

Predição da Cor de Esmaltes Cerâmicos Opacos Utilizando o Modelo de Kubelka-Munk

**Luciana Maccarini Schabbach^{a*}, Márcio Celso Frede^b,
Carlos Otávio Petter^b, Tiziano Manfredini^c, Federica Bondioli^c**

^aUniversidade Federal de Santa Catarina, Pós-Graduação em Ciências e Engenharia
de Materiais, Laboratório de Materiais, Labmat

^bUniversidade Federal do Rio Grande do Sul, Centro de Tecnologia

^cUniversità degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Itália, Dipartimento di
Ingegneria dei Materiale e dell' Ambiente

*e-mail: lucianamaccarini@bol.com.br

Resumo: Nas indústrias de revestimentos cerâmicos a formulação e o ajuste de cores em esmaltes ainda é predominantemente empírica. O único controle efetuado é através da medida dos parâmetros colorimétricos L, a, b do sistema CIELAB. Esse trabalho teve como objetivo aplicar a teoria de Kubelka-Munk na formulação de cores de esmaltes cerâmicos opacos obtidos pela mistura de um pigmento e opacificante. Foram preparados esmaltes com diferentes percentuais de pigmento amarelo zirconita-praseodímio e opacificante e, a partir da determinação das constantes ópticas de espalhamento e absorção da luz do esmalte e dos pigmentos foi possível prever com boa precisão (desvios < 1,0%) o espectro de reflectância (cor) dos esmaltes produzidos. Essa técnica além de possibilitar a melhor compreensão dos fenômenos envolvidos na obtenção da cor permite relacionar a cor dos esmaltes com a concentração de pigmentos adicionada, facilitando o processo de formulação de esmaltes coloridos.

Palavras-chave: cor, reflectância, predição da cor, esmaltes, Kubelka-Munk

1. Introdução

Um dos objetivos principais da aplicação de esmaltes cerâmicos é o melhoramento do aspecto estético do produto final. Nesse contexto a cor é uma característica fundamental e, por essa razão a maioria dos esmaltes cerâmicos contém pigmentos ou são coloridos.

Nos esmaltes a cor é obtida pela dispersão de um ou mais pigmentos. A formulação, bem como os ajustes das cores dos esmaltes, ainda é predominantemente empírica nas indústrias de revestimentos cerâmicos. A especificação e o controle da cor na formulação dos esmaltes são feitos usando o sistema CIELAB, ou seja, medindo os parâmetros colorimétricos L*,a*,b* por meio de um colorímetro.

Mas apesar de ser largamente usado, o sistema CIELAB apresenta algumas falhas. Na maioria dos casos os valores dos parâmetros de cor L*,a*,b* não são relacionados de maneira sistemática com as concentrações dos pigmentos no esmalte, ou seja, não há correspondência quantitativa desses valores com a concentração dos pigmentos. Isso

dificulta a utilização desses parâmetros como base para o desenvolvimento e ajuste de formulações de esmaltes coloridos¹.

Uma maneira de relacionar a cor dos esmaltes à concentração dos pigmentos usados é através da teoria de Kubelka-Munk². Esses autores desenvolveram um modelo que relaciona os coeficientes de absorção da luz, K, e espalhamento da luz, S, com a reflectância, R:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (1)$$

onde K/S corresponde à absorção causada pelo pigmento e R é a reflectância difusa medida na região do visível (400-700 nm) por meio de um espectrofotômetro. O fator (1 - R) corresponde à absorção da luz da amostra³.

Posteriormente Duncan⁴ demonstrou a aditividade das contribuições individuais dos componentes de uma mistura (M) na absorção e no espalhamento da luz:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_M = \frac{c_1 K_1 + c_2 K_2 + c_3 K_3 + \dots}{c_1 S_1 + c_2 S_2 + c_3 S_3 + \dots} \quad (2)$$

onde c_i são as concentrações dos pigmentos adicionados à formulação e K_i e S_i os respectivos coeficientes individuais de absorção e espalhamento da luz.

É a Equação 2 combinada com a Equação 1 que é largamente utilizada para prever a cor da mistura de pigmentos, pois possibilita relacionar a reflectância da amostra com as concentrações dos componentes presentes na mesma:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_M = \frac{c_1 K_1 + c_2 K_2 + c_3 K_3 + \dots}{c_1 S_1 + c_2 S_2 + c_3 S_3 + \dots} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

Quando os valores de K_i e S_i são determinados para cada comprimento de onda para os n pigmentos pode-se prever a razão K/S da mistura e, por conseqüência a reflectância (cor) produzida por essa mistura:

$$R = 1 + K/S - [(K/S)^2 + 2(K/S)]^{1/2} \quad (4)$$

A aplicação do modelo de predição da cor de Kubelka-Munk no setor cerâmico já foi estudada por Eppler^{1,3}, Blonski^{5,6}, Bondioli⁷.

Eppler em 1990 propôs o uso da teoria de Kubelka-Munk na predição da cor de esmaltes cerâmicos, sugerindo um procedimento experimental para obtenção dos coeficientes de absorção (K) e difusão (S) dos pigmentos individuais presentes no esmalte. No entanto, Eppler não menciona a contribuição do esmalte utilizado na obtenção da cor. Essa contribuição pode ser desprezível quando o esmalte é transparente, ou seja, não absorve nem difunde a luz. Já quando se usa um esmalte opaco, a contribuição do esmalte na difusão da luz da mistura pode ser considerável, pois nesses esmaltes há a presença de cristais difusores da luz. Desta forma é razoável considerar o esmalte um componente da mistura e, foi esse o procedimento adotado nesse trabalho. Assim o modelo de Kubelka-Munk para a mistura torna-se:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_M = \frac{c_e K_e + c_1 K_1 + c_2 K_2 + \dots}{c_e S_e + c_1 S_1 + c_2 S_2 + \dots} \quad (5)$$

onde os parâmetros c_e , K_e , S_e se referem ao esmalte opaco usado.

Medindo a reflectância do corpo de prova formado somente pelo esmalte e assumindo que o esmalte provoca uma difusão efetiva da luz ($S_e = 1$) obtém-se o coeficiente de absorção do esmalte, K_e :

$$\left(\frac{K}{S}\right)_e = \frac{K_e}{S_e} \quad (6)$$

Desta forma o modelo de Kubelka-Munk para a mistura torna-se:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_M = \frac{c_e K_e + c_{p1} K_{p1} + c_{p2} K_{p2} + \dots}{c_e + c_{p1} S_{p1} + c_{p2} S_{p2} + \dots} \quad (7)$$

2. Materias e Métodos

Para a preparação dos esmaltes coloridos foram usados: pigmento amarelo zirconita-praseodímio, e opacificante silicato de zircônio micronizado ($d_{50} = 1,08 \mu\text{m}$). A frita utilizada para obtenção dos esmaltes foi uma frita branca de monoqueima com óxido de zircônio. Os esmaltes coloridos foram obtidos através da moagem a úmido de 92% da frita, 8% de caulim e 50% de água e percentuais diversos do pigmentos e opacificante, como mostra a Tabela 1. A quantidade total (pigmento + opacificante) permaneceu constante: 5% da carga de moagem. Durante a queima do esmalte a frita apresenta o fenômeno de cristalização de silicato de zircônio, como mostra a Figura 1. Foram preparados corpos de prova cilíndricos de 25 mm de diâmetro e 6 mm de altura, constituídos somente de esmaltes e obtidos por prensagem. Para a obtenção dos mesmos os esmaltes foram secos em estufa a 100 °C, e na forma de pós, posteriormente homogeneizados. A prensagem foi realizada numa prensa de laboratório a 120 bar com adição de 6% de água. Os corpos de prova cilíndricos foram, então, submetidos a queima num forno a rolo semi-industrial (Solar Impianti) a temperatura máxima de queima de 1175 °C ± 10 °C num ciclo de queima de 35 minutos.

Após a queima a cor dos esmaltes foi determinada utilizando um espectrofotômetro Datacolor – Spectraflash 600 segundo a norma ASTM E 308-85. Esta norma prevê para a determinação da cor em cerâmica uma geometria óptica d/8,

Tabela 1. Concentração do pigmento e opacificante nos esmaltes avaliados.

	Amarelo zirconita-Pr (%)	ZrSiO ₄ (%)
Esmalte + opacificante	-	5,0
Esmaltes amarelos	5,0	-
	2,5	2,5
	1,0*	4,0
	0,5*	4,5

*Formulações utilizadas para avaliar a predição do modelo de K-M.

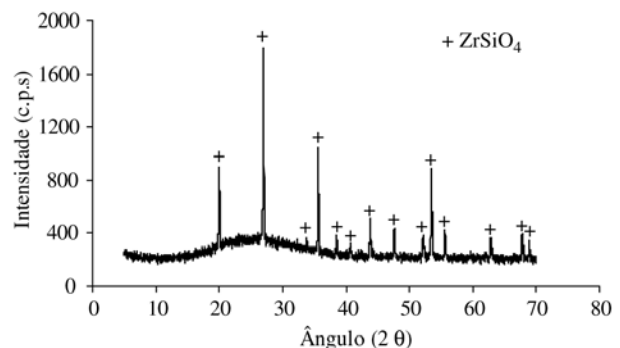


Figura 1. Difratograma do esmalte base após a queima.

iluminante D65 e ângulo 10°. As medidas foram ainda realizadas com a componente especular excluída. A razão K/S foi calculada a partir da Equação 1 com os dados de reflectância espectral fornecidos pelo espectrofotômetro.

Como a quantidade total de pigmento e opacificante adicionados aos esmaltes foi sempre de 5%, a quantidade de esmalte na mistura corresponde a 95%, e o modelo de Kubelka-Munk torna-se:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_M = \frac{0,95K_e + c_p K_p + c_o K_o + \dots}{0,95 + c_p S_p + c_o S_o + \dots} \quad (8)$$

onde os subscritos *e*, *p*, e *o* referem-se ao esmalte, pigmento e opacificante respectivamente.

Os coeficientes de absorção e difusão da luz (*K* e *S*) da Equação 8 foram determinados através da medida da reflectância de três esmaltes: esmalte base como tal; esmalte com 5% de pigmento; esmalte com 5% de opacificante. No caso do esmalte com 5% de pigmento:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{EP} = \frac{0,95K_e + 0,05K_p}{0,95 + 0,05S_p} \quad (9)$$

E para o esmalte com 5% de opacificante:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{EO} = \frac{0,95K_e + 0,05K_o}{0,95 + 0,05S_o} \quad (10)$$

onde os subscritos *EP* e *EO* referem-se à mistura esmalte pigmento e esmalte opacificante, respectivamente. Da medida da reflectância do esmalte base obtém-se *K_e*, pois *S_e* = 1.

Na mistura, o esmalte possui cristais de zirconita, assim como os pigmentos e opacificante adicionados são constituídos da mesma estrutura cristalina, zirconita. Portanto, é razoável assumir que o espalhamento da luz provocado por ambos na mistura é o mesmo, pois a difusão da luz é uma propriedade intrínseca da fase zirconita. Desta forma, pode-se considerar que os coeficientes de espalhamento do esmalte, opacificante e pigmentos são iguais: *S_e* = *S_p* = *S_o* = 1. E, portanto, da medida da reflectância do esmalte base com 5% de pigmento se obtém o coeficiente de absorção, *K_p*:

$$K_p = \frac{\left(\frac{K}{S}\right)_{EP} - 0,95K_e}{0,05} \quad (11)$$

onde $\left(\frac{K}{S}\right)_{EP}$ é obtido da medida da reflectância do esmalte com 5% de pigmento.

Da mesma forma, do esmalte com 5% de opacificante se obtém o coeficiente de absorção do opacificante, *K_o*:

$$K_o = \frac{\left(\frac{K}{S}\right)_{EO} - 0,95K_e}{0,05} \quad (12)$$

Todos parâmetros da Equação 8 são calculados a cada comprimento de onda a partir da medida da reflectância dos três esmaltes preparados. Considerando que o espalhamento

provocado pelo opacificante, pigmentos e cristais de zirconita precipitados durante a queima é o mesmo, o modelo de Kubelka-Munk para os esmaltes avaliados, torna-se o modelo de Kubelka-Munk de “uma constante”, ou seja, é necessário determinar somente os coeficientes de absorção:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_M = c_e K_e + c_p K_p + c_o K_o \quad (13)$$

É a Equação 13 que foi usada nesse trabalho para a predição da cor dos esmaltes em função do percentual de pigmento e opacificante adicionados.

3. Resultados e Discussão

As coordenadas colorimétricas *L**, *a**, *b** do sistema CIELAB dos esmaltes também foram medidas. Os valores de + *b* (coordenada que indica a intensidade de amarelo) dos esmaltes em função do percentual de pigmento adicionado são apresentadas na Figura 2. Nota-se que não há uma relação quantitativa na variação de + *b* com a concentração do pigmento no esmalte. A dependência do valor de + *b* com a concentração do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio segue a curva de um polinômio de quarta ordem, mostrando a dificuldade em usar esses

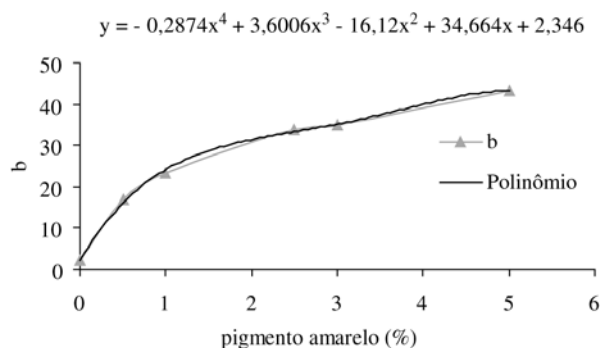


Figura 2. Parâmetro + *b* (amarelo) do sistema CIELAB em função do percentual de pigmento amarelo zirconita-praseodímio adicionado.

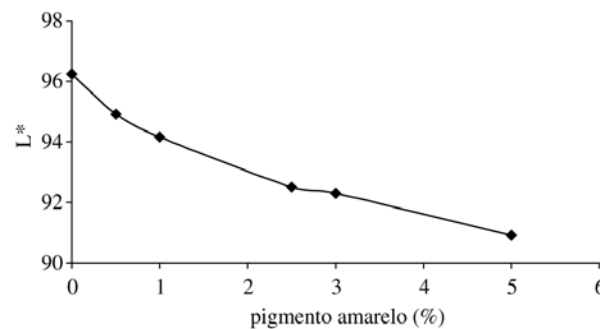


Figura 3. Luminosidade dos esmaltes amarelos em função do percentual de pigmento amarelo de zirconita-praseodímio.

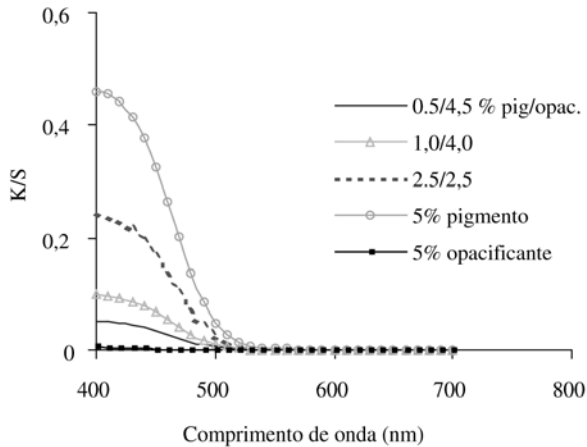


Figura 4. Função de Kubelka-Munk dos esmaltes amarelos e do esmalte com 5% de opacificante obtida a partir das análises espectrais.

parâmetros para a formulação e o ajuste das cores. A luminosidade dos esmaltes (L^*) também é afetada pelo aumento do percentual de pigmento amarelo nos esmaltes (Figura 3). Observa-se um decréscimo não linear desse parâmetro com o aumento da quantidade de pigmento. Constatou-se, portanto, que há interação dos parâmetros $+b$ e L^* do sistema CIELAB e ambos variam de maneira não linear com a adição do pigmento no esmalte, dificultando, assim a utilização desses parâmetros no ajustes e formulações das cores.

Os valores de K/S dos esmaltes amarelos, calculados a partir das reflectâncias são mostrados na Figura 4. Observa-se que a absorção significativa da luz ocorre entre 400 e 500 nm. No esmalte com 5% de opacificante a presença deste não provoca absorção significativa da luz em nenhuma faixa de comprimento de onda, por isso, a razão de K/S é muito baixa (praticamente zero). Já no caso dos esmaltes com pigmento e opacificante, à medida que o percentual de pigmento aumenta, a absorção da luz (K) provocada pelo mesmo aumenta, e, portanto, a razão K/S também. Esse aumento é linear como mostra a Figura 5, indicando que o espalhamento da luz (S) provocado pela dispersão desse pigmento no esmalte não é significativo, e, portanto, o modelo de K-M de uma constante é válido. Desta forma foi verificada a validade da hipótese de que o espalhamento provocado pelo pigmento, pelo opacificante e pelos cristais de zirconita-praseodímio presentes no esmalte base são os mesmos ($S_e = S_o = S_p$). A Figura 5 também mostra que é possível relacionar os parâmetros de K-M (e, conseqüentemente, a cor dos esmaltes) com a concentração do pigmento adicionado, mostrando a potencialidade dessa técnica como ferramenta auxiliadora para a formulação e ajuste das cores dos esmaltes. Nos esmaltes estudados essa relação é linear.

As curvas de reflectância dos esmaltes previstas pelo modelo de Kubelka-Munk adaptado são mostradas na Figura 6. Observa-se um excelente acordo entre os valores

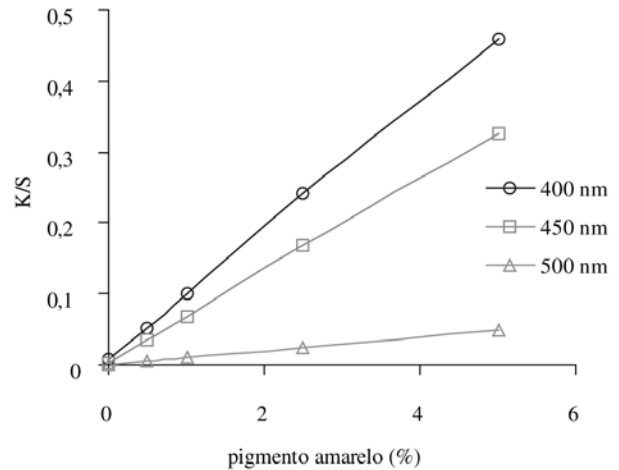


Figura 5. Curvas espectrais experimentais e obtidas a partir do modelo de K-M adaptado dos esmaltes amarelos (pigmento amarelo de zirconita-praseodímio + opacificante).

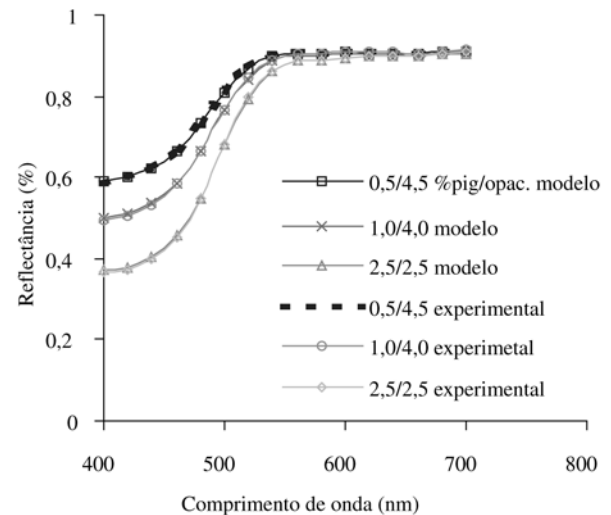


Figura 6. Curvas espectrais experimentais e obtidas a partir do modelo de K-M adaptado dos esmaltes amarelos (pigmento amarelo de zirconita-praseodímio + opacificante).

previstos pelo modelo e os valores experimentais. Os desvios são inferiores a 1,0%.

Portanto, a partir dos dados de reflectância dos esmaltes e da aplicação do modelo de Kubelka-Munk foi possível prever com boa precisão a cor dos esmaltes e avaliar como esta varia em função do teor de pigmento adicionado. Além disso, este procedimento facilita a formulação da cor desejada, pois são poucos os experimentos necessários para determinação das constantes ópticas do modelo.

Absorção de K-M em função da concentração de pigmento amarelo de zirconita-praseodímio no esmalte.

4. Conclusões

Os resultados fornecidos pela medida dos parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) do sistema CIELAB mostraram que, embora estes parâmetros sejam usados industrialmente no

controle e formulação da cor, há grande dificuldade de avaliar e interpretar a variação destes com a quantidade de pigmento adicionada nos esmaltes. Já o modelo de Kubelka-Munk possibilita fazer com facilidade a predição da cor dos esmaltes em função do percentual de pigmentos adicionados.

O uso da espectrofotometria, juntamente com o modelo de Kubelka-Munk pode agilizar as formulações e ajustes de cores de esmaltes cerâmicos e, quando usados adequadamente podem facilitar a obtenção da cor desejada e proporcionar economias significativas ao setor.

Referências

1. Eppler, R. A.; Murdock, S. H.; Wise, T. D. **Ceramic Bulletin**, v. 69, n. 2, 1190. 228 p.
2. Kubelka, P.; Munk, F.; **Z. Tech. Phys.**, v. 12, 1931. 593 p.
3. Eppler, D. R.; Eppler, R. A. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 17, n. 1, 1996. 77 p.
4. Duncan, D. R.; **J. Oil Colour Chem. Assoc.**, v. 45, 1962. 300 p.
5. Blonski, R. P. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 14, n. 1-2, 1993. 176 p.
6. Blonski, R. P.; **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 15, n. 1, 1994. 249 p.
7. Bondioli, F.; Ferrari, A. M.; Leonelli, C.; Manfredini, T. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 5, 1998. 723 p.
8. Schabbach, L. M. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, 2004.