piriquito", com capacidade de 100 g e 500 g;
- agitador de bancada;
- viscosímetro "brookfield" DVII+;
- espectrofotômetro de reflectância;
- analisador de partículas à laser Cilas;
- forno contínuo industrial.

Procedimento de Trabalho

A partir de corantes-padrões em uma fase intermediária de produção, foram realizadas as moagens, via úmida, dos mesmos em moínhos de 100 g, com a seguinte formulação:

- corantes 70 g;
- água 30 mL.

O processo via úmida foi escolhido por ser o que mais se aproximava da situação real que ocorre em alguns clientes, visto que os mesmos adicionam os corantes em moínhos de bola, via úmida, para a produção de esmaltes.

Foi fixado o tempo de moagem de 10 min para o corante médio e 20 min para o corante fino. O corante em fase intermediária de produção denominamos de corante grosso.

Em paralelo, foi moído, via úmida, em moínhos de 500 g, o vidrado branco, segundo o processo de liberação

Tabela 1. Valores dos parâmetros utilizados para o vidrado branco.

Definição de Tamanho	Tempo de Moagem (min)	Vidrado Branco		
		Densidade (g/cm^3)	Resíduo #325 (%)	Densidade de Aplicação (g/cm^3)
Grosso	15	1,827	6,4	1,770
Médio	20	1,860	3,6	1,770
Fino	24	1,875	2,5	1,770

descrito pelo fornecedor do vidro. A formulação para moagem do vidro foi a seguinte:

- vidro 500 g;
- água 250 mL.

A seguir, são apresentados na Tabela 1 os parâmetros de tempo de moagem utilizados, densidade, resíduo e densidade de aplicação nas três granulometrias do vidro, conforme o método de cálculo de resíduo do fornecedor do vidro.

Tabela 1:

Método do Cálculo de Resíduo

1. Medir densidade do esmalte moído em g/cm^3 ;
2. Lavar 100,0 mL do esmalte sobre peneira malha 325;
3. Recolher o resíduo lavado sobre a peneira 325, secar em estufa e pesar;
4. Efetuar o seguinte cálculo:

$$\%R = \frac{m_s (1 - \rho_r)}{\rho_r (1 - \rho_e)}$$

onde:

m_s = massa seca de resíduo em g;

ρ_r = densidade real do esmalte em g/cm^3 - neste caso era de $3,0686 g/cm^3$;

ρ_e = densidade do esmalte moído em g/cm^3

5. Padrões do fornecedor dos vidrados: Resíduo de 4,0 a 5,0%.

Concluindo o trabalho de moagem, foram feitas as análises granulométricas no “CILAS”, sobrepondo-se o histograma e a curva acumulada dos materiais para observarmos as alterações granulométricas decorrentes do processo de moagem em cada corante e no vidro branco, como é demonstrado nas Figs. 7 a 14.

O próximo passo foi a formulação de esmaltes combinando as três granulometrias de vidro com as três granulometrias de cada um dos corantes. Todos os esmaltes seguiram a mesma formulação formada por:

- 100 g de vidro com densidade corrigida;
- 5 g/100 de corante seco.

Após a pesagem em balança de três casas decimais, os esmaltes foram agitados durante 5 min em um agitador de bancada, seguindo o procedimento para corantes ‘Instant Color’⁷. Para isso, foi necessário encontrarmos as viscosidades dinâmicas dos esmaltes para podermos, através da equação de cálculo de r.p.m. Eq. (1), determinar o mínimo de rotações por minuto para se ter uma agitação homogênea.

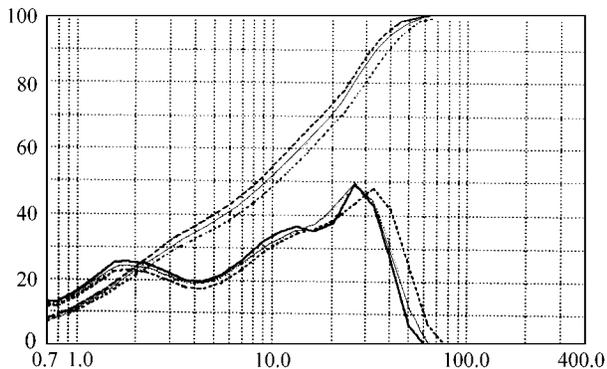


Figura 7. Histograma e curva acumulada sobrepostos do vidro branco nas granulometrias grossa (G), média (M) e fina (F).

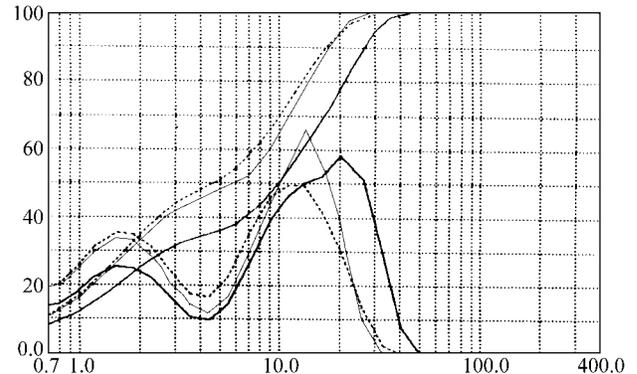


Figura 9. Histograma e curva acumulada sobrepostos do corante 265068 nas granulometrias grossa (G), média (M) e fina (F).

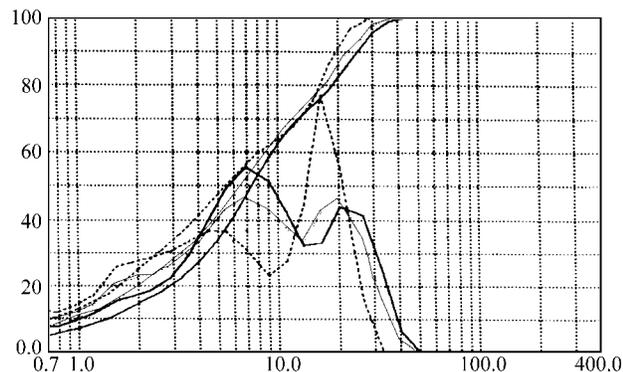


Figura 8. Histograma e curva acumulada sobrepostos do corante 265029 nas granulometrias grossa (G), média (M) e fina (F).

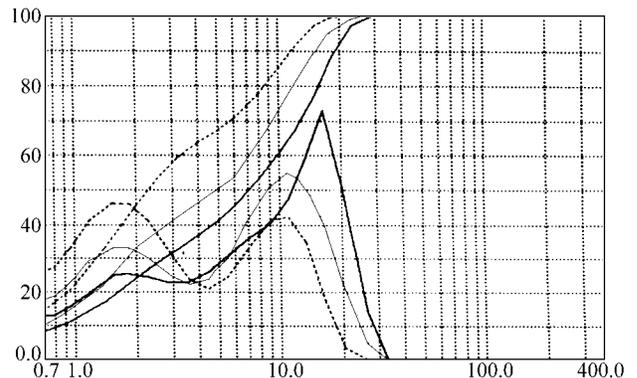


Figura 10. Histograma e curva acumulada sobrepostos do corante 265072 nas granulometrias grossa (G), média (M) e fina (F).

$$N = \frac{Re \mu}{d^2 \rho} \quad (1)$$

sendo:

N = Número de rotações por minuto (rpm);

Re = Número de Reynolds (2000);

μ = Viscosidade (cp);

d = Diâmetro da hélice do agitador (m);

ρ = densidade do esmalte (kg/m^3).

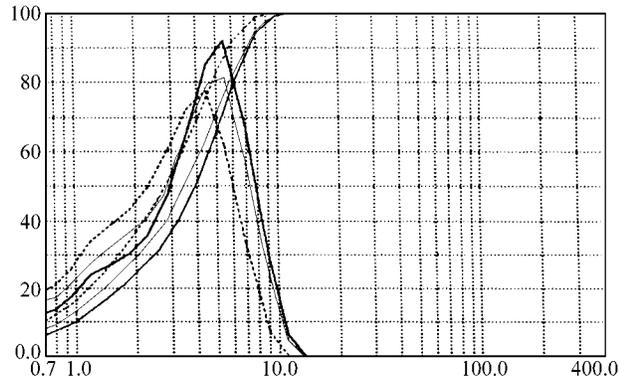


Figura 11. Histograma e curva acumulada sobrepostos do corante 265052 nas granulometrias grossa (G), média (M) e fina (F).

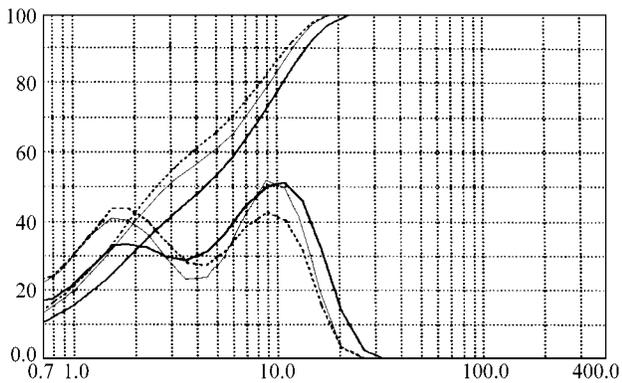


Figura 12. Histograma e curva acumulada sobrepostos do corante 265061 nas granulometrias grossa (G), média (M) e fina (F).

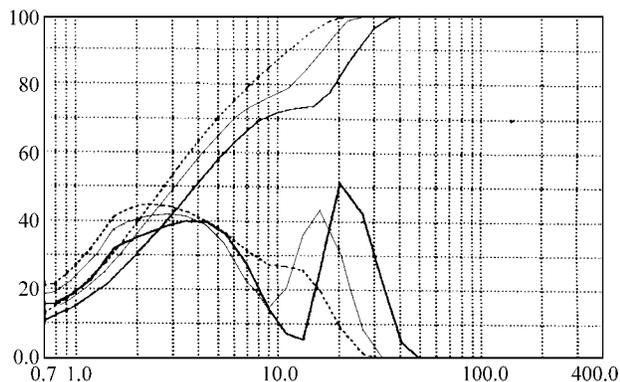


Figura 13. Histograma e curva acumulada sobrepostos do corante 265073 nas granulometrias grossa (G), média (M) e fina (F).

- esmalte branco grosso - $\mu = 41,3$ cp - $N = 4.480$ r.p.m.;
- esmalte branco super fino - $\mu = 80,1$ cp - $N = 8.690$ r.p.m.

De posse dos esmaltes preparados, os mesmos foram aplicados, com um trinil de 0,7 mm de abertura, em bases cruas engobadas para serem queimadas em forno industrial contínuo. A curva de queima utilizada foi uma curva típica para produtos de monoqueima.

Após a queima, as peças foram analisadas visualmente e no espectrofotômetro, a fim de verificarmos as variações decorrentes das diferentes granulometrias tanto do vidrado como dos corantes.

Análise dos Resultados

De posse das leituras realizadas, foram montadas 14 tabelas (Tabelas 2 a 15), nas quais são confrontados os valores obtidos de ΔL , Δa , Δb e ΔE para cada granulometria do vidrado e corante.

Cabe salientar que os parâmetros Δ indicam variações observadas de uma amostra em relação a um padrão, sendo:

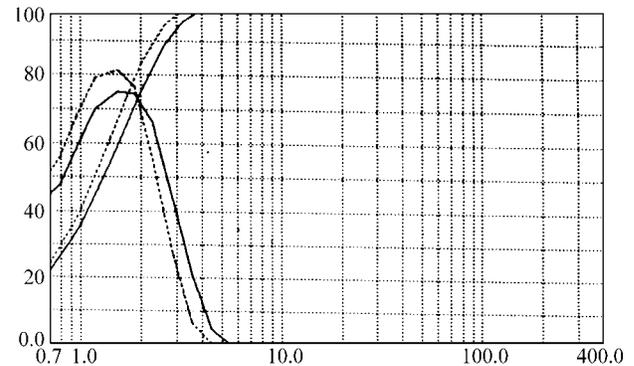


Figura 14. Histograma e curva acumulada sobrepostos do corante 41721 nas granulometrias grossa (G), média (M) e fina (F).

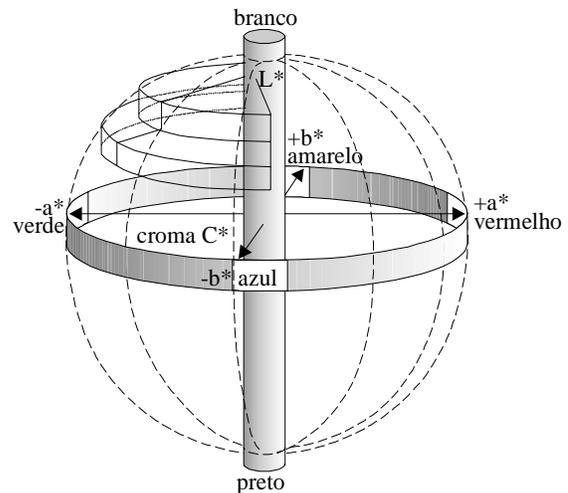


Figura 15. Diagrama de sólido de cor em L^* , a^* , b^* .

- ΔL = a variação de claridade;
- Δa e Δb = a variação da tonalidade;
- ΔE = a média geométrica das três variáveis citadas acima.

Na Fig. 15 está representado o diagrama do sólido de cor em L^* , a^* , b^* .

As análises foram divididas em dois grupos, para facilitar a compreensão dos resultados:

Tabela 2. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do corante 265072 e fixando a granulometria do vidro branco.

Base Esmalte Branco					
Grosso		Médio		Fino	
Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F
$\Delta L = -0.43$	$\Delta L = -0.62$	$\Delta L = -0.48$	$\Delta L = -0.70$	$\Delta L = -0.30$	$\Delta L = -0.42$
$\Delta a = 0.36$	$\Delta a = 0.92$	$\Delta a = 0.40$	$\Delta a = 1.24$	$\Delta a = 0.42$	$\Delta a = 1.02$
$\Delta b = 1.34$	$\Delta b = 3.40$	$\Delta b = 1.30$	$\Delta b = 3.50$	$\Delta b = 1.34$	$\Delta b = 3.14$
$\Delta E = 1.45$	$\Delta E = 3.58$	$\Delta E = 1.44$	$\Delta E = 3.78$	$\Delta E = 1.44$	$\Delta E = 3.33$

Tabela 3. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do corante 265061 e fixando a granulometria do vidro branco.

Base Esmalte Branco					
Grosso		Médio		Fino	
Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F
$\Delta L = -0.27$	$\Delta L = -0.66$	$\Delta L = -0.52$	$\Delta L = -1.11$	$\Delta L = -0.40$	$\Delta L = -0.30$
$\Delta a = 0.11$	$\Delta a = 0.29$	$\Delta a = 0.15$	$\Delta a = 0.40$	$\Delta a = 0.12$	$\Delta a = 0.42$
$\Delta b = 0.20$	$\Delta b = 0.39$	$\Delta b = 0.36$	$\Delta b = 0.80$	$\Delta b = 0.59$	$\Delta b = 1.34$
$\Delta E = 0.35$	$\Delta E = 0.82$	$\Delta E = 0.65$	$\Delta E = 1.43$	$\Delta E = 0.74$	$\Delta E = 1.20$

Tabela 4. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do corante 41721 e fixando a granulometria do vidro branco.

Base Esmalte Branco					
Grosso		Médio		Fino	
Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F
$\Delta L = 0.20$	$\Delta L = 0.25$	$\Delta L = 0.36$	$\Delta L = 0.66$	$\Delta L = 0.60$	$\Delta L = 0.70$
$\Delta a = 0.17$	$\Delta a = 0.12$	$\Delta a = 0.06$	$\Delta a = 0.05$	$\Delta a = -0.10$	$\Delta a = -0.05$
$\Delta b = 0.30$	$\Delta b = 0.29$	$\Delta b = 0.19$	$\Delta b = 0.23$	$\Delta b = 0.01$	$\Delta b = 0.02$
$\Delta E = 0.40$	$\Delta E = 0.41$	$\Delta E = 0.41$	$\Delta E = 0.69$	$\Delta E = 0.62$	$\Delta E = 0.72$

Tabela 5. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do corante 265068 e fixando a granulometria do vidro branco.

Base Esmalte Branco					
Grosso		Médio		Fino	
Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F
$\Delta L = -0.26$	$\Delta L = -0.53$	$\Delta L = -0.18$	$\Delta L = -0.27$	$\Delta L = 0.03$	$\Delta L = 0.12$
$\Delta a = 0.21$	$\Delta a = 0.35$	$\Delta a = 0.20$	$\Delta a = 0.30$	$\Delta a = -0.03$	$\Delta a = -0.03$
$\Delta b = 1.51$	$\Delta b = 1.94$	$\Delta b = 1.17$	$\Delta b = 1.66$	$\Delta b = 1.12$	$\Delta b = 1.39$
$\Delta E = 1.55$	$\Delta E = 2.04$	$\Delta E = 1.20$	$\Delta E = 1.71$	$\Delta E = 1.12$	$\Delta E = 1.40$

a - base esmalte branco - neste grupo encontram-se as variações granulométricas dos corantes no vidro branco;

b - base corante - neste grupo encontram-se as variações granulométricas do vidro branco.

Base esmalte branco

Corante 265068 - Na granulometria mais grossa, o corante está com aspecto sujo. Na granulometria média, ele se encontra na cor desejada, e na granulometria mais fina

Tabela 6. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do corante 265029 e fixando a granulometria do vidro branco.

Base Esmalte Branco					
Grosso		Médio		Fino	
Variação de G → M	Variação de G → F	Variação de G → M	Variação de G → F	Variação de G → M	Variação de G → F
$\Delta L = -0.38$	$\Delta L = -0.78$	$\Delta L = -0.32$	$\Delta L = -0.60$	$\Delta L = -0.22$	$\Delta L = -0.34$
$\Delta a = 0.46$	$\Delta a = 0.91$	$\Delta a = 0.28$	$\Delta a = 0.79$	$\Delta a = 0.42$	$\Delta a = 0.74$
$\Delta b = 0.67$	$\Delta b = 1.27$	$\Delta b = 0.43$	$\Delta b = 1.22$	$\Delta b = 0.64$	$\Delta b = 1.21$
$\Delta E = 0.90$	$\Delta E = 1.74$	$\Delta E = 0.60$	$\Delta E = 1.57$	$\Delta E = 0.80$	$\Delta E = 1.46$

Tabela 7. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do corante 265073 e fixando a granulometria do vidro branco.

Base Esmalte Branco					
Grosso		Médio		Fino	
Variação de G → M	Variação de G → F	Variação de G → M	Variação de G → F	Variação de G → M	Variação de G → F
$\Delta L = -0.62$	$\Delta L = 0.00$	$\Delta L = -0.57$	$\Delta L = -0.35$	$\Delta L = -0.63$	$\Delta L = -0.11$
$\Delta a = 0.10$	$\Delta a = 0.20$	$\Delta a = 0.05$	$\Delta a = 0.18$	$\Delta a = 0.12$	$\Delta a = 0.21$
$\Delta b = 0.15$	$\Delta b = 0.35$	$\Delta b = 0.21$	$\Delta b = 0.43$	$\Delta b = 0.12$	$\Delta b = 0.47$
$\Delta E = 0.65$	$\Delta E = 0.40$	$\Delta E = 0.61$	$\Delta E = 0.59$	$\Delta E = 0.65$	$\Delta E = 0.52$

Tabela 8. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do corante 265052 e fixando a granulometria do vidro branco.

Base Esmalte Branco					
Grosso		Médio		Fino	
Variação de G → M	Variação de G → F	Variação de G → M	Variação de G → F	Variação de G → M	Variação de G → F
$\Delta L = -0.39$	$\Delta L = -0.20$	$\Delta L = 0.16$	$\Delta L = 0.52$	$\Delta L = 0.14$	$\Delta L = 0.45$
$\Delta a = 0.08$	$\Delta a = 0.24$	$\Delta a = -0.07$	$\Delta a = 0.08$	$\Delta a = 0.01$	$\Delta a = 0.15$
$\Delta b = 0.00$	$\Delta b = 0.20$	$\Delta b = -0.01$	$\Delta b = 0.23$	$\Delta b = -0.09$	$\Delta b = 0.16$
$\Delta E = 0.40$	$\Delta E = 0.37$	$\Delta E = 0.18$	$\Delta E = 0.57$	$\Delta E = 0.17$	$\Delta E = 0.50$

Tabela 9. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do vidro e fixando a granulometria do corante, para o corante 265072.

Corante 265072					
Grosso		Médio		Fino	
Variação de G → M	Variação de G → F	Variação de G → M	Variação de G → F	Variação de G → M	Variação de G → F
$\Delta L = 0.13$	$\Delta L = 0.10$	$\Delta L = 0.13$	$\Delta L = 0.19$	$\Delta L = 0.28$	$\Delta L = 0.46$
$\Delta a = 0.13$	$\Delta a = 0.25$	$\Delta a = 0.11$	$\Delta a = 0.20$	$\Delta a = 0.16$	$\Delta a = 0.11$
$\Delta b = 0.04$	$\Delta b = 0.13$	$\Delta b = 0.11$	$\Delta b = 0.24$	$\Delta b = 0.15$	$\Delta b = 0.10$
$\Delta E = 0.19$	$\Delta E = 0.30$	$\Delta E = 0.20$	$\Delta E = 0.37$	$\Delta E = 0.36$	$\Delta E = 0.48$

ele se intensifica tendendo para o amarelo. Variação acentuada da granulometria grossa para a fina mais do que a da grossa para a média. Observar a maior variação nos Δb .

Corante 265029 - O corante se intensificou na granulometria mais fina, tendeu de verde azulado para vermelho amarelado. Variação acentuada da granulometria grossa para a fina mais do que da grossa para a média. Melhor

Tabela 10. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do vidro e fixando a granulometria do corante, para o corante 265061.

Corante 265061					
Grosso		Médio		Fino	
Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F
$\Delta L = 0.39$	$\Delta L = 0.66$	$\Delta L = 0.24$	$\Delta L = 0.31$	$\Delta L = 0.22$	$\Delta L = 0.46$
$\Delta a = 0.05$	$\Delta a = 0.03$	$\Delta a = 0.13$	$\Delta a = 0.18$	$\Delta a = 0.09$	$\Delta a = 0.05$
$\Delta b = 0.10$	$\Delta b = 0.08$	$\Delta b = 0.11$	$\Delta b = 0.21$	$\Delta b = 0.14$	$\Delta b = 0.19$
$\Delta E = 0.40$	$\Delta E = 0.66$	$\Delta E = 0.30$	$\Delta E = 0.41$	$\Delta E = 0.28$	$\Delta E = 0.50$

Tabela 11. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do vidro e fixando a granulometria do corante, para o corante 41721.

Corante 41721					
Grosso		Médio		Fino	
Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F
$\Delta L = 0.19$	$\Delta L = 0.87$	$\Delta L = 0.95$	$\Delta L = 0.92$	$\Delta L = 0.37$	$\Delta L = 0.60$
$\Delta a = 0.18$	$\Delta a = 0.08$	$\Delta a = 0.03$	$\Delta a = 0.08$	$\Delta a = 0.12$	$\Delta a = 0.09$
$\Delta b = 0.36$	$\Delta b = 0.31$	$\Delta b = 0.20$	$\Delta b = 0.35$	$\Delta b = 0.28$	$\Delta b = 0.38$
$\Delta E = 0.44$	$\Delta E = 0.93$	$\Delta E = 0.97$	$\Delta E = 0.99$	$\Delta E = 0.47$	$\Delta E = 0.71$

Tabela 12. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do vidro e fixando a granulometria do corante, para o corante 265068.

Corante 265068					
Grosso		Médio		Fino	
Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F
$\Delta L = 0.56$	$\Delta L = 1.11$	$\Delta L = 0.17$	$\Delta L = 0.65$	$\Delta L = -0.22$	$\Delta L = -0.11$
$\Delta a = -0.43$	$\Delta a = -0.60$	$\Delta a = -0.29$	$\Delta a = 0.51$	$\Delta a = 0.06$	$\Delta a = 0.34$
$\Delta b = -0.35$	$\Delta b = -0.35$	$\Delta b = -0.58$	$\Delta b = -0.72$	$\Delta b = -0.14$	$\Delta b = 0.20$
$\Delta E = 0.79$	$\Delta E = 1.31$	$\Delta E = 0.67$	$\Delta E = 1.10$	$\Delta E = 0.26$	$\Delta E = 0.41$

Tabela 13. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do vidro e fixando a granulometria do corante, para o corante 265029.

Corante 265029					
Grosso		Médio		Fino	
Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F
$\Delta L = 0.13$	$\Delta L = 0.10$	$\Delta L = 0.13$	$\Delta L = 0.19$	$\Delta L = 0.28$	$\Delta L = 0.46$
$\Delta a = 0.13$	$\Delta a = 0.25$	$\Delta a = 0.11$	$\Delta a = 0.20$	$\Delta a = 0.16$	$\Delta a = 0.11$
$\Delta b = 0.04$	$\Delta b = 0.13$	$\Delta b = 0.11$	$\Delta b = 0.24$	$\Delta b = 0.15$	$\Delta b = 0.10$
$\Delta E = 0.19$	$\Delta E = 0.30$	$\Delta E = 0.20$	$\Delta E = 0.37$	$\Delta E = 0.36$	$\Delta E = 0.48$

Tabela 14. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do vidro e fixando a granulometria do corante, para o corante 265073.

Corante 265073					
Grosso		Médio		Fino	
Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F
$\Delta L = -0.09$	$\Delta L = 0.05$	$\Delta L = -0.56$	$\Delta L = -1.35$	$\Delta L = -0.14$	$\Delta L = -1.08$
$\Delta a = 0.09$	$\Delta a = 0.10$	$\Delta a = 0.22$	$\Delta a = 0.28$	$\Delta a = 0.08$	$\Delta a = 0.22$
$\Delta b = 0.02$	$\Delta b = 0.05$	$\Delta b = 0.45$	$\Delta b = 0.47$	$\Delta b = 0.12$	$\Delta b = 0.17$
$\Delta E = 0.12$	$\Delta E = 0.14$	$\Delta E = 1.00$	$\Delta E = 1.46$	$\Delta E = 0.20$	$\Delta E = 1.11$

Tabela 15. Diferenças das leituras nas peças variando a granulometria do vidro e fixando a granulometria do corante, para o corante 265052.

Corante 265068					
Grosso		Médio		Fino	
Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F	Varição de G → M	Varição de G → F
$\Delta L = 0.40$	$\Delta L = 1.05$	$\Delta L = -0.19$	$\Delta L = 0.22$	$\Delta L = -0.44$	$\Delta L = -0.52$
$\Delta a = 0.20$	$\Delta a = 0.04$	$\Delta a = 0.27$	$\Delta a = 0.13$	$\Delta a = 0.13$	$\Delta a = 0.27$
$\Delta b = 0.18$	$\Delta b = 0.05$	$\Delta b = 0.18$	$\Delta b = 0.01$	$\Delta b = 0.55$	$\Delta b = 0.54$
$\Delta E = 0.49$	$\Delta E = 1.05$	$\Delta E = 0.37$	$\Delta E = 0.26$	$\Delta E = 0.74$	$\Delta E = 1.20$

resultado visual no esmalte branco de granulometria grossa.

Corante 265072 - A cor ficou intensa na granulometria média e tendeu para o amarelo na granulometria fina, nas três variações granulométricas do corante. Variação acentuada da granulometria grossa para a fina mais do que da grossa para a média.

Corante 265073 - Variação acentuada da granulometria grossa para a média mais do que da grossa para a fina. O corante desenvolveu melhor o tom marron, na sua granulometria média, passando a amarelar na sua granulometria fina.

Corante 265061 - Variação acentuada da granulometria grossa para a fina, mais do que da grossa para a média. O corante foi amarelando e escurecendo com a diminuição da granulometria do corante. Na granulometria média e fina do vidro, a cor marron ficou mais intensa quando tendendo para uma granulometria fina do corante. Melhor resultado na granulometria média do vidro.

Corante 265052 - Comportamento idêntico ao 265061, exceto no esmalte de granulometria grossa, resultando numa mesma variação entre granulometria média e fina. Apresentam valores negativos de ΔL na granulometria grossa e fina. Muita variação em Δa e Δb resultando em tons avermelhado e amarelado.

Corante 41721 - a cor ficou mais intensa na granulometria grossa do corante, com pouca variação entre a granulometria média e fina. Segundo valores coletados no

“Cilas”, tivemos pouca variação do tamanho de partícula entre as granulometrias média e fina. A partir de um determinado tamanho de partícula, a energia necessária para cominuí-la ainda mais é muito grande (2). Concluímos que, diante do processo utilizado para esta cominuição, não conseguiríamos um diâmetro de partícula menor. Isto esclarece a pequena variação citada acima.

$$KIC = \sigma (\pi C)^{1/2} \quad (2)$$

sendo:

- KIC = fator de intensidade de tensão crítica;
- σ = tensão de fratura;
- C = metade do tamanho do defeito crítico.

Base corante

Corante 265052 - O corante ficou mais intenso na granulometria mais grossa do vidro (nas três granulometrias do corante). Tendeu ao avermelhamento e amarelamento.

Corante 265061 - O corante perdeu intensidade. Ocorreu uma elevação nos ΔE com a diminuição da granulometria do esmalte nas três granulometrias do corante.

Corante 265029 - Idem ao 265061, porém mais acentuada na granulometria do corante fino e o mesmo apresentou um ΔL positivo. O corante na granulometria grossa foi perdendo intensidade com a diminuição da granulometria do vidro. Pouca alteração na tonalidade.

Corante 265073 - O corante, com a granulometria do esmalte tendendo para fina, escureceu, avermelhou e amarelou. Variação maior na granulometria do corante médio. Ocorreu uma variação entre as granulometrias fina e grossa do esmalte mais acentuada do que entre as granulometrias fina e média.

Corante 265068 - O corante na sua granulometria grossa apresentou, no vidrado, uma tendência a escurecer, avermelhar e azular quando a granulometria do vidrado tendia para mais grosso.

Corante 265072 - A cor desenvolveu-se mais no vidrado grosso do que nos outros dois. A granulometria fina apresentou a maior perda de intensidade e tendência à cor verde e azul.

Corante 41721 - A cor ficou mais intensa no vidrado de granulometria mais grossa nos três casos. O vidrado na granulometria fina tornou-se mais claro e avermelhado. No corante de granulometria fina e média, o vidrado na granulometria fina amarelou mais que na granulometria média. No corante de granulometria grossa e média, foi detectado que o vidrado na granulometria fina tende muito mais para o verde e para o azul que na granulometria média em relação à grossa.

Conclusão

Concluimos, com este trabalho, que:

- o controle de moagem, tanto do vidrado como do corante, é de grande importância para obtermos um produto desejável e estável no que tange à tonalidade e intensidade;
- o desenvolvimento da cor é afetado com a variação granulométrica, tanto do vidrado como do corante. O fenômeno que explica essas variações é o do espalhamento maior da luz quando aumenta-se a área superficial do corante ou vidrado opaco, até chegarmos a um limite em que a partícula começa a possuir dimensões coloidais (tamanho igual ou menor ao comprimento de onda que deseja-se que reflita);
- os corantes desenvolvem melhor a sua cor em faixas granulométricas adequadas;
- a ocorrência de uma moagem excessiva do vidrado opaco resulta em uma diminuição da intensidade da

cor do corante, devido ao aumento da área superficial do vidrado;

- a maioria dos corantes estudados tenderam ao avermelhamento e amarelamento quando sofreram um processo de moagem à nível de partículas coloidais (fenômeno de dispersão da luz);
- a intensidade e a tonalidade de um corante estão diretamente ligadas à sua área superficial apresentada.

Soluções

- Conforme o estudo realizado, são apresentadas algumas sugestões para a solução de problemas típicos que podem e ocorrem em fábricas desse segmento;
- controle do processo de moagem dos vidrados utilizados pela cerâmica, através da análise granulométrica vs. tempo de moagem e calibração eficiente do moinho;
- análise comparativa de eficiência de moagem dos moinhos de esmalte;
- utilização dos corantes 'Instant Color' através de técnicas de dispersão, determinando os parâmetros (viscosidade cinemática, densidade, diâmetro do agitador, tamanho do tanque e n de Reynolds) para se obter a homogeneidade da mistura e, conseqüentemente, a repetibilidade da cor;
- treinamento das pessoas envolvidas na preparação dos esmaltes e cores.

Referências Bibliográficas

1. Billmeyer, F.; Saltzman, M. In *Principles of Color Technology*; 2nd Ed.; John Wiley & Sons, New York. Cap. 3, 67- 89, 1981.
2. Halliday; Resnick. *Fundamentos da Física*, V. II - Ótica e Física Moderna, Cap. 38, 209-210.
3. Minolta. Caracterización Precisa del Color.
4. Perez, E. Apuntes de Esmaltes y Colores Cerámicos. Instituto de Formación Profesional nº2 de Castellón, 16-23, 79-107.
5. Degussa. *Technical Bulletin Pigments* n 35.
6. VAn Vlák. *Propiedades dos Materiais Cerâmicos*. cap. 11, p. 188 -197. 1964.
7. Cerdec. Informativo técnico de corantes micronizados de alta dispersão.