

Calculando a Cor do Esmalte a Partir de Padrões de Pigmentos e Opacificantes

Douglas R. Eppler^{a*}, Richard A. Eppler^b

^aNyco Minerals, Willsboro, Nova York

^bEppler Associates, Cheshire, Connecticut

400 Cedar Lane, Cheshire, CT 06410-2222 USA

*e-mail: deppler@aol.com

Resumo: A cor de um esmalte é determinada pelas quantidades e cores de cada um dos pigmentos que o constituem, do opacificante, e pela cor do esmalte base. Neste trabalho desenvolvemos relações matemáticas entre esses parâmetros a fim de prever as quantidades de pigmentos e opacificante necessárias para se obter uma cor desejada.

Palavras-chave: cor, opacificante, esmalte

A cor de um esmalte totalmente opaco é determinada pelas quantidades e cores de cada um dos pigmentos que o constituem, do opacificante, e pela cor, se for o caso, do esmalte base. Se o esmalte não for totalmente opaco, a cor do suporte também deve ser considerada. Seria útil, portanto, poder relacionar a cor de um esmalte com as concentrações dos pigmentos e opacificante adicionados ao esmalte. Existindo uma correlação desse tipo, seria possível conseguir uma cor bem próxima da desejada já nas primeiras tentativas.

O problema é que nem o espectro medido de um esmalte nem nenhum dos sistemas de especificação de cores atualmente utilizados na indústria de louça branca, apresenta qualquer tipo de relação mais ou menos direta com as concentrações dos pigmentos usados no esmalte¹. Portanto, fica difícil utilizar dados sobre cores para ajustar a formulação de um produto para se obter um dado resultado desejado.

Há alguns anos, um dos autores demonstrou² que a teoria de Kubelka-Munk³ poderia ser empregada para deduzir uma relação entre os dados de reflectância visível de um esmalte e as concentrações de pigmentos e opacificante nele contidos. Kubelka e Munk mostraram que, para cada frequência do espectro visível, um coeficiente de absorção (K) e um coeficiente de dispersão (S) poderiam ser calculados para o esmalte como um todo. Como expressam as Equações 1 e 2, esses parâmetros são uma combinação linear dos coeficientes de cada um dos componentes relevantes multiplicado pelas concentrações dos mesmos.

$$K_m = c_1 K_1 + c_2 K_2 + c_3 K_3 + \dots + c_w S_w \quad (1)$$

$$S_m = c_1 S_1 + c_2 S_2 + c_3 S_3 + \dots + c_w S_w \quad (2)$$

Nas Equações 1 e 2, c é a concentração dos pigmentos nas formulações e c_w é a concentração do opacificante.

Em trabalhos anteriores^{1,2,4}, foi demonstrado que os valores individuais de K e S para um dado pigmento presente em um esmalte podem ser obtidos a partir das medidas de refletância, nesse esmalte base, do padrão deste pigmento, dele em uma diluição conhecida com opacificante e do opacificante sozinho, todos numa concentração igual à concentração total de pigmentos e opacificante no esmalte.

$$S_p = \frac{(c_w)[(K/S)_{ID} - K_w]}{(c_p)[(K/S)_p - (K/S)_{ID}]} \quad (3)$$

$$K_p = (K/S_p) S_p \quad (4)$$

Nas Equações 3 e 4 c_w e c_p são as concentrações efetivas do opacificante e do pigmento, respectivamente, e os vários valores de K/S se relacionam com as refletâncias apropriadas por

$$K/S = (1 - r)^2 / 2r \quad (5)$$

onde r é a refletância medida com o componente especular da reflexão excluído.

Muitos espectrômetros modernos conseguem medir este parâmetro diretamente. Entretanto, se o espectrômetro disponível somente pode medir a refletância total, este parâmetro pode ser estimado pela Equação 6⁵.

$$r = R - 0,04/0,96 - 0,4(1 - R) \quad (6)$$

Estudos anteriores demonstraram que esta aproximação permite relacionar as cores de um pigmento em várias diluições^{1,2} e prever a cor resultante de uma combinação de dois pigmentos em um mesmo esmalte^{1,4}. Todos esses estudos foram desenvolvidos mantendo constante a concen-

tração total de opacificante e pigmentos. Neste artigo pretendemos alargar este trabalho para prever a cor do esmalte quando a concentração total de pigmento mais opacificante varia.

1. Efeito da Solubilidade do Pigmento e do Opacificante

Em trabalho anterior, admitiu-se que a solubilidade no esmalte, do opacificante de zircônio e dos pigmentos a base de zircônio, era desprezível. Enquanto o estudo se restringir a uma dada concentração total, a validade desta hipótese não é testada. Ou seja, quer a hipótese seja correta, quer não, ela não afetará os resultados.

De fato, sabe-se que a solubilidade da zircônia na maioria dos esmaltes é de aproximadamente 2-3%^{6,7}. Durante a queima, o esmalte fundido tentará dissolver o opacificante e os pigmentos a base de zircônio até alcançar essa concentração. Obviamente, o grau de dissolução será menor se o esmalte já tiver zircônia (fritas de zircônia) em sua composição.

No padrão de um pigmento, e na medida do esmalte contendo somente opacificante, os valores das concentrações c_p e c_w , respectivamente, serão diminuídos pelo grau de solubilidade. Quando o pigmento está diluído, a situação é mais complicada. Os pigmentos e o opacificante podem não ser dissolvidos com a mesma velocidade. No caso de opacificantes de zircônio e de pigmentos a base de zircônio, o opacificante é muito mais solúvel que os pigmentos. Uma das principais razões para isso é o fato de que o tamanho das partículas é consideravelmente maior nos pigmentos do que no opacificante. Opacificantes de zircônio moídos têm tamanho médio de 1-3 μm ⁸. Pelo contrário, os pigmentos a base de zircônio têm tamanho médio de 8-15 μm ⁹. Intuitivamente, é de se esperar que a solubilidade do opacificante seja maior. Tal hipótese será examinada experimentalmente.

Neste caso mais geral, as concentrações efetivas estão relacionadas com as concentrações adicionadas por

$$c_w = c_{wA} - fS_N \quad (7)$$

$$c_p = c_{pA} - (1-f)S_N \quad (8)$$

onde c_{wA} e c_{pA} são, respectivamente, as concentrações do opacificante e do pigmento adicionados ao esmalte; S_N é a solubilidade média e f é a fração da solubilidade satisfeita pelo opacificante.

Neste artigo, exemplos típicos das cores baseadas no triaxial de zircônio serão examinados para determinar os valores ótimos para o teor de opacificante e a solubilidade média para esmaltes de revestimentos de queima rápida a temperatura do cone 1 (~ 1140 °C).

2. Realização Experimental

Todos os esmaltes preparados neste estudo foram formulados com pigmento, opacificante e um esmalte base. A fórmula molecular do esmalte base é dada na Tabela 1. O

esmalte foi preparado com matérias-primas convencionais e granilha comercial.

Três pigmentos, o azul de zircônio-vanádio, o amarelo de zircônio-praseodímio e o rosa de zircônio-ferro, foram escolhidos para a avaliação. Em todos os casos, um produto comercial renomado foi escolhido como representante típico desse tipo de pigmento^{10,11}. Foi escolhido um opacificante de zircônio comercialmente disponível com tamanho médio de partícula (D_{50}) de 0,82 μm . Os produtos específicos estão na Tabela 2.

Em cada caso, foram feitos esmaltes com um padrão do pigmento (pigmento puro) e com uma diluição de 1/1 (meio pigmento, meio opacificante) em 5, 8, 10, 12, 15 e 18% em peso de concentração total. Um esmalte contendo somente opacificante também foi feito para cada concentração. Para 5, 8 e 10%, foram preparadas algumas diluições de 5/1 (83,3% opacificante, 16,7% pigmento), e algumas diluições de 10/1 (90,9% opacificante, 9,1% pigmento). Um lote de 200 g de cada esmalte, incluindo o opacificante e/ou pigmento selecionado, foi pesado e misturado por 1 hora em um moinho de bolas com a quantidade apropriada de água. As suspensões de esmaltes foram aplicadas por campana em biscoito de azulejo. O esmalte seco foi queimado em cone 1 (~1140 °C) em um forno elétrico. A cor do revestimento esmaltado foi medida com um espectrofotômetro capaz de medir no modo de exclusão especular.

3. Resultados e Discussão

As cores dos esmaltes padrão são apresentadas nas Figuras 1 a 3. A cor é dada pelos valores de absorção K/S (ver Equação 5). A cor dos esmaltes diluídos 1/1 está repre-

Tabela 1. Fórmula molecular do esmalte base utilizado.

Óxido	Quantidade
Na ₂ O	0,03163
K ₂ O	0,01897
CaO	0,14319
SrO	0,01419
MgO	0,00109
ZnO	0,00117
Fe ₂ O ₃	0,00142
B ₂ O ₃	0,03918
Al ₂ O ₃	0,07915
SiO ₂	0,66455
ZrO ₂	0,00508

Tabela 2. Pigmentos e opacificante avaliados.

Família do Pigmento	Produto utilizado
Azul de zircônio-vanádio	Ferro C-280
Amarelo de zircônio-praseodímio	Ferro C-416
Rosa de zircônio-ferro	Ferro K-1868
Zirconita moída	TAM Superpax

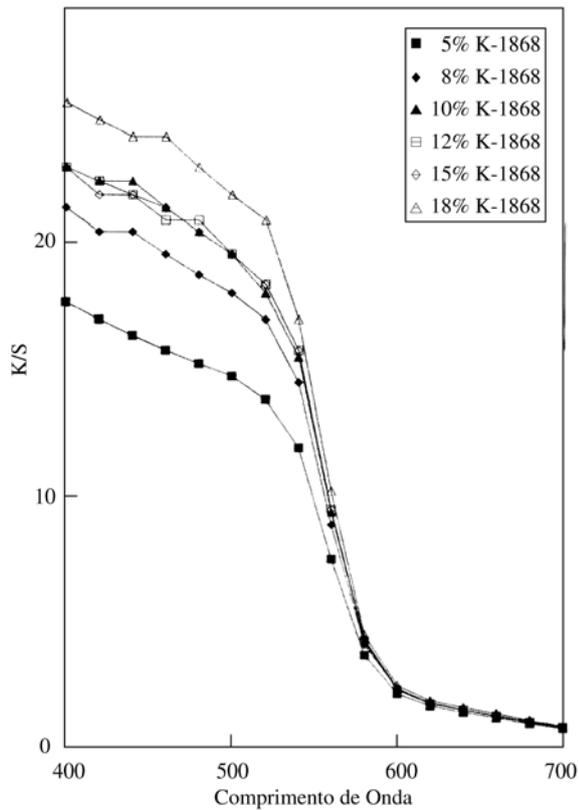


Figura 1. Cor dos esmaltes padrão do pigmento rosa de zircônio-ferro.

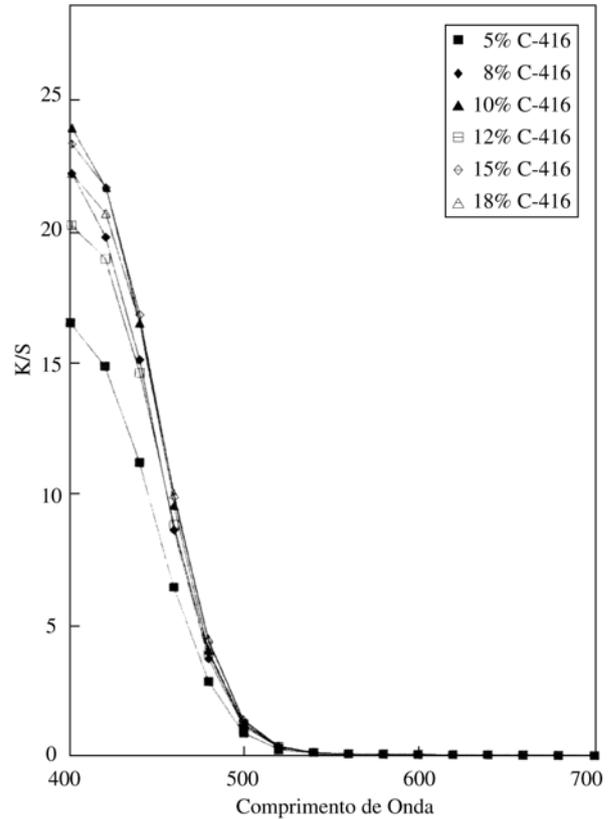


Figura 2. Cor dos esmaltes padrão do pigmento amarelo de zircônio-praseodímio.

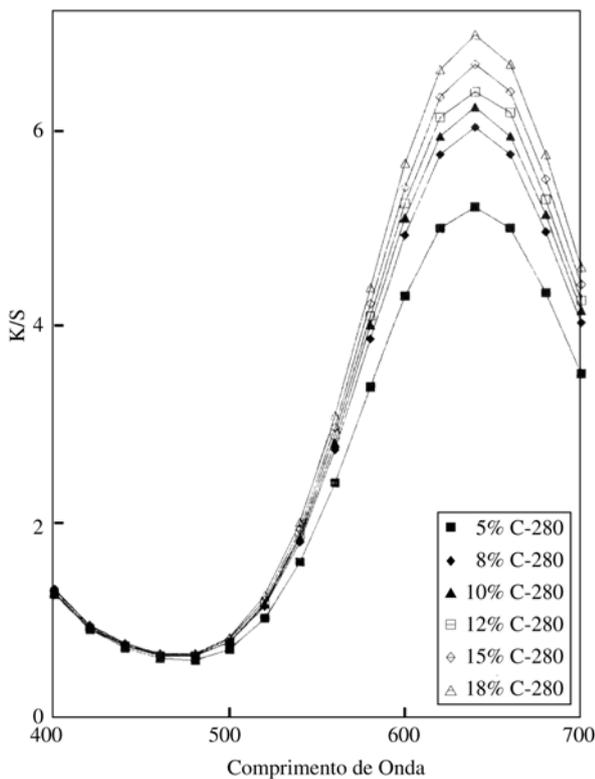


Figura 3. Cor dos esmaltes padrão do pigmento azul de zircônio-vanádio.

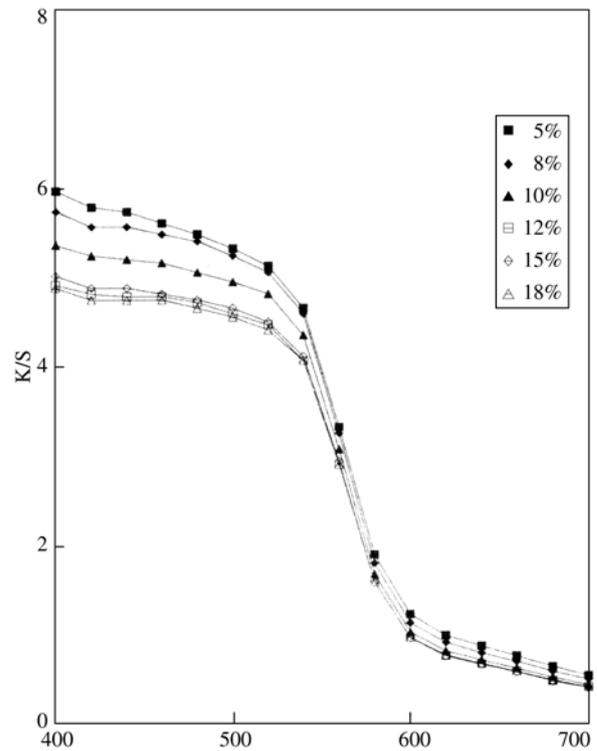


Figura 4. Cor dos esmaltes que contêm o pigmento rosa de zircônio-ferro em diluição 1/1.

sentada nas Figuras 4 a 6. Note-se que, muito embora a absorção aumente com o aumento da concentração, na maioria dos casos esse aumento não é proporcional à quantidade de pigmento acrescentada.

As Figuras 7 a 9 mostram os três pigmentos quando a diluição varia, para uma concentração total de 10%. Esses gráficos são similares aos do trabalho anterior². As Figuras 10 a 12 são gráficos similares, para uma concentração total de 5%.

Para avaliar o modelo de Kubelka-Munk, foi montada uma planilha para calcular os valores de S_p e K_p com todos os resultados obtidos para os três pigmentos (usando as Equações 3 e 4) em função dos parâmetros f e S_N . Os valores dos parâmetros foram então otimizados usando como critérios que os valores de S_p para um dado pigmento deveriam ser independentes da sua concentração no esmalte, ou da razão de diluição (razão entre o pigmento e o opacificante), e que os valores de K_p deveriam ser independentes da razão de diluição.

Os “melhores” valores obtidos foram $S_N = 1,45\%$ e $f = 1,00$. Este último valor indica que o opacificante serviu totalmente como “bode expiatório”, evitando que o pigmento fosse dissolvido pelo esmalte.

Na Tabela 1 a razão molar do ZrO_2 é 0,00508, o que equivale a 1,29% em peso de zircônia. Adicionando esse

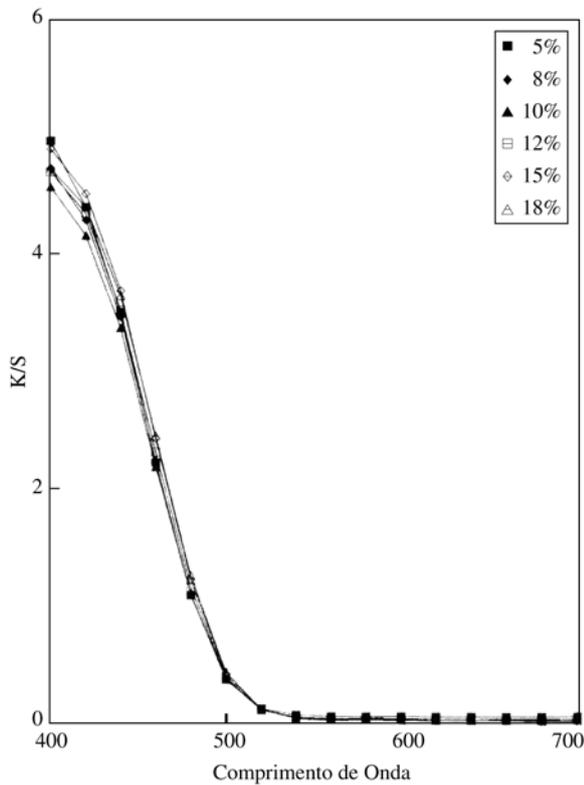


Figura 5. Cor dos esmaltes que contêm o pigmento amarelo de zircônio-praseodímio em diluição 1/1.

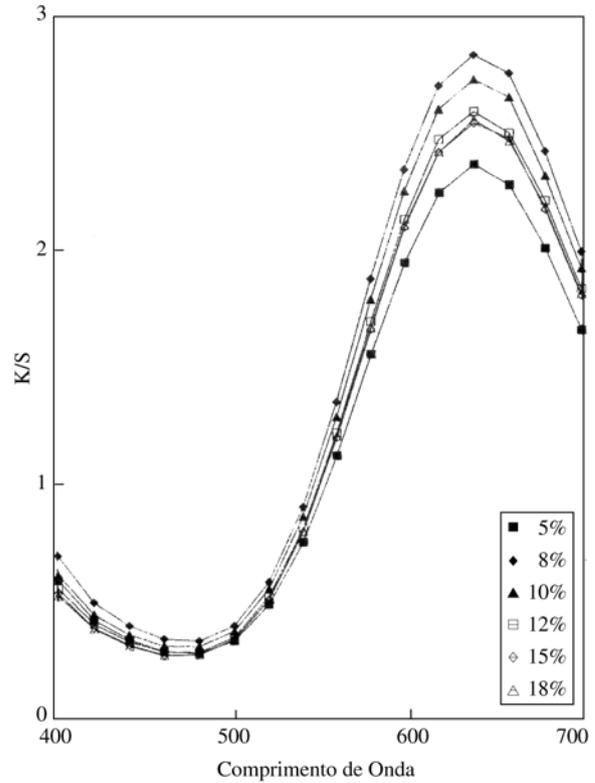


Figura 6. Cor dos esmaltes que contêm o pigmento azul de zircônio-vanádio em diluição 1/1.

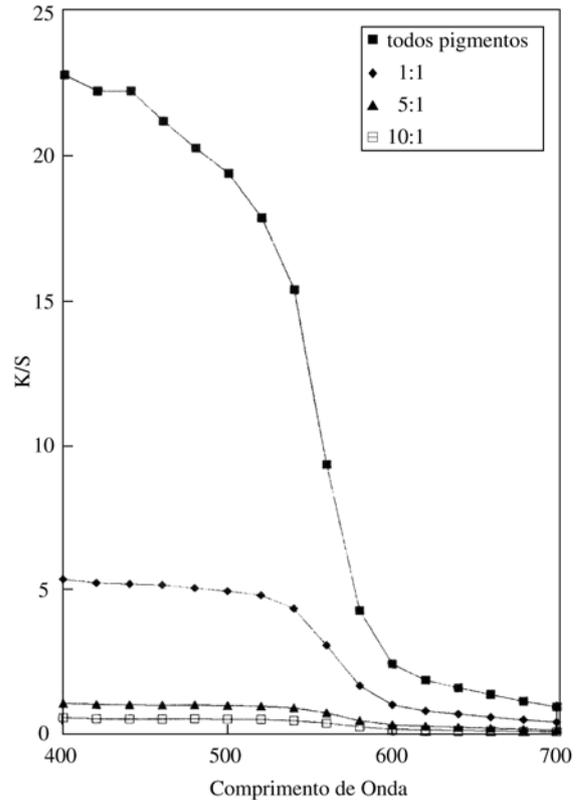


Figura 7. Cor dos esmaltes que contêm 10% de pigmento rosa de zircônio-ferro e opacificante em várias razões.

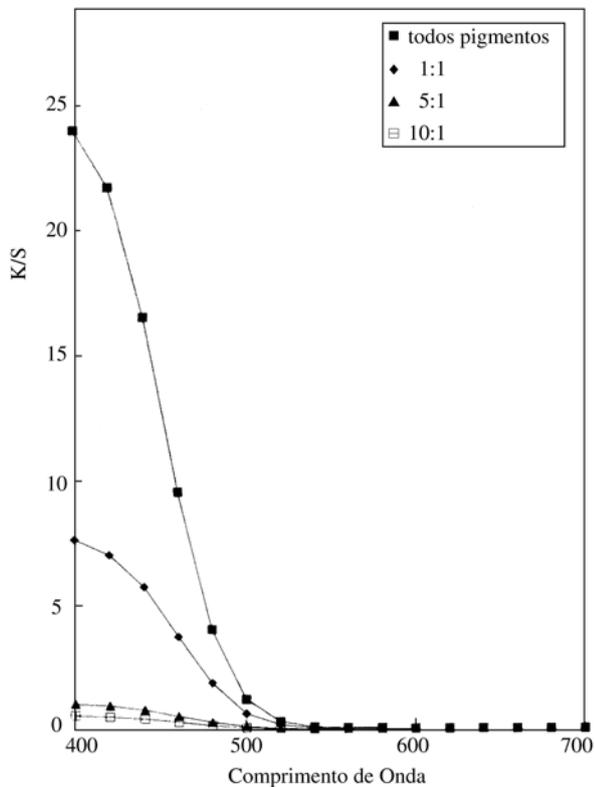


Figura 8. Cor dos esmaltes que contêm 10% de pigmento amarelo de zircônio-praseodímio e opacificante em várias razões.

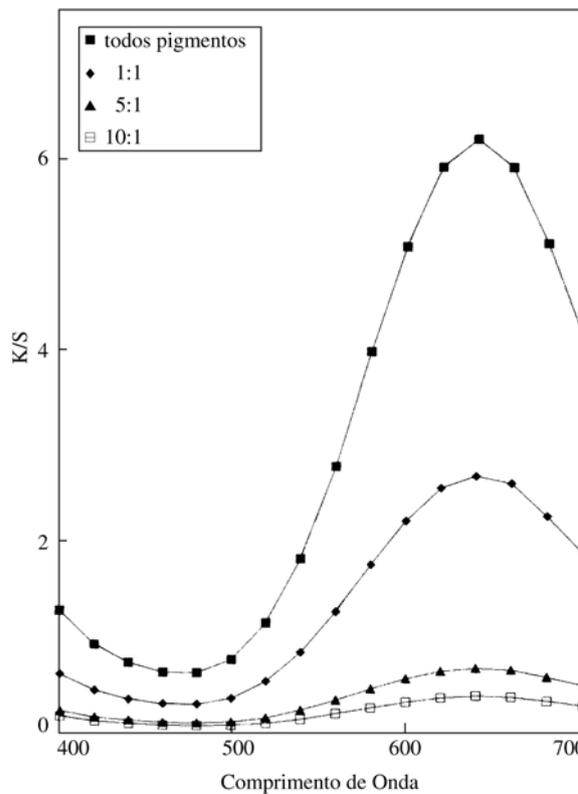


Figura 9. Cor dos esmaltes que contêm 10% de pigmento azul de zircônio-vanádio e opacificante em várias razões.

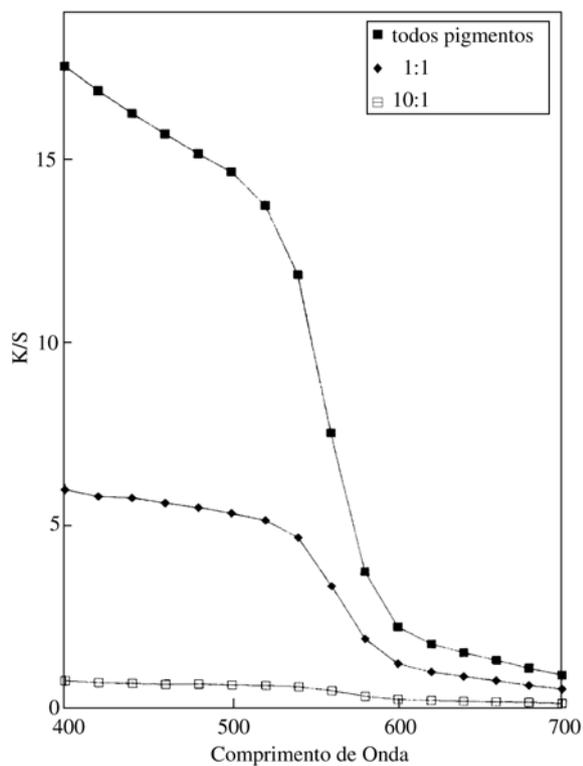


Figura 10. Cor dos esmaltes que contêm 5% de pigmento rosa de zircônio-ferro e opacificante em várias razões.

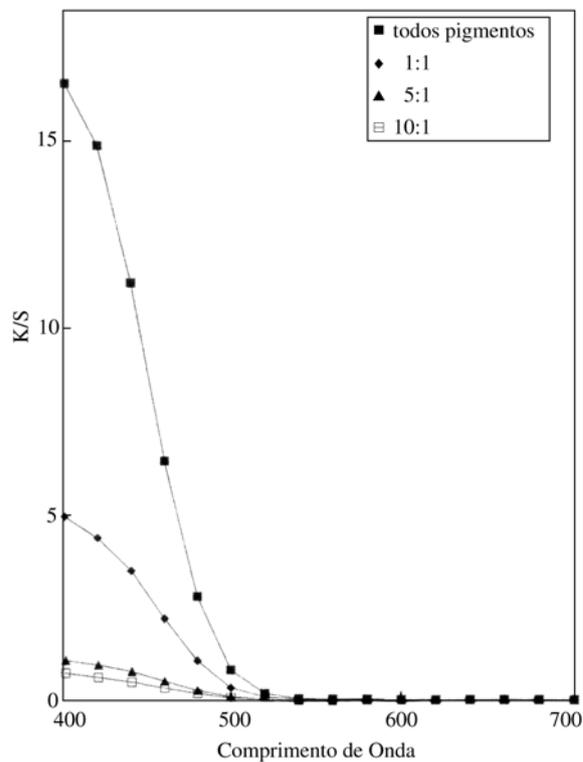


Figura 11. Cor dos esmaltes que contêm 5% de pigmento amarelo de zircônio-praseodímio e opacificante em várias razões.

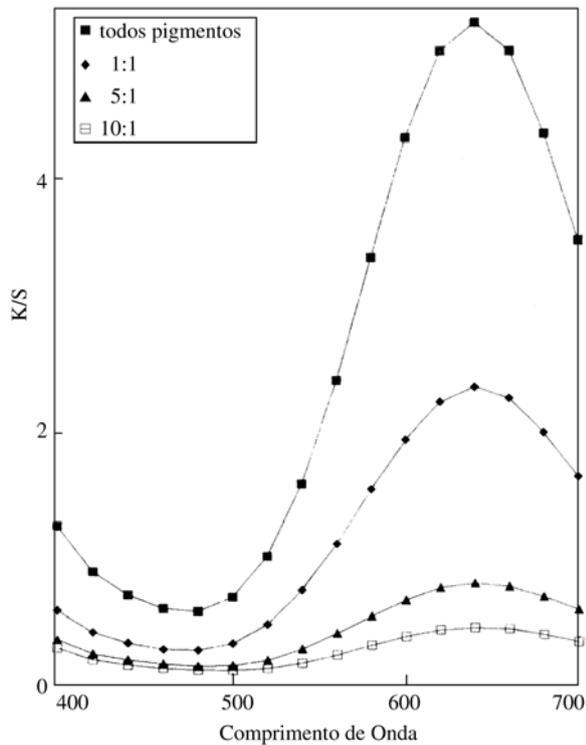


Figura 12. Cor dos esmaltes que contêm 5% de pigmento azul de zircônio-vanádio e opacificante em várias razões.

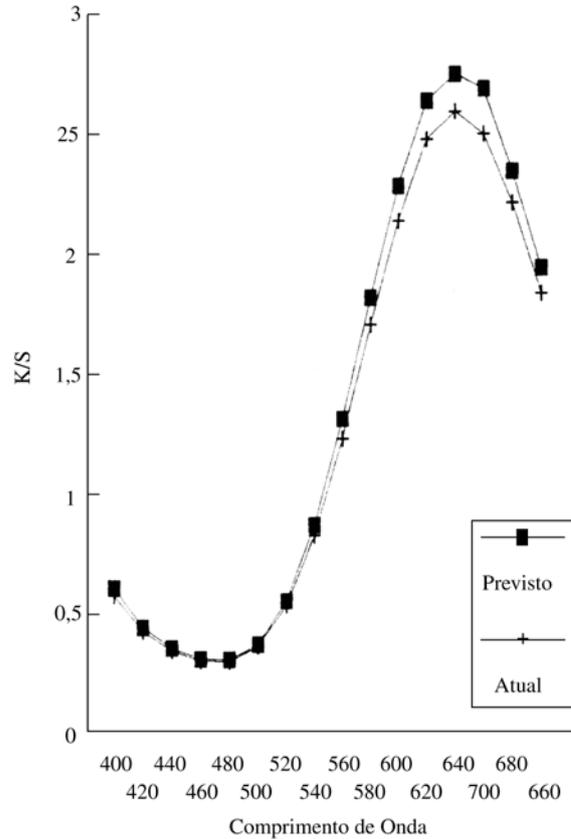


Figura 14. Comparação das cores prevista e medida para esmaltes com 12% de pigmento azul diluído de um para um em opacificante.

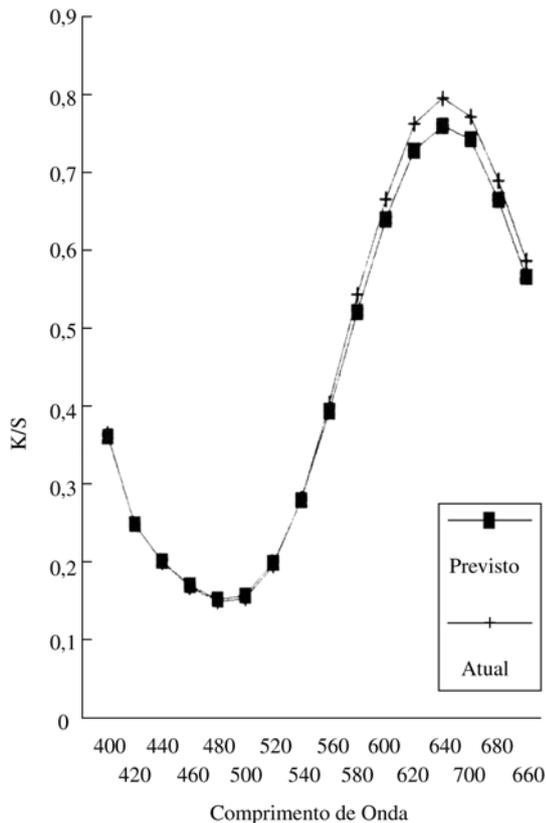


Figura 13. Comparação das cores prevista e medida para esmaltes com 5% de pigmento azul diluído de cinco para um em opacificante.

valor a 1,45% de solubilidade chega-se a uma solubilidade total de zircônia de 2,79% em peso, o que está de acordo com os valores encontrados na literatura para a maioria dos esmaltes^{6,7}.

Depois de determinados esses valores, a Equação 3 pode ser usada para obter S_p para cada pigmento, e em seguida, através da Equação 4, os valores máximos para cada concentração do pigmento. Com essa informação, as Equações 1 e 2 podem ser usadas para gerar o perfil K/S para qualquer concentração de pigmento/opacificante. A Figura 13 compara um espectro medido com um espectro calculado, para um esmalte com 5% do pigmento azul diluído de cinco para um. A Figura 14 faz a mesma comparação para um esmalte com 12% do pigmento azul diluído de um para um; e a Figura 15 faz a mesma comparação para um esmalte com 18% do pigmento amarelo diluído de um para um. Comparações similares podem ser feitas com todos os dados.

Para terminar, gostaríamos de ilustrar um importante resultado prático obtido neste trabalho. A Figura 16 mostra uma comparação de diluições de um para um, a 10 e 15% de concentração total. A cor é essencialmente a mesma. A Fi-

gura 17 mostra uma comparação de diluições de um para um, a 10% e 15% de concentração total. Note-se que a cor é mais forte no esmalte com apenas 10% de concentração total.

Essas duas figuras mostram que uma prática muito comum em nossas indústrias resulta em um grande desperdício de pigmentos. É bastante comum se fazer cores claras adicionando pigmentos a um esmalte branco contendo cerca de 15% de opacificante. Esta prática resulta em grandes desperdícios. Ao se fazer um esmalte colorido, mesmo um tão claro como um branco-sujo, a concentração do opacificante deve ser substancialmente reduzida para algo em torno de 10% em peso ou até menos.

Dito de outra maneira, ao se fazerem cores claras através da adição de pigmentos ao esmalte que é normalmente usado para fazer a cor branca pura, está-se desperdiçando quantidades substanciais de pigmentos. Para usar a mesma base para o branco puro e para cores claras, deve-se fazer a base com cerca de 10% em peso de opacificante, e misturar mais opacificante para fazer o branco puro. Não se deve perder de vista o importante fato de que opacificante é somente um outro nome para pigmento branco.

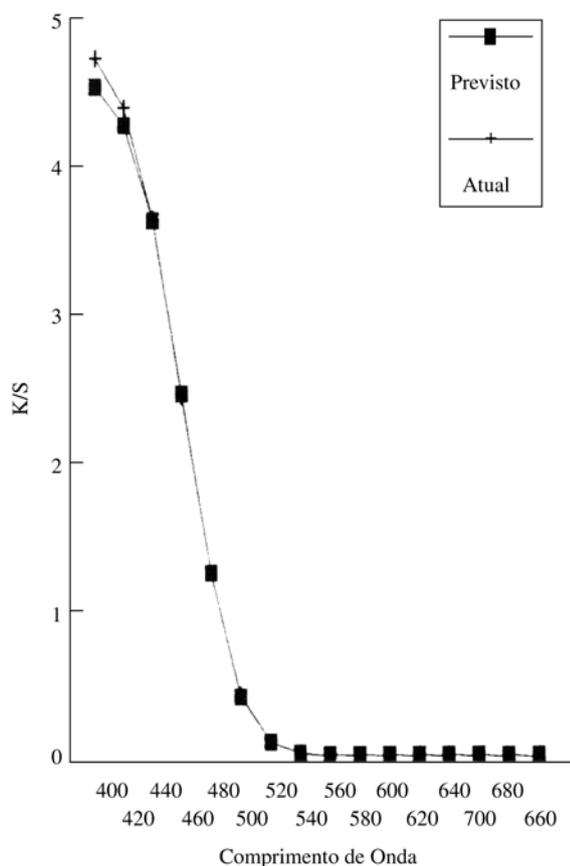


Figura 15. Comparação das cores prevista e medida para esmaltes com 18% de pigmento amarelo diluído de um para um em opacificante.

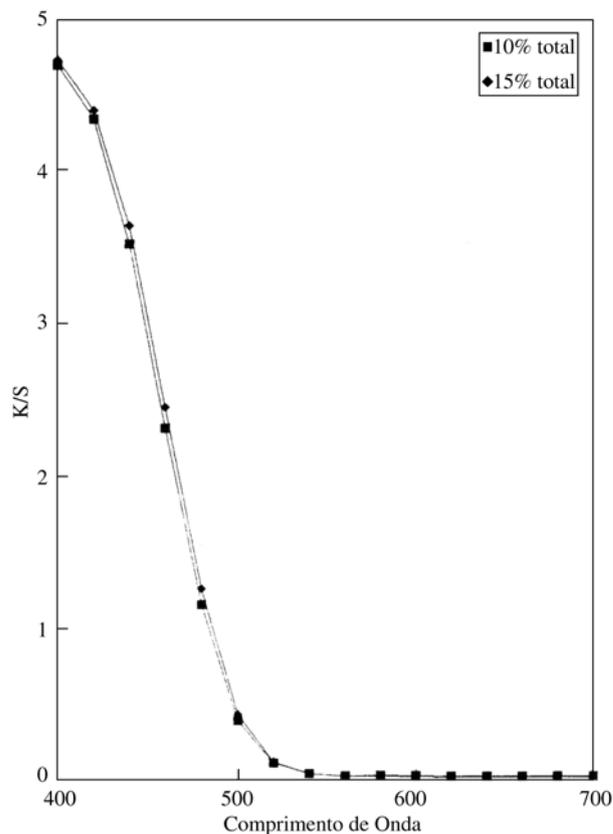


Figura 16. Comparação de um pigmento amarelo diluído de um para um em opacificante, a 10 e 15% de concentração total.

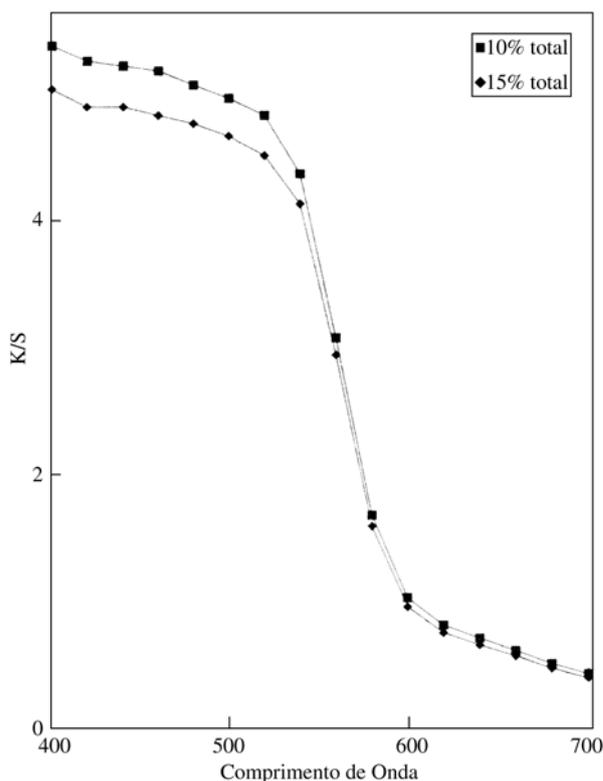


Figura 17. Comparação de um pigmento rosa diluído de um para um em opacificante, a 10 e 15% de concentração total.

Referências

1. S.H. Murdock, T.D. Wise and R.A. Eppler, Measurement and interpretation of color in glazes, **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 11, n. 3-41, p. 270-277, 1990.
2. S.H. Murdock, T.D. Wise and R.A. Eppler, Predicting the color of a ceramic glaze, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 69, n. 2, p. 228-230, 1990.
3. P. Kubelka and F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der farbenstriche, **Z. Tech. Phys.**, v. 12, p. 593-601, 1931.
4. S.H. Murdock, T.D. Wise and R.A. Eppler, Blending of pigments in ceramic glazes, **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 11, n. 3-4, p. 278-283, 1990.
5. J.L. Saunderson, Calculation of the color of pigmented plastics, **J. Opt. Soc. Am.**, v. 32, n. 12, p. 727-736, 1942.
6. Richard A. Eppler, Ceramic Colorants; in **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. A5. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Wertheim, Germany, 1986.
7. R.A. Eppler and D.R. Eppler, Formulating lead-free glazes, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 75, n. 9, p. 62-65, 1996.
8. Product literature from Cookson-Matthey Ceramics, Niagara Fall, New York.
9. Product literature from Cerdec Corporation, Washington, Pennsylvania.
10. DCMA Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments, 2nd ed. Dry Color Manufacturers' Association, Arlington, VA, 1982.
11. A. Burgyan and R.A. Eppler, Classification of Mixed-Metal-Oxide Inorganic Pigments, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 62, n. 9, p. 1001-1003, 1983.