

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M**

ANÁLISE DE OCORRÊNCIA DE METAMERISMO EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Alfredo Maccari Neto

Engenheiro Químico

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

ANÁLISE DE OCORRÊNCIA DE METAMERISMO EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Alfredo Maccari Neto

Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2009

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Profa. Dra. Juliane Vicenzi

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho à minha família: a minha esposa Thessa Sigieski, pelo amor, pelo incentivo e pela compreensão, e em especial a minha mãe, Dalva que, tenho certeza, torce pelo meu sucesso.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, pela oportunidade de enriquecer meus conhecimentos. Ao corpo docente do mesmo, que despertou em mim um desejo ainda maior de pesquisar.

A Ramon Pereira, por ter acompanhado as atividades realizadas, contribuindo para conclusão das mesmas.

Aos colaboradores do departamento técnico da Eliane II, em especial a André Ferro.

Ao Orientador Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann que muito rigidamente fez-nos compreender que nada nesta vida é fácil, e que só se pode alcançar os objetivos com esforços.

A meus pais Dalva e Dorival, que me auxiliaram neste caminho árduo, norteando o caminho do conhecimento e pesquisa.

... e principalmente a Deus.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	4
4. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	5
4.1 CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO E SEU PROCESSAMENTO....	5
4.2 ESMALTES CERÂMICOS.....	7
4.2.1 <i>Técnicas para aplicação de esmaltes</i>	8
4.2.1.1 Véu Campana.....	8
4.2.1.2 Cabine de disco.....	9
4.2.1.3 Cabine de sfumatura.....	10
4.2.2 <i>Matérias-primas para esmaltes</i>	11
4.2.2.1. Matérias-primas reguladoras da fundência.....	11
4.2.2.2. Matérias-primas opacificantes.....	11
4.2.2.3. Matérias-primas matificantes.....	12
4.2.2.4. Matérias-primas reguladoras das características reológicas da suspensão.....	13
4.2.2.5 Outras funções.....	14
4.2.3. <i>Corantes, tintas e pigmentos</i>	14
4.2.4. <i>Pigmentos cerâmicos</i>	15
4.3. PROPRIEDADES DOS ESMALTES.....	16
4.3.1. <i>Opacidade</i>	16
4.3.2. <i>Brilho</i>	16
4.3.3. <i>Tenacidade e resistência à abrasão</i>	17
4.3.4. <i>Resistência ao ataque químico</i>	17
4.4. TIPOS DE ESMALTES.....	17
4.4.1. <i>Vidrados transparentes</i>	17
4.4.2. <i>Vidrados mate</i>	17
4.4.3. <i>Vidrados brancos</i>	18
4.4.4. <i>Vidrados de alta resistência à abrasão</i>	18

4.5 INTERAÇÃO LUZ-MATÉRIA.....	18
4.5.1 <i>Cor</i>	18
4.5.1.1 <i>Reflectância Espectral das Cores</i>	19
4.5.1.2 Parâmetros Colorimétricos.....	20
4.5.1.3 Fisiologia da Cor.....	21
4.5.1.4. Elementos da Cor.....	23
4.5.2. <i>Luz</i>	24
4.5.3.1 Objeto.....	25
4.5.3.2 Observador.....	25
4.6. ESPECTROFOTOMETRIA.....	26
4.6.1 <i>Expressão numérica da cor</i>	28
4.6.1.1 Espaço de cor uniforme.- Espaço de cor L*a*b*.....	28
4.6.2 <i>Equipamentos de Medida de Cor</i>	29
4.6.2.1 Colorímetros.....	30
4.6.2.2 Espectrofotômetros.....	30
4.7 METAMERISMO.....	31
4.7.1 <i>Características do Metamerismo</i>	32
4.7.2 <i>Reduzindo o Efeito de Metamerismo</i>	34
4.7.3 <i>Avaliação Instrumental do Metamerismo</i>	35
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
5.1 MAPEAMENTO E ANÁLISE DAS REFERÊNCIAS	37
5.2 AVALIAÇÃO DO METAMERISMO.....	37
5.2.1 <i>Variação na camada de esmalte</i>	38
5.2.2 <i>Variação na formulação do material opacificante, brilhante e suspensivo</i>	39
5.2.3 <i>Análise da influência dos corantes</i>	39
5.2.4 <i>Variação de temperatura da peça</i>	41
5.3 QUEIMA.....	41
5.4 ANÁLISE DO METAMERISMO.....	41
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
6.1 ANÁLISE DAS REFERÊNCIAS.....	43
6.2 ESTUDO DO METAMERISMO.....	44
6.2.1 <i>Análise do metamerismo no suporte, engobe e esmalte</i>	44
6.2.2 <i>Variação na camada de esmalte</i>	49
6.2.3 <i>Variação no percentual de material opacificante, brilhante e suspensivo</i>	50
6.2.3.1 Material opacificante (zirconita).....	50
6.2.3.2 Material brilhante (quartzo).....	51
6.2.3.3 Material suspensivo (caulim).....	52
6.2.4 <i>Análise da influência dos corantes</i>	53

6.2.5 <i>Análise da influência da mistura entre corantes</i>	59
6.2.6 <i>Varição da temperatura da peça</i>	62
7. CONCLUSÕES	64
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE FABRICAÇÃO DE UM REVESTIMENTO CERÂMICO.....	1
FIGURA 4.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS VIA ÚMIDA.	6
FIGURA 4.2 FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ESMALTES.....	8
FIGURA 4.3. TÉCNICA DE ESMALTAÇÃO POR VÉU CAMPANA.....	9
FIGURA 4.4. TÉCNICA DE ESMALTAÇÃO POR CABINE DE DISCO.....	10
FIGURA 4.5 TÉCNICA DE ESMALTAÇÃO POR SFUMATURA.....	10
FIGURA 4.6 ESQUEMA DO FENÔMENO DE OPACIFICAÇÃO EM VIDRADOS CERÂMICOS. FONTE: MODESTO (2000).....	12
FIGURA 4.7 REFLECTÂNCIA ESPECTRAL DE DIFERENTES CORES . FONTE: PETTER (2000).....	20
O GRÁFICO DE REFLECTÂNCIA ESPECTRAL MOSTRA O PERCENTUAL DE LUZ REFLETIDA (REFLECTÂNCIA) EM CADA COMPRIMENTO DE ONDA OU EM CADA FAIXA DE COMPRIMENTO DE ONDA NA REGIÃO DA LUZ VISÍVEL. PARA UM OBJETO VERMELHO, POR EXEMPLO, O PERCENTUAL SIGNIFICATIVO DE REFLECTÂNCIA, ENCONTRA-SE NA FAIXA DE 600-700 NM.....	20
FIGURA 4.8. SEÇÃO HORIZONTAL DO OLHO HUMANO (A); ESTRUTURA DA RETINA (B). ADAPTADO DE PETTER (2000).....	22
FIGURA 4.9 PERCEPÇÃO DAS CORES. FONTE: PETTER (2000).....	24
FIGURA 4.10 DISTRIBUIÇÃO ESPECTRAL DOS ILUMINANTES PADRÃO CIE. FONTE: PETTER (2000).....	28
FIGURA 4.11 ESPAÇO DE COR L* A* B*. FONTE: DATACOLOR (2000B).....	29
FIGURA 4.12.ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DE UM CALORÍMETRO. FONTE: ADAPTADO DE PETTER (2000).....	30
FIGURA 4.13 ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO. FONTE: PETTER (2000).....	31
FIGURA 4.14 CURVAS DE REFLECTÂNCIA DE DOIS OBJETOS (AMOSTRAS A E B) METAMÉRICOS. FONTE: PETTER (2000).....	33
FIGURA 4.15 METAMERISMO DE ILUMINANTES E DE OBSERVADOR. FONTE: DATACOLOR, 2009.....	34

FIGURA 5.1: ADAPTAÇÃO DA PEÇA DE REVESTIMENTO CERÂMICO PARA INVESTIGAR A INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS PROCESSUAIS NA OCORRÊNCIA DO FENÔMENO DO METAMERISMO.....	38
.....	43
FIGURA 6.1: ANÁLISE DO METAMERISMO DO ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	43
FIGURA 6.2: ANÁLISE DO METAMERISMO DO ESMALTE MATE DE PORCELANATO..	43
FIGURA 6.3: ANÁLISE DO METAMERISMO DO SUPORTE DA PEÇA ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	44
FIGURA 6.4: ANÁLISE DO METAMERISMO DO SUPORTE DA PEÇA MATE DE PORCELANATO ESMALTADO.....	45
FIGURA 6.5: SUPORTE DA PEÇA BRANCO-BRILHANTE MONOPOROSA.....	46
FIGURA 6.6: SUPORTE DA PEÇA MATE DE PORCELANATO ESMALTADO.....	46
FIGURA 6.7: ANÁLISE DO METAMERISMO DO ENGOBE DA PEÇA ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	47
FIGURA 6.8: ANÁLISE DO METAMERISMO DO ENGOBE DA PEÇA MATE PORCELANATO ESMALTADO.....	48
FIGURA 6.9: ANÁLISE DO METAMERISMO DO ESMALTE DA PEÇA ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	48
.....	49
FIGURA 6.10: ANÁLISE DO METAMERISMO DO ESMALTE DA PEÇA MATE PORCELANATO ESMALTADO.....	49
FIGURA 6.11. COMPARAÇÃO EM CORANTE MAXI 3 E MAXI 7 PARA AS PEÇAS MONOPOROSA E PORCELANATO.....	54
FIGURA 6.12: CURVA ESPECTRAL PARA O MAXI 3 EM ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	55
FIGURA 6.13. CURVA ESPECTRAL PARA O MAXI 3 EM ESMALTE MATE DE PORCELANATO.....	56
.....	56
FIGURA 6.14: CURVA ESPECTRAL PARA O MAXI 7 EM ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	56
FIGURA 6.15. CURVA ESPECTRAL PARA O MAXI 7 EM ESMALTE MATE DE PORCELANATO.....	56

FIGURA 6.16. COMPARAÇÃO EM CORANTE MAXI 1 E MAXI 6 PARA AS PEÇAS MONOPOROSAS E MAXI 11 E MAXI 6 PARA PEÇAS DE PORCELANATO.....	57
FIGURA 6.17: CURVA ESPECTRAL PARA O MAXI 6 EM ESMALTE MATE DE PORCELANATO.....	58
FIGURA 6.18: CURVA ESPECTRAL PARA O MAXI 11 EM ESMALTE MATE DE PORCELANATO.....	58
FIGURA 6.19: CURVA ESPECTRAL PARA O MAXI 1 EM ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	59
FIGURA 6.20: CURVA ESPECTRAL PARA O MAXI 6 EM ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	59
FIGURA 6.21. COMPARAÇÃO EM MISTURAS DE CORANTES APLICADOS EM PEÇAS MONOPOROSAS.....	61
FIGURA 6.22. COMPARAÇÃO EM MISTURAS DE CORANTES APLICADOS EM PEÇAS DE PORCELANATO.....	62

LISTA DE TABELAS

O PRESENTE TRABALHO TEVE COMO OBJETIVO REALIZAR UM ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS NA OCORRÊNCIA DO FENÔMENO DE METAMERISMO, TENDO COMO OBJETO DE ESTUDO UMA PEÇA MONOPOROSA DE ESMALTE BRANCO-BRILHANTE, E UM PORCELANATO MATE. PARA TANTO, AVALIOU-SE O EFEITO DA VARIAÇÃO DE ILUMINANTE, CORRELACIONADO COM AS SEGUINTE CARACTERÍSTICAS DOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS INVESTIGADOS: I) TIPOLOGIA DE ESMALTE; II) BASE, ENGOBE ESMALTES; III) VARIAÇÃO DE CAMADA; IV) UTILIZAÇÃO DE QUARTZO, CAULIM E ZIRCONITA; V) VARIAÇÃO DE CORANTES.XV

OS RESULTADOS MOSTRARAM QUE ESMALTES, COMO O BRANCO-BRILHANTE, SE DESTACAM NO APARECIMENTO DA CARACTERÍSTICA METAMÉRICA, TANTO MAIS QUANTO MAIS ESPESSA A CAMADA. JÁ, QUANDO SE AUMENTA A CAMADA DO MATE, ESTE FENÔMENO AMENIZA. A ZIRCONITA, POR SER UM OPACIFICANTE, AMENIZA A REFLEXÃO DA LUZ, GERANDO UMA DIMINUIÇÃO DO METAMERISMO. O QUARTZO PROMOVE O METAMERISMO, JÁ QUE INFLUENCIA NO APARECIMENTO DO BRILHO.XV

A FIGURA 1.1 APRESENTA UM FLUXOGRAMA TÍPICO PARA A FABRICAÇÃO DE UM REVESTIMENTO CERÂMICO TRADICIONAL. A ETAPA DE ESMALTAÇÃO ASSUME IMPORTÂNCIA FUNDAMENTAL NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO, POIS É NESSA ETAPA QUE É AGREGADA A COBERTURA DA BASE CERÂMICA DO REVESTIMENTO. CADA VEZ MAIS, É NO ESMALTE QUE ESTÃO DEFINIDAS AS CARACTERÍSTICAS MERCADOLÓGICAS DO PRODUTO CERÂMICO, SEJAM DE CARÁTER TECNOLÓGICO, COMO RESISTÊNCIA AO DESGASTE E AO MANCHAMENTO, OU ESTÉTICAS, COMO COR, BRILHO E DESIGN.....1

.....1

OS ESMALTES CERÂMICOS SÃO UMA MISTURA DE VÁRIAS MATÉRIAS-PRIMAS, TENDO COMO CONSTITUINTES PRINCIPAIS, FRITAS, CAULIM E ÁGUA. ESSES COMPONENTES AO SEREM MISTURADOS E MOÍDOS FORMAM UMA SUSPENSÃO AQUOSA QUE É APLICADA NA SUPERFÍCIE DO SUPORTE CERÂMICO, FORMANDO O VIDRADO APÓS A QUEIMA, O QUAL É RESPONSÁVEL PELO ASPECTO VÍTREO DOS REVESTIMENTOS. AS MATÉRIAS-PRIMAS COMPLEMENTARES AOS CONSTITUINTES PRINCIPAIS PODEM TER DIFERENTES FUNÇÕES, COMO REGULADORES DE FUNDÊNCIA, OPACIFICANTES, MATEZANTES, REGULADORAS DAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS E CORANTES.....2

O OBJETIVO DESTA TRABALHO FOI INVESTIGAR A INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DO PROCESSO PRODUTIVO DE REVESTIMENTOS SOBRE O FENÔMENO METAMÉRICO EM UM ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA, E UM MATE DE PORCELANATO. PARA TANTO, AVALIOU-SE O EFEITO DA VARIAÇÃO DE ILUMINANTE, CORRELACIONADO COM AS SEGUINTE CARACTERÍSTICAS REFERENTES AO ESMALTE UTILIZADO NOS

REVESTIMENTOS CERÂMICOS INVESTIGADOS: I) TIPOLOGIA DE ESMALTE; II) BASE, ENGOBE ESMALTES; III) VARIAÇÃO DE CAMADA; IV) UTILIZAÇÃO DE QUARTZO, CAULIM E ZIRCONITA; V) VARIAÇÃO DE CORANTES.	3
--	----------

TABELA 4.1. COMPRIMENTOS DE ONDA DO ESPECTRO DA LUZ VISÍVEL. FONTE: PETER (2000).....	19
 λ(NM).....	19
 COR ESPECTRAL.....	19
 400-430.....	19
 VIOLETA.....	19
 430-500.....	19
 AZUL.....	19
 500-570.....	19
 VERDE.....	19
 570-590.....	19
 AMARELO.....	19
 590-610.....	20
 LARANJA.....	20
 610-700.....	20
 VERMELHO.....	20
TABELA 5.1: MAPEAMENTO DAS REFERÊNCIAS MONOCORES ELIANE LL.....	37
TABELA 5.2: VARIAÇÕES NA CAMADA DO ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	38
TABELA 5.3: VARIAÇÕES NA CAMADA DO ESMALTE MATE DE PORCELANATO.....	39
TABELA 5.4: MISTURAS ENTRE CORANTES.....	40
TABELA 5.5: COORDENADAS COLORIMÉTRICAS PARA O ILUMINANTE D65/10°.....	41
TABELA 5.6: COORDENADAS COLORIMÉTRICAS PARA O ILUMINANTE F11/10°.....	42
TABELA 5.7: COORDENADAS COLORIMÉTRICAS PARA O ILUMINANTE A/10°.....	42
TABELA 5.8: DIFERENÇA E MÉDIA DOS VALORES DE ΔE.....	42
TABELA 6.1: COORDENADAS COLORIMÉTRICAS PARA O SUPORTE DE MONOPOROSA.....	45

TABELA 6.2: COORDENADAS COLORIMÉTRICAS PARA O SUPORTE DE PORCELANATO.....	45
TABELA 6.3: VALORES METAMÉRICOS PARA A VARIAÇÃO DE CAMADA REALIZADA NA PEÇA ESMALTADA BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	50
TABELA 6.4: VALORES METAMÉRICOS PARA A VARIAÇÃO DE CAMADA REALIZADA NA PEÇA MATE PORCELANATO ESMALTADO.....	50
TABELA 6.5: APLICAÇÃO DE ZIRCONITA EM PEÇA ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	51
TABELA 6.6: APLICAÇÃO DO ZIRCONITA EM PEÇA MATE PORCELANATO ESMALTADO.....	51
TABELA 6.7: APLICAÇÃO DE QUARTZO EM PEÇA ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	52
TABELA 6.8: APLICAÇÃO DE QUARTZO EM PEÇA MATE PORCELANATO ESMALTADO.....	52
TABELA 6.9: APLICAÇÃO DE CAULIM EM PEÇA ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	52
TABELA 6.10: APLICAÇÃO DE CAULIM EM PEÇA MATE PORCELANATO ESMALTADO.....	53
TABELA 6.11: APLICAÇÃO DE CORANTES EM ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	54
TABELA 6.12: APLICAÇÃO DE CORANTES EM ESMALTE MATE DE PORCELANATO.....	55
TABELA 6.13: MÉDIA DA AMPLITUDE DO ΔE DAS MISTURAS ENTRE CORANTES EM ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA.....	60
TABELA 6.14: MÉDIA DA AMPLITUDE DO ΔE DAS MISTURAS ENTRE CORANTES EM ESMALTE MATE DE PORCELANATO.....	60
TABELA 6.15: ANÁLISE DO METAMERISMO DO ESMALTE BRANCO-BRILHANTE DE MONOPOROSA COM VARIAÇÕES NA TEMPERATURA DA PEÇA.....	63
TABELA 6.16: ANÁLISE METAMÉRICA DO ESMALTE MATE COM VARIAÇÕES NA TEMPERATURA DA PEÇA DE PORCELANATO.....	63

RESUMO

Um dos problemas técnicos que ocorrem nos revestimentos cerâmicos é a possibilidade de duas peças serem da mesma cor sob a luz do dia, mas de cores diferentes sob outra iluminação. Tal fenômeno é chamado metamerismo.

O presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo sobre a influência de variáveis do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos na ocorrência do fenômeno de metamerismo, tendo como objeto de estudo uma peça monoporosa de esmalte branco-brilhante, e um porcelanato mate. Para tanto, avaliou-se o efeito da variação de iluminante, correlacionado com as seguintes características dos revestimentos cerâmicos investigados: i) tipologia de esmalte; ii) base, engobe esmaltes; iii) variação de camada; iv) utilização de quartzo, caulim e zirconita; v) variação de corantes.

Os resultados mostraram que esmaltes, como o branco-brilhante, se destacam no aparecimento da característica metamérica, tanto mais quanto mais espessa a camada. Já, quando se aumenta a camada do mate, este fenômeno ameniza. A zirconita, por ser um opacificante, ameniza a reflexão da luz, gerando uma diminuição do metamerismo. O quartzo promove o metamerismo, já que influencia no aparecimento do brilho.

Quanto aos corantes, pigmentos que amenizam o reflexo da luz, como o preto e cinza, possuem um valor metamérico baixo, já pigmentos que tendem ao reflexo maior da luz, promovem o metamerismo. Com base nisso, o suporte do porcelanato esmaltado que se apresenta em uma base cinza, possui um valor metamérico menor que a base da monoporosa, que possui uma cor bege.

Ficou evidenciada a influência das curvas espectrais e do reflexo no aparecimento do metamerismo, podendo ser um ponto crucial para que empresas trabalhem em cima deste problema, a fim de ser um diferencial para seus clientes no mercado competitivo como o de hoje.

Palavras-chave: Esmalte, metamerismo, iluminante.

ABSTRACT

One of several problems that occur in ceramic tiles, is the possibility that two objects are the same color in the light of day, but of different colors in a different light. This phenomenon, in which two colors are similar under a light source but different under another, is called metamerism.

Seeking a study on this phenomenon was analyzed the influence of some variables on the metamerism in a white enamel-bright monoporosity, and a matte porcelain. Some of the variables selected for the study of the influence of the media, and enamel on engobe metamerism, the addition of opacifier material, in suspension and bright enamels in different percentages, the analysis with the addition of pure colors and mixtures of the same in glazes; variations in the enamel layer, among other factors.

Before, it was noticed that the enamel provide a high spectral curve, ie, materials that reflect the highly light, tend to influence the onset of this phenomenon. Thus, materials that influence the formation of brightness as quartz help this phenomenon to emerge since opacifying materials that have the feature to break it brightness, ie, which have lower spectral curves, decreases the appearance of this phenomenon.

In the matter of color is the same as explained above, ie, pigments that mitigate the reflection of light as the black and gray, have a low value metameric because colors tend to reflect more light, raise this value. On this basis, the support of porcelain enamel that comes in on a gray metameric has a value less than the base of monoporosity, which has a beige color.

Having knowledge of these factors, it is clear the influence of spectral curves and reflex formed by these variables in the emergence of this phenomenon and may be a crucial point for companies to work upon this problem, in order to be a differentiator for its customers in competitive market which is today.

Keywords: Matamerism, reflection of objects, curves of spectrum.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a indústria cerâmica de revestimento é um dos segmentos mais importantes e apresenta crescente melhora de desempenho tecnológico. Com mais de 120 unidades industriais que produzem azulejos, pisos e revestimentos de paredes externas, o Brasil é o maior produtor mundial após a China, Itália e Espanha. Ocupa ainda o segundo lugar após a China no consumo, com uma absorção do mercado interno de mais de 420 milhões de m² (ANFACER, 2009).

Um dos grandes atrativos dos produtos cerâmicos, sem dúvida, é a ampla possibilidade de cores e efeitos decorativos que podem ser desenvolvidos e que não sofrem deterioração com o tempo. Isto faz com que o produto, além das características funcionais, tenha a estética decorativa cada vez mais em destaque.

A Figura 1.1 apresenta um fluxograma típico para a fabricação de um revestimento cerâmico tradicional. A etapa de esmaltação assume importância fundamental no processo de fabricação, pois é nessa etapa que é agregada a cobertura da base cerâmica do revestimento. Cada vez mais, é no esmalte que estão definidas as características mercadológicas do produto cerâmico, sejam de caráter tecnológico, como resistência ao desgaste e ao manchamento, ou estéticas, como cor, brilho e *design*.



Figura 1.1 Fluxograma das etapas de fabricação de um revestimento cerâmico.

Os esmaltes cerâmicos são uma mistura de várias matérias-primas, tendo como constituintes principais, fritas, caulim e água. Esses componentes ao serem misturados e moídos formam uma suspensão aquosa que é aplicada na superfície do suporte cerâmico, formando o vidrado após a queima, o qual é responsável pelo aspecto vítreo dos revestimentos. As matérias-primas complementares aos constituintes principais podem ter diferentes funções, como reguladores de fundência, opacificantes, matezantes, reguladoras das características reológicas e corantes.

No conceito de decoração está inserida a cor e a tonalidade. A dificuldade de manter a tonalidade dentro de intervalos de variação num longo período de tempo faz com que esta esteja sempre presente no dia a dia dos profissionais que atuam no setor de revestimentos cerâmicos. A variação de cor é um problema que não apresenta solução simples, pois são muitos os fatores que interferem nessa característica.

A avaliação da tonalidade dos revestimentos cerâmicos é feita através de um local adequado com um iluminante (fonte de luz), padronizado pela empresa, ou propriamente com a utilização de colorímetros ou espectrofotômetros. Esses equipamentos utilizam sistemas colorimétricos capazes de expressar numericamente a cor e minimizam os erros decorrentes da subjetividade da avaliação visual.

A partir daí, buscar uma relação entre o surgimento do fenômeno do metamerismo e os parâmetros do processo de fabricação para a obtenção de revestimentos cerâmicos assume uma importância significativa pela consequência na definição da qualidade final do produto. Para tanto, é necessária uma avaliação associativa da quantificação do fenômeno com características da superfície do revestimento. É nesse escopo que se insere este trabalho investigativo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi investigar a influência de variáveis do processo produtivo de revestimentos sobre o fenômeno metamérico em um esmalte branco-brilhante de monoporosa, e um mate de porcelanato. Para tanto, avaliou-se o efeito da variação de iluminante, correlacionado com as seguintes características referentes ao esmalte utilizado nos revestimentos cerâmicos investigados: i) tipologia de esmalte; ii) base, engobe esmaltes; iii) variação de camada; iv) utilização de quartzo, caulim e zirconita; v) variação de corantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a investigação de avaliação do metamerismo, fez-se necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- i) Identificar o efeito metamerismo em pavimentos e revestimentos cerâmicos, mediante a variação de tipologia de esmalte;
- ii) Verificar e provocar efeitos que contribuam no acréscimo ou decréscimo do efeito metamérico;
- iii) Definir a influência das variáveis sobre a propensão ao aparecimento do fenômeno do metamerismo em revestimentos cerâmicos.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

O estudo científico realizado neste trabalho apresenta limitações quanto à sua interpretação. Entre essas, destacam-se:

i) O preparo do esmalte pode levar a diferentes resultados conforme os procedimentos e matéria-prima utilizada;

ii) A extrapolação para produção industrial deve levar em conta que práticas em laboratório de esmaltação diferem substancialmente da prática industrial, seja pela quantidade envolvida, seja pelo tipo e porte dos equipamentos utilizados.

iii) A queima em forno industrial pode levar a outros resultados se realizada em outro forno que não o utilizado neste trabalho, considerando os parâmetros de queima e as dimensões e atmosfera presente.

4. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

4.1 CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO E SEU PROCESSAMENTO

Um revestimento cerâmico convencional é composto basicamente de argila, feldspato, caulim e quartzo. O processo produtivo via úmida está baseado na mistura homogênea das matérias-primas, realizada em moinho de bolas, com 30 a 40 % de água, que posteriormente é retirada no atomizador, equipamento de secagem.

A fabricação de um revestimento cerâmico tradicional é composta pelas seguintes etapas (MODESTO *et al.*, 2001):

i) Preparação da massa, a qual poderá ser por via seca ou por via úmida. A Figura 4.1 ilustra por um fluxograma o processo de fabricação via-úmida de revestimentos cerâmicos;

ii) Conformação da peça, cujos procedimentos para conformação mais habituais são o prensado, a extrusão e o colado;

iii) Secagem;

iv) Esmaltação, que poderá ser usada ou não, dependendo do tipo de produto;

v) Queima, etapa pela qual o produto passará uma vez (monoqueima) ou duas (biqueima) por temperaturas elevadas.

No processo via seca, as matérias-primas são homogeneizadas, sendo que trabalham com percentual de até 15% de umidade em base seca, misturadas e moídas em moinhos rotativos ou pendulares. As matérias-primas são devidamente dosadas e descarregadas em um moinho com água em abundância. Depois de realizado o processo de homogeneização e moagem (cerca de 3 a 5 horas), o resultado é um líquido viscoso e amarronzado, denominado barbotina, que é armazenado em tanques subterrâneos. Um sistema de bombeamento asperge a barbotina dentro do atomizador que, em contato com gases quentes de aproximadamente 600°C, transforma-se em pó granulado, com baixa concentração de umidade.

O pó é armazenado em silos para posterior conformação por meio de prensagem. A peça cerâmica conformada e com baixa resistência mecânica é denominada biscoito. Segue-se, então, com os processos de secagem, esmaltação e decoração do biscoito. A fase final do processo de produção é caracterizada pela queima, que confere ao produto suas características técnicas e estéticas finais.

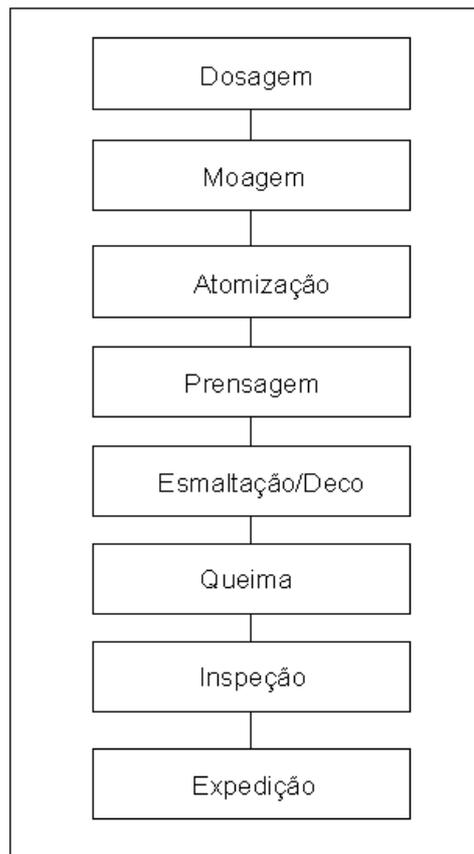


Figura 4.1 Processo de fabricação de revestimentos cerâmicos via úmida.

Em uma linha de produção integrada, segue-se com os processos de inspeção de qualidade do material (classificação) e posteriormente com a embalagem em caixas, que são organizadas sobre *pallets* de madeira.

Além dos revestimentos cerâmicos convencionais, muitas indústrias cerâmicas têm investido na produção de porcelanatos. Em geral, o produto não recebe camada de esmalte, sendo sua decoração obtida por meio da mistura do pó granulado da matéria-prima do substrato cerâmico com corantes, antes da prensagem. As vantagens deste produto frente aos revestimentos cerâmicos convencionais são basicamente a alta resistência à abrasão e baixa absorção de

água, que o tornam mais estável, favorecendo uma alta durabilidade. Em contrapartida, o alto custo do produto acaba tornando-o acessível apenas às classes econômicas com faixa de renda mais alta, conquistando em parte o mercado das pedras naturais.

4.2 ESMALTES CERÂMICOS

Os esmaltes cerâmicos são destinados a realizar o acabamento no substrato cerâmico (denominado biscoito, peça apenas conformada sem decoração e esmalte). Um esmalte cerâmico é uma mistura de várias matérias-primas, tendo como elementos principais fritas, caulim e água. Estes são cominuídos em moinhos de bolas, homogeneizando os elementos que os constituem na forma de uma pasta de alta densidade e viscosidade, denominada esmalte elaborado. Ao serem aplicados na superfície do suporte cerâmico, formando o vidrado após a queima, o qual é responsável pelo aspecto vítreo dos revestimentos. A Figura 4.2 apresenta um fluxograma do processo de preparação de esmaltes utilizados nos processos produtivos de peças cerâmicas.

Outras matérias-primas como pigmentos, opacificantes e aditivos (fundentes, eletrólitos) também podem ser adicionadas na obtenção do esmalte. Esta adição pode ser feita em qualquer estágio do ciclo de moagem, dependendo das suas características físicas.

É comum utilizar, entre o suporte cerâmico e o esmalte, uma camada intermediária denominada engobe, normalmente constituído de feldspatos, elementos fundentes, quartzo e argilominerais, que são decorrentes de onde são extraídos. O engobe tem a função de cobrir pequenos defeitos de cor ou textura da superfície do suporte, fornecendo um fundo mais homogêneo para aplicação do esmalte, além de promover uma melhor aderência do esmalte ao suporte. Também é utilizado como forma de ajustar o coeficiente de dilatação térmica do suporte ao esmalte.

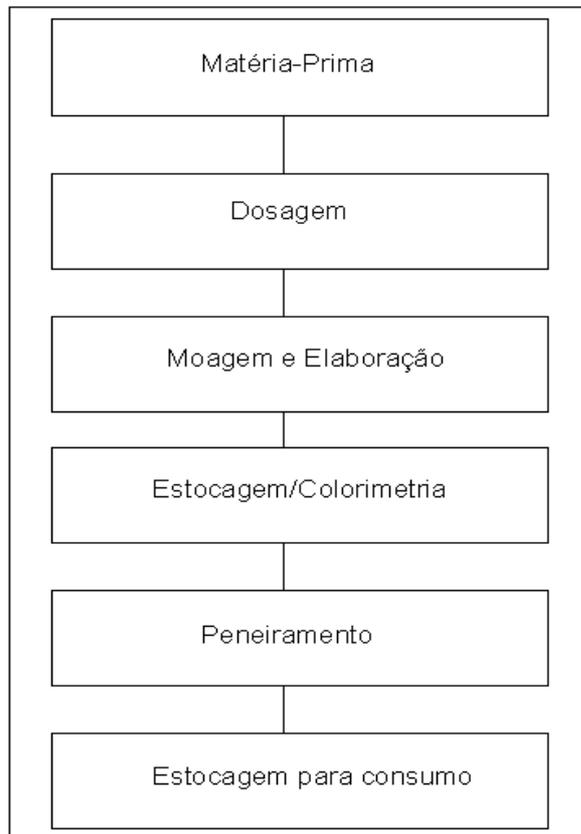


Figura 4.2 Fluxograma do processo de preparação de esmaltes.

A maneira mais comum de obter um esmalte colorido é adicionar à carga de moagem na sua preparação um ou mais substâncias cristalinas coloridas insolúveis, os pigmentos, que conferem cor ao esmalte.

4.2.1 Técnicas para aplicação de esmaltes

4.2.1.1 Vélú Campana

A técnica de vélú campana é empregada para a obtenção de um vélú consistente, depositando o esmalte de modo uniforme sobre o biscoito (Figura 4.3). Suas principais vantagens são:

- i) Permite uma textura bem lisa em relação a qualquer outro método tradicional de esmaltação;
- ii) Utiliza esmaltes com densidade alta, reduzindo sensivelmente à quantidade de água sobre a peça e também a viscosidade;

iii) Permite que o material entre no forno com baixa umidade.

Um inconveniente deste tipo de aplicação é a diversidade de distribuição da quantidade de esmalte do centro aos extremos da peça, devido precisamente à forma da campana. Essa característica é cada vez mais acentuada quanto maior for a diferença entre o diâmetro da campana e a largura da peça.



Figura 4.3. Técnica de esmaltação por véu campana.

4.2.1.2 Cabine de disco

Permite a passagem do esmalte por centrifugação, que é lançado na forma de minúsculas gotas, de conformidade com a rotação empregada. A superfície obtida não é lisa. É utilizado para aplicações de esmaltes com efeitos rústicos.

Densidade de operação menor que 1,60 g/cc. Utilizado principalmente em processos de pavimentos cerâmicos (Figura 4.4)



Figura 4.4. Técnica de esmaltação por cabine de disco.

4.2.1.3 Cabine de sfumatura

Aplicação tipo nebulização, com utilização de ar comprimido, formando um leque, geralmente distribuído de forma irregular sobre o suporte cerâmico. Utilizado para produtos com efeito rústico (Figura 4.5).



Figura 4.5 Técnica de esmaltação por sfumatura.

4.2.2 Matérias-primas para esmaltes

Em geral, pode-se admitir que as matérias-primas empregadas para formular um esmalte, cumprem algumas das seguintes funções, entre outras:

- i) Regular a fundência;
- ii) Opacificar;
- iii) Matificar;
- iv) Evitar a sedimentação da suspensão aquosa;
- v) Outras funções.

Algumas das matérias-primas cumprem simultaneamente várias destas funções ou alternadamente umas ou outras, dependendo da proporção em que se encontram relativamente ao resto da composição.

4.2.2.1. Matérias-primas reguladoras da fundência

As matérias-primas fundentes mais importantes utilizadas na formulação dos esmaltes são as fritas, que conferem ao vidro a estrutura vítrea básica e cujas propriedades são alteradas pelos componentes restantes. O outro grupo de matérias-primas que confere fundência aos vidrados são os feldspatos. Os mais utilizados são os sódio-potássicos, com relações sódio/potássio variáveis que modificam seu grau de fundência. Estes produtos acrescentam ao vidro SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O e K_2O , além de outros óxidos em menores proporção que podem existir como impurezas (CaO , MgO , Fe_2O_3). Dentro deste grupo devem também ser considerados os chamados feldspatoides, sendo o mais comum destes a nefelina, que é frequentemente utilizada como fundente na formulação de esmaltes.

4.2.2.2. Matérias-primas opacificantes

A opacificação em um vidro é produzida como uma consequência da difusão, reflexão e refração da luz incidente ao chocar-se com microheterogeneidades dispersas na fase vítrea, que podem ser partículas, gotas de natureza vítrea ou bolhas. A Figura 4.6 mostra de forma esquemática o fenômeno descrito. Assim, para se obter vidrados opacos, interessa conseguir uma microestrutura em que se tenham partículas dispersas no interior da fase vítrea e que cumpram as características descritas. Para isso, pode-se utilizar produtos que

promovam uma devitrificação de propriedades adequadas, ou produtos insolúveis ou parcialmente solúveis na fase vítrea do esmalte que, por este motivo, permaneçam no estado cristalino no vidrado final, resultando sua opacificação.

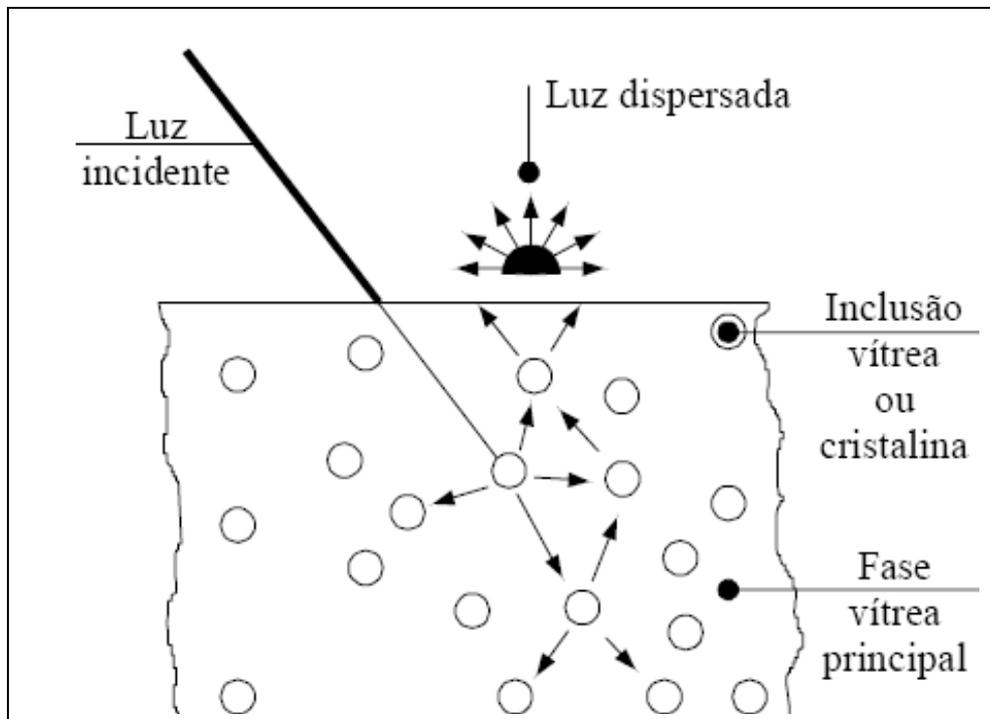


Figura 4.6 Esquema do fenômeno de opacificação em vidrados cerâmicos. Fonte: Modesto (2000).

Atualmente, o opacificante mais utilizado é o silicato de zircônio ou zircão, que substituiu completamente ao óxido de estanho devido, entre outros motivos, ao seu menor preço; embora o aspecto final do vidrado não seja o mesmo utilizando um ou outro óxido. O zircão é também um mineral refratário que se dissolve pouco na fase vítrea e devitrifica com facilidade durante o resfriamento, resultando em um tamanho de partícula inferior àquele de partida, o que aumenta seu rendimento.

Finalmente, o óxido de titânio é um opacificante que, apesar de normalmente utilizado para esmaltes sobre suportes metálicos, não é tão empregado para esmaltes cerâmicos devido à tonalidade amarelada que confere ao vidrado.

4.2.2.3. Matérias-primas matificantes

O efeito mate produzido na superfície de alguns vidrados cerâmicos tem sua origem na rugosidade desta superfície, não observada a olho nu, mas suficiente para promover múltiplas reflexões da luz incidente e, com isso, perda de brilho. Em outras palavras, toda superfície mate é rugosa em maior ou menor medida, sendo tanto mais mate quanto maior sua rugosidade e vice-versa.

Nos esmaltes aplicados por via úmida, a rugosidade final do vidrado, e, portanto o seu grau de matificação, pode ser obtida basicamente por dois mecanismos, sendo fusão e devitrificação, tendo-se:

i) Fusão: ou dissolução incompleta de algumas das matérias-primas durante a queima do esmalte;

ii) Devitrificação: de algumas espécies cristalinas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima do esmalte.

A matéria-prima normalmente utilizada para matificar, por não ser solúvel na fase vítrea, é a alumina (Al_2O_3). Este é um material muito refratário que se dissolve no esmalte apenas durante sua queima. O grau de matificação do vidrado final está relacionado com o tamanho de partícula da alumina utilizada como matéria-prima, de tal forma que, quanto menor seja este, mais brilhante será o vidrado, e vice-versa. Além disso, a alumina é um material muito duro e difícil de ser atacado quimicamente, que ao ficar distribuído na superfície do vidrado confere a este incremento significativo da dureza, resistência à abrasão, resistência química, entre outras qualidades desejadas para um piso.

4.2.2.4. Matérias-primas reguladoras das características reológicas da suspensão

Para a correta aplicação dos esmaltes, é necessário que as suspensões aquosas em que estes são preparados apresentem características reológicas adequadas e constantes com o tempo. Desta forma, deve-se assegurar que não sejam produzidos defeitos durante a etapa de aplicação, os quais poderiam se apresentar no produto final, assim como a obtenção de uma camada crua de esmalte com velocidade de secagem, porosidade adaptadas ao produto e ao processo de fabricação. Para se conseguir estes objetivos é empregada uma série de aditivos de natureza orgânica e inorgânica (carboximetilcelulose e defloculantes) e algumas matérias-primas.

O caulim é utilizado com a finalidade de evitar a sedimentação das partículas suspensas na água da barbotina. Este efeito se produz como uma consequência do pequeno tamanho médio das partículas de caulim e é tão mais importante quanto menor for este tamanho. Além do caulim, são empregados com a mesma finalidade diferentes tipos de argilas brancas ou bentonitas. As primeiras são raramente utilizadas na formulação de esmaltes, devido à elevada proporção de óxido de ferro que possam apresentar, podendo ocorrer perda da brancura no vidrado final. No entanto, são empregadas na formulação de engobes em quantidades consideráveis como materiais plásticos que, além de reduzir a sedimentação, conferem à suspensão as propriedades reológicas adequadas a sua aplicação, pela reduzida utilização de outros aditivos que produzam este efeito na preparação de engobes.

As argilas mais indicadas para serem utilizadas com esta finalidade são aquelas que apresentam uma menor proporção de óxido de ferro, menor tamanho médio de partícula e maior facilidade de defloculação, e que também devem ser introduzidas na quantidade mínima possível para se conseguir o efeito desejado.

4.2.2.5 Outras funções

Além das matérias-primas anteriormente descritas, existem outras que são utilizadas com diferentes finalidades, não pertencendo a nenhum dos grupos mencionados anteriormente. Talvez a mais importante destas é o quartzo (SiO_2), material muito refratário, pouco solúvel na fase vítrea, e que normalmente seja utilizado como regulador ou modificador do coeficiente de dilatação do vidrado. O efeito buscado é normalmente o primeiro, fato pelo qual se utiliza quartzo com tamanho de partículas grossas, para evitar sua dissolução.

4.2.3. Corantes, tintas e pigmentos

O termo geral **corante** engloba componentes orgânicos e inorgânicos que podem ser usados para dar cor a uma substância. Estes incluem os corantes naturais de plantas e animais, bem como pigmentos e tintas sintéticas.

Chama-se **pigmento** qualquer substância capaz de fornecer cor a um meio em que é insolúvel e com o qual não interage física nem quimicamente. Portanto, um pigmento cerâmico é insolúvel em esmaltes ou massas cerâmicas, e não reage com estes (STEFANI, 1997).

Uma **tinta** é um material que confere cor e reage quimicamente com o meio em que está incorporado. Chama-se tinta cerâmica o material que reage e provoca uma solução colorida com um esmalte ou massa cerâmica (STEFANI, 1997).

Um **corante** é, em caráter geral, qualquer substância que confere cor, seja com ou sem reação total ou parcial com o meio em que é adicionado. Portanto, corante cerâmico é todo material que dá cor a um esmalte ou massa cerâmica, incluindo assim, tanto os pigmentos e tintas, como aqueles que reagem parcialmente com o meio (quase todos) e, cuja coloração deve-se, em parte, aos elementos cromóforos (elementos de transição ou terras raras) dissolvidos que atuam como tinta (STEFANI, 1997).

A maneira mais comum de conferir cor a um material cerâmico é através da dispersão de pigmentos cerâmicos, ou seja, substâncias com fases cristalinas insolúveis que conferem cor ao material.

4.2.4. Pigmentos cerâmicos

Os pigmentos cerâmicos são substâncias inorgânicas formadas por estruturas cristalinas conhecidas, nas quais possuem a presença de elementos cromóforos em sua constituição (metais de transição e terras raras). Tais estruturas são capazes de desenvolver cor e de serem estáveis a altas temperaturas, resistindo aos ataques agressivos causados pelo vidro devido à ação fundente de seus componentes. Em outras palavras, são compostos insolúveis ou, cuja solubilidade não é significativa, formando, assim, uma mistura heterogênea com o meio o qual são dispersos.

A condição de insolubilidade deve ser mantida apesar da redução do tamanho das partículas que, normalmente está na faixa de 1 a 10 μm , já que partículas com tamanho superior a 10 μm podem ser vistas pelo olho humano de forma individualizada no vidro.

Os pigmentos cerâmicos devem ter grande poder de coloração para que, quando adicionados em pequena proporção, forneçam cores intensas, tanto por razões econômicas como para evitar interferências na composição dos vidros. (STEFANI, 1997).

Além disso, na maioria dos casos é conveniente que os pigmentos cerâmicos tenham um alto índice de refração para aumentar sua opacidade e evitar a interferência do suporte no esmalte (STEFANI, 1997).

Pigmentos com a estrutura dos espinélios e da zirconita (os mais usados atualmente) possuem um índice de refração de 1,8 e 1,9 respectivamente. Nenhum pigmento utilizado industrialmente é baseado, por exemplo, na estrutura da apatita que tem um índice de refração de 1,6 apesar da rede cristalina da apatita ser capaz de fazer substituição iônica, como acontece na estrutura espinélio.

Os pigmentos cerâmicos podem ser usados tanto em produtos naturais como sintéticos. São poucos os produtos naturais que podem ser utilizados com segurança para conseguir parâmetros colorimétricos constantes. Isto devido à falta de regularidade na composição química e à estabilidade térmica.

A maioria das estruturas cristalinas usadas como pigmentos cerâmicos são óxidos complexos, devido a grande estabilidade destes em vidros silicatos fundidos, chamados também de formadores de rede. Estes geralmente são obtidos mediante reações no estado sólido das matérias-primas, que se fundem e dão origem a um novo composto.

4.3. PROPRIEDADES DOS ESMALTES

4.3.1. Opacidade

A opacidade de um vidrado é provocada pela dispersão da luz em um meio heterogêneo uniformemente distribuído. Se forem introduzidos neste vidrado pequeníssimos cristais com índice de refração muito diferente ao do vidro a luz mudará de velocidade e, portanto, de direção ao incidir em cada cristal. Neste caso será impossível ver o suporte. A opacificação depende, portanto, da diferença entre as velocidades de propagação da luz entre os distintos meios que compõe o esmalte.

4.3.2. Brilho

Um vidrado será tanto mais brilhante quanto maior seja a proporção de luz refletida em relação a incidente. O estado da superfície tem um papel importantíssimo no brilho. Superfícies lisas darão vidrados brilhantes ao passo que uma superfície rugosa favorecerá a perda de brilho e a matização.

4.3.3. Tenacidade e resistência à abrasão

Tem-se observado que estas duas propriedades estão diretamente relacionadas. Devido a isto, será conveniente obter vidrados vitrocrystalinos de alta tenacidade em peças cerâmicas esmaltadas nas quais se deseja uma alta resistência à abrasão.

Têm-se demonstrado que em vitrocerâmicos, quando o coeficiente de expansão térmica dos cristais é maior que o da fase vítrea residual, ocorre um favorecimento da fratura intergranular e melhora-se a tenacidade do material. Como consequência, deve-se levar em conta estas conclusões quando se deseja melhorar a resistência ao desgaste de um vidro de natureza vitrocrystalina.

4.3.4. Resistência ao ataque químico

Esta propriedade depende quase que exclusivamente da composição da fase vítrea residual. Para obter uma máxima resistência ao ataque químico, é interessante que a fase vítrea residual não contenha concentrações elevadas de óxidos de metais alcalinos, tais como Na_2O e K_2O_3 .

4.4. TIPOS DE ESMALTES

4.4.1. Vidrados transparentes

A técnica de produção de revestimentos cerâmicos mais difundida atualmente é a aplicação de vidro transparente (também chamado de cristalina) sobre engobe branco ou levemente coloridos, sendo que a aplicação da decoração é normalmente aplicada sobre o engobe. A primeira geração de cristalinas apresentava teores de PbO em torno de 10-15%, porém devido a pressões cada vez maiores de custos, além de problemas de meio ambiente e saúde dos trabalhadores, o chumbo foi sendo substituído por álcalis e boro. A grande maioria das cristalinas utilizadas atualmente são isentas de PbO e contém altos teores de boro, sódio e potássio.

4.4.2. Vidrados mate

Os vidrados do tipo mate podem ser divididos em duas categorias básicas:

i) Mates de cálcio: com teores de CaO que podem variar de 10 a 30%, podendo ou não conter zircônio. São os tipos mais utilizados nos processos de monoqueima.

ii) Mates de zinco: geralmente contém chumbo e foram muito utilizados nos processos de biqueima. Adições de fritas mate de zinco também são utilizadas em vidrados de monoqueima. O óxido de zinco em particular exerce grande influência sobre o comportamento de determinados corantes.

4.4.3. Vidrados brancos

Os vidrados desta família são basicamente opacificados com silicato de zircônio. São amplamente utilizados na produção de azulejos, sendo que as fritas brancas também são muito utilizadas na composição de vidrados para piso.

4.4.4. Vidrados de alta resistência à abrasão

São utilizados para se obter pisos com PEI IV e V. Tem normalmente alto ponto de amolecimento e teores elevados de zircônio, alumina e cálcio.

4.5 INTERAÇÃO LUZ-MATÉRIA

Materiais capazes de transmitir luz com relativamente pouca absorção e reflexão são **transparentes**, ou seja, pode-se ver através deles. Materiais **translúcidos** são aqueles em que a luz é transmitida difusamente, isto é, a luz sofre espalhamento e absorção parciais ao atravessá-los e, portanto, objetos não podem ser claramente distinguidos quando observados através dos mesmos. Materiais **opacos** são aqueles que não transmitem a luz visível, ou seja, a luz não os atravessa, sendo totalmente absorvida.

4.5.1 Cor

A cor é uma sensação recebida pelos olhos, e que é interpretada pelo cérebro humano quando se observa um objeto que contém elementos colorantes. A percepção da cor envolve aspectos físicos, fisiológicos e psicológicos. Portanto, é um fenômeno **psicobiofísico**.

As tentativas de explicar racionalmente o fenômeno “cor” datam da Grécia Antiga, em que filósofos como Aristóteles, Platão e outros tentavam explicar a sua origem. Mas foi a experiência de Newton, com um prisma, realizada em 1730, mostrando que a luz pode ser decomposta em sete feixes principais (púrpura, violeta, azul, verde, amarelo, laranja e vermelho), que deu origem ao estudo da colorimetria.

No final do século XIX, com a descoberta de Maxwell de que a luz era, em verdade, uma onda eletromagnética, esta pôde, então, ser classificada pelos seus comprimentos de onda (λ), dando origem ao espectro eletromagnético que cobre uma faixa extremamente larga, desde ondas de rádio (com comprimentos de onda de quilômetros) a ondas de raios cósmicos (com comprimentos de onda menores que 10^{-13} m).

A região de luz que os olhos humanos podem ver é chamada de região de luz visível. Somente ondas com comprimentos de ondas específicos situados dentro dessa região estimulam a retina do olho humano. A luz refletida de um objeto e que se conhece como cor é uma mistura de luz nos vários comprimentos de onda dentro da região do visível (400 – 700 nm). A Tabela 4.1 apresenta as faixas dos comprimentos de onda para cada cor espectral.

4.5.1. Reflectância Espectral das Cores

As cores de objetos são geralmente compostas de ondas com vários comprimentos de onda da luz visível em proporções apropriadas. A Figura 4.7 apresenta o espectro, ou gráfico de reflectância espectral de diferentes cores.

Tabela 4.1. Comprimentos de onda do espectro da luz visível. Fonte: Petter (2000).

λ (nm)	Cor Espectral
400-430	Violeta
430-500	Azul
500-570	Verde
570-590	Amarelo

590-610	Laranja
610-700	Vermelho

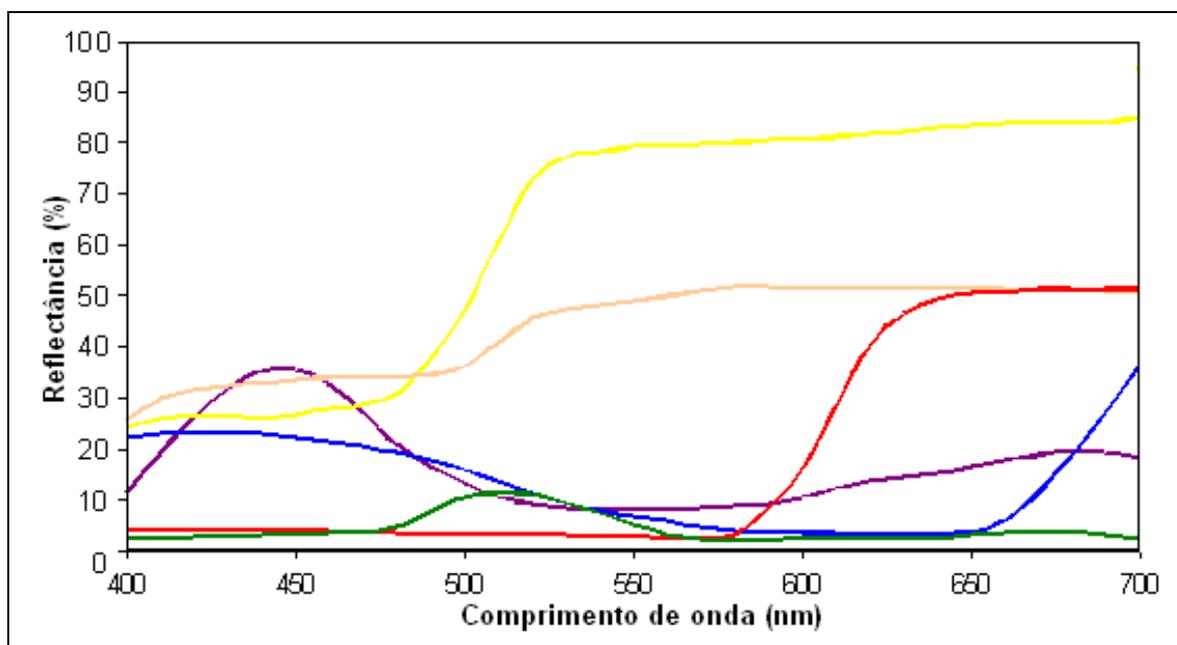


Figura 4.7 Reflectância espectral de diferentes cores . Fonte: Petter (2000).

O gráfico de reflectância espectral mostra o percentual de luz refletida (reflectância) em cada comprimento de onda ou em cada faixa de comprimento de onda na região da luz visível. Para um objeto vermelho, por exemplo, o percentual significativo de reflectância, encontra-se na faixa de 600-700 nm.

4.5.1.2 Parâmetros Colorimétricos

Para caracterizar uma cor, são necessários três parâmetros: tonalidade, luminosidade e saturação.

Tonalidade é ligada ao comprimento de onda dominante correspondente à cor na região do centro de gravidade do espectro. É o que define se a cor em estudo é o violeta, verde, etc.

Intensidade luminosa descreve a luminosidade da cor, ou seja, se é mais clara ou mais escura. A claridade da cor está associada à sensação produzida por uma superfície dessa cor quando iluminada por uma luz branca de intensidade constante. Uma cor clara apresenta uma sensação intensa, portanto, a luminosidade

é alta. Já uma cor escura apresenta uma sensação fraca e, portanto, baixa luminosidade.

Saturação é o atributo que mede a saturação ou pureza da cor. Quanto mais “viva” a cor, maior a sua saturação. Ao contrário, quanto mais esmaecida (tendendo ao branco, como o rosa e o verde claro), menor é a saturação da cor (PETTER, 2000).

4.5.1.3 Fisiologia da Cor

As ondas de luz penetram nos olhos através da córnea e seguem até a retina situada no fundo do olho (Figura 4.8a) onde são encontrados dois tipos de células fotossensíveis: os bastonetes e os cones, como mostra a Figura 4.8b. Essas células transformam a imagem óptica recebida na forma de energia radiante em energia química que estimula milhões de terminais nervosos. Os nervos ópticos combinam e transmitem os impulsos selecionados para o cérebro que os interpreta, criando, então, a percepção visual.

Os bastonetes que se concentram na região periférica da retina (Figura 4.8b) são responsáveis pela visão noturna. Já os cones, que se localizam na área central, são responsáveis pela visão diurna, pois não funcionam para níveis de baixa luminosidade. São os cones as células foto receptoras da luz no olho humano que permitem identificar as cores. Os bastonetes não conseguem distinguir cores, apenas tons de cinza.

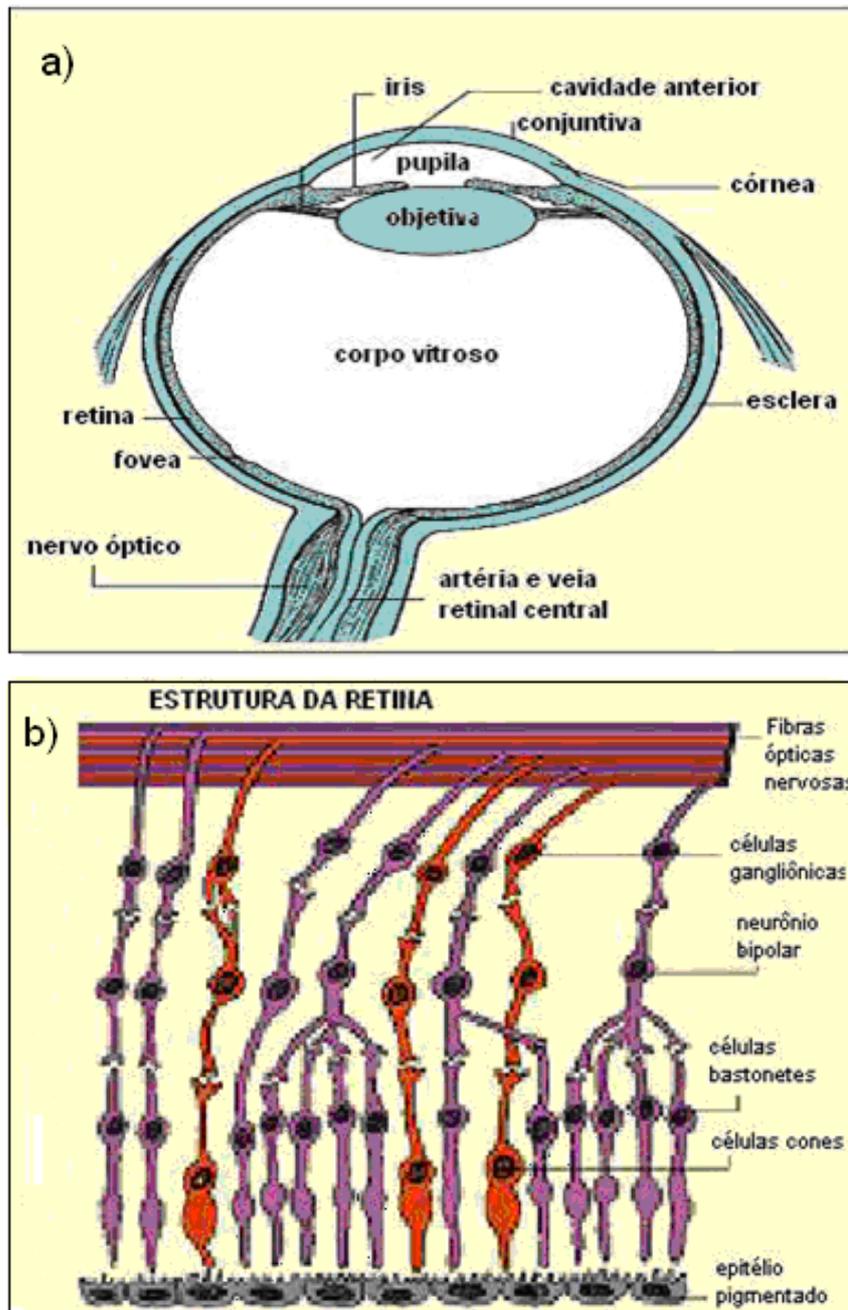


Figura 4.8. Seção horizontal do olho humano (a); Estrutura da retina (b). Adaptado de Petter (2000).

Segundo Young-Helmholtz *apud* Petter (2000), existem três tipos de cones. Cada tipo com sensibilidade mais acentuada nas regiões do vermelho, verde e azul. Esses cones sintetizam pigmentos das três cores citadas. Cada cone é sensível a todos os comprimentos de onda, mas ocorre a predominância de um dado comprimento de onda. Os comprimentos de onda são:

- i) Cones sensíveis ao azul (445 nm): sintetizam o pigmento cianolase;

- ii) Cones sensíveis ao verde (540 nm): sintetizam o pigmento clorolase;
- iii) Cones sensíveis ao vermelho (580 nm): sintetizam o pigmento critolase.

Quando a luz refletida de um objeto colorido atinge o olho, sensibiliza cones sensíveis ao vermelho com uma intensidade R , cones sensíveis ao verde com intensidade G e cones sensíveis ao azul com intensidade B , sendo encaminhada para o cérebro uma mensagem (R, G, B) .

As diferentes cores são observadas quando a luz refletida pelo objeto sensibiliza cada um dos três tipos de cones de modo diferente. Assim, tem-se, por exemplo:

$R=G=B$ branco;

$R=G$ e $B=0$ amarelo (cor secundária, obtida do vermelho + verde);

$G=B$ e $R=0$ ciano (azul esverdeado, verde + azul);

$R=B$ e $G=0$ magenta (vermelho + azul).

4.5.1.4. Elementos da Cor

A percepção das cores envolve a participação de três elementos fundamentais: a fonte de luz, o objeto e o observador como mostra a Figura 4.9. No caso de revestimentos cerâmicos, que, via de regra, não são transparentes, pode-se dizer que a fonte de luz emite uma radiação eletromagnética que incide sobre o objeto, interage com a superfície e o novo espectro, resultante dessa interação, é refletido e detectado pelo olho do observador.

A partir de então, impulsos nervosos são enviados ao cérebro que produz a sensação denominada cor. Deste modo, para compreender a formação da cor é preciso estudar detalhadamente cada um dos elementos envolvidos, assim como as inter-relações entre os mesmos.

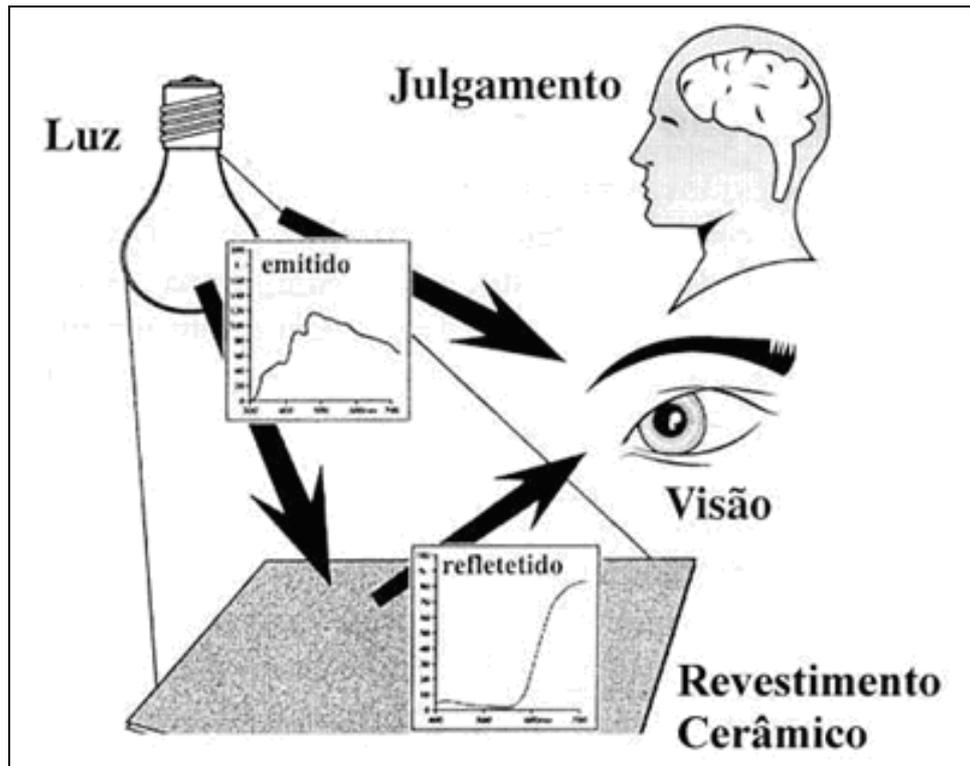


Figura 4.9 Percepção das cores. Fonte: Petter (2000).

4.5.2. Luz

A luz é ao mesmo tempo onda e partícula. A luz consiste em uma radiação eletromagnética. Cada luz possui um espectro eletromagnético característico. Cada espectro consiste no registro da intensidade da radiação correspondente aos comprimentos de onda contidos no intervalo estudado. O espectro eletromagnético ordena os diferentes tipos de radiação em função do comprimento de onda. A luz solar emite radiação com comprimentos de onda que vão desde o ultravioleta, passando pelo visível, até o infravermelho. A região visível contém comprimentos de onda que vão desde 400 a 700nm, aproximadamente. Nesse intervalo estão situadas as radiações que correspondem a todas as cores que o olho humano pode identificar. Portanto, existem sete cores básicas com comprimentos de ondas característicos que varrem toda a região visível do espectro eletromagnético. Essas cores, na ordem decrescente do comprimento de onda, são o vermelho, o laranja, o amarelo, o verde, o azul, o anil e o violeta. A soma de todas estas cores produz a cor branca.

É importante observar, portanto, que a cor de um objeto depende do espectro da fonte de luz. Se o espectro da luz que incide sobre o objeto for alterado, as

interações com o objeto também serão diferentes e o produto dessas interações (cor) também serão.

Assim, um mesmo objeto observado sob a luz do dia, sob uma lâmpada incandescente e sob uma lâmpada fluorescente poderá apresentar cores distintas. Isso ocorre porque estas fontes de luz possuem espectros diferentes.

A luz do dia tem distribuição larga de comprimento de onda, a lâmpada incandescente possui maior participação de comprimentos de onda elevados (daí sua cor amarelada) e a lâmpada fluorescente privilegia determinados comprimentos de onda que faz com que tenha uma cor levemente azulada. Por este motivo, o fato de que dois objetos apresentam a mesma cor sob uma determinada fonte de luz não significa que o mesmo se dará para outra fonte de iluminação que emita um espectro diferente (SCHABBACH, 2004).

4.5.3.1 Objeto

Quando uma fonte de luz incide sobre um objeto, três fenômenos diferentes podem ocorrer: reflexão, absorção e transmissão. A transmissão está relacionada com a translucidez do objeto. Sob o ponto de vista da percepção da cor, os fenômenos de absorção e reflexão são os mais relevantes. Este fato decorre da capacidade de absorver (ou refletir) determinados comprimentos de onda, que é uma característica específica de cada material. Desta maneira, a cor de um objeto é uma decorrência dos comprimentos de onda que ele é capaz de absorver e conseqüentemente daqueles que reflete. Assim, um objeto é visto como vermelho unicamente porque reflete somente a fração do espectro correspondente ao comprimento de onda na região visível.

Um objeto branco é capaz de refletir todos os comprimentos de onda da região visível do espectro. De maneira análoga, um objeto preto absorve todos os comprimentos de onda da região visível do espectro, não refletindo nenhum comprimento de onda da região visível (SCHABBACH, 2004).

4.5.3.2 Observador

O primeiro contato do observador com a cor de um objeto se dá através da recepção da energia luminosa. Este contato é realizado através do olho do observador que funciona como uma espécie de janela para a entrada da energia luminosa proveniente da interação da luz como objeto.

No interior do olho humano existem os cones e os bastonetes que são as estruturas responsáveis pela recepção da energia luminosa. Uma vez detectada, a energia luminosa é convertida em impulsos nervosos pela retina, sendo estes transmitidos ao cérebro.

O olho humano possui três tipos de cones receptores que apresentam, cada um deles, máxima sensibilidade às cores vermelho, verde e azul. Desta forma, pode-se dizer que o olho humano é capaz de detectar apenas três cores básicas, mas a partir de combinações das mesmas conseguem visualizar todas as outras.

Ao longo dos anos ficou claro que são necessários três parâmetros para se caracterizar uma cor: tonalidade, luminosidade e saturação.

Porém, apesar de toda a complexidade da visão, o olho humano ainda apresenta algumas limitações quando procura identificar cores em objetos. Primeiramente, a percepção da cor pode variar de observador para observador, visto que depende da recepção da energia luminosa e da transmissão de impulsos nervosos ao cérebro. Além disso, são conhecidos os casos de daltonismo e outras deficiências visuais que prejudicam a percepção da cor.

Por fim, por mais precisa que seja a visão humana, existem algumas variáveis que afetam nossa percepção, como o fundo sobre o qual observamos um objeto, a maior sensibilidade do olho para determinadas cores e ainda o cansaço visual decorrente dos tempos prolongados de observação.

As limitações do olho humano e a necessidade de se utilizar métodos quantitativos para avaliar e expressar, univocamente cores, levarem ao desenvolvimento de uma ciência conhecida como colorimetria.

4.6. ESPECTROFOTOMETRIA

A espectrofotometria é a ferramenta analítica para a colorimetria. Cada um dos três fatores que contribuem para o estímulo visual da cor (iluminante, objeto e resposta do observador) é definido em termos de uma curva de distribuição espectral. O conhecimento das distribuições espectrais faz com que a colorimetria possa ser usada como ferramenta analítica na determinação de cores (SCHABBACH, 2004).

Cada pigmento ou corante exibe uma curva espectrofotométrica característica quando é incorporado dentro de um meio. É importante ressaltar que é essa curva espectral do pigmento num sistema que fornece informações relevantes, pois é ela que mostra a contribuição do pigmento na cor do material. A curva espectral do pigmento puro não é de grande interesse, a menos que este seja usado em forma de pó (SCHABBACH, 2004).

Em uma identificação qualitativa, a forma das curvas de reflectâncias pode ser importante para identificar os componentes de uma mistura. Embora muitas vezes a reflectância espectral não assuma a exata identidade do pigmento, pois a mesma curva espectral pode algumas vezes ser obtida usando uma seleção de pigmentos diferentes (SCHABBACH, 2004).

A espectrofotometria (análise das curvas espectrais) pode ser usada para outras aplicações como:

- i) Avaliação de mudanças devido a intempéries;
- ii) Avaliação dos efeitos de mudanças da superfície na percepção da cor;
- iii) Análise de anomalias no comportamento de pigmentos.

Algumas especificações sobre os iluminantes mais utilizados em espectrofotômetros são a seguir citadas:

i) **Iluminante Padrão D_{65}** : corresponde à luz média do dia (incluindo a região de comprimento de onda ultravioleta), deve ser usado para medir a cor de objetos que serão iluminados pela luz do dia, incluindo a radiação ultravioleta.

ii) **Iluminante Padrão F_{11}** : corresponde a três bandas estreitas da luz branca fria (fluorescente).

iii) **Iluminante Padrão **A****: luz incandescente; deve ser usado para medir a cor de objetos que serão iluminados por lâmpadas incandescentes.

A Figura 4.10 apresenta as curvas de espectro para cada iluminante.

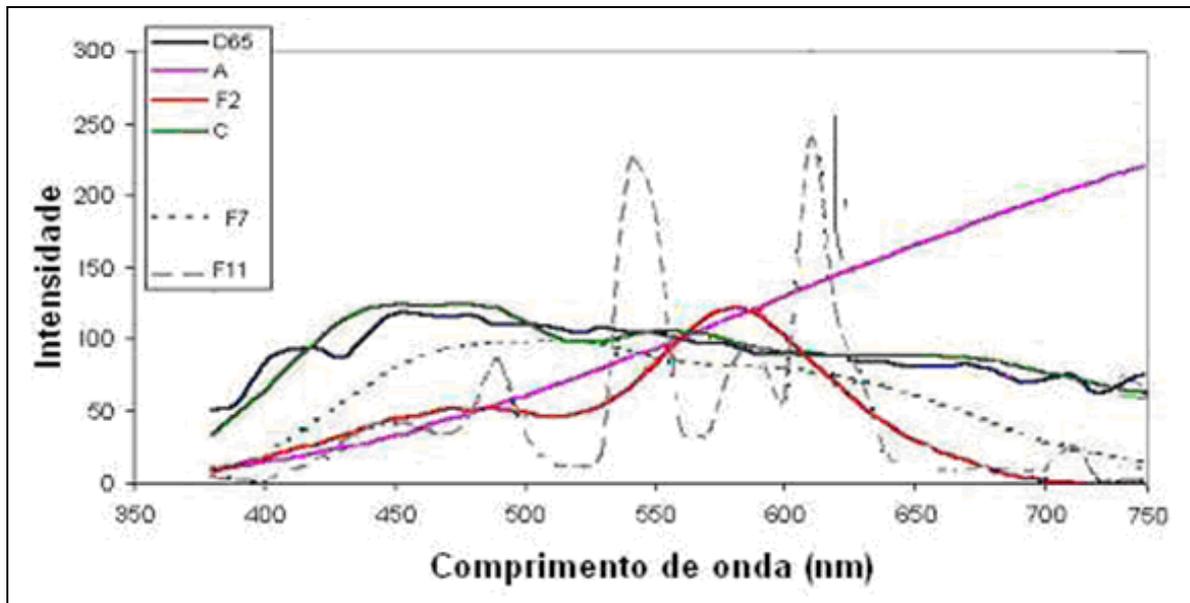


Figura 4.10 Distribuição espectral dos Iluminantes Padrão CIE. Fonte: Petter (2000).

4.6.1 Expressão numérica da cor

Para que a comunicação da cor de um objeto fosse mais fácil, a CIE desenvolveu métodos para expressar as curvas espectrais (cor) numericamente. O método mais conhecido é o espaço de cor $L^* a^* b^*$ criado em 1976. Espaço de cor é o método quantitativo usado para expressar a cor de um objeto através de números.

4.6.1.1 Espaço de cor uniforme.- Espaço de cor $L^* a^* b^*$

O espaço de cor $L^* a^* b^*$ (também referido como CIELAB) é atualmente um dos espaços de cor mais populares para medidas de cor de objetos, e é largamente usado em todos campos visuais. Ele é um dos espaços de cor uniforme definido pela CIE em 1976, com intenção de reduzir um dos principais problemas do espaço de cor original Yxy : que distâncias iguais no diagrama de cromaticidade x, y não correspondem a diferenças de cor iguais percebidas. No espaço de cor $L^* a^* b^*$ (Figura 4.11), L^* indica luminosidade e a^* e b^* são as coordenadas de cromaticidade. Nesse diagrama a^* e b^* indicam direções da cor: $+a^*$ é a direção do vermelho, $-a^*$ é a direção do verde, $+b^*$ é a direção do amarelo, e $-b^*$ é a direção

azul. O centro é acromático; quando os valores de a^* e b^* aumentam e a posição se move para fora do centro, a saturação da cor aumenta. No sistema $L^*a^*b^*$, os valores de L , a e b são obtidos a partir dos valores tristímulos, através das Equações 4.1, 4.2 e 4.3:

$$L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \text{ (Equação 4.1)}$$

$$a^* = 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \text{ (Equação 4.2)}$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \text{ (Equação 4.3)}$$

Os valores X_n , Y_n e Z_n correspondem ao branco nominal. A diferença entre duas cores (DE) nesse sistema é calculada pela Equação 4.4.

$$\Delta E = ((DL^*)_2 + (Da^*)_2 + (Db^*)_2)^{1/2} \text{ (Equação 4.4)}$$

Outros espaços de cor como o sistema L^* , C^* , h^* (espaço de cor $L^* a^* b^*$ em coordenadas cilíndricas) e o espaço Hunter Lab também são usados atualmente no controle decor. Além disso, é comum o uso das normas CIE 1994 e CMC, criadas para facilitar a aplicação em alguns setores industriais.

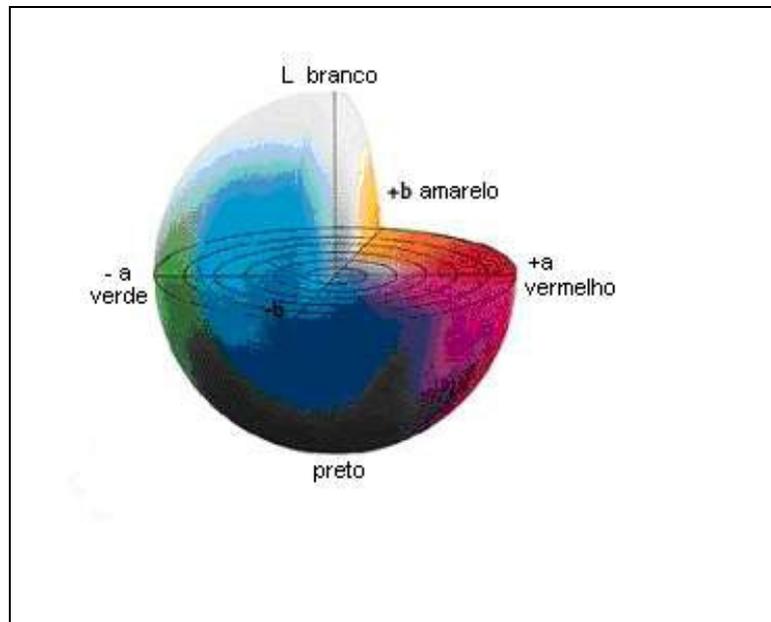


Figura 4.11 Espaço de cor $L^* a^* b^*$. Fonte: DATACOLOR (2000b).

4.6.2 Equipamentos de Medida de Cor

Como o olho humano não é capaz de quantificar cores precisamente houve a necessidade de desenvolver equipamentos que reproduzissem a função do olho humano com certa confiabilidade. Os espectrofotômetros e colorímetros são equipamentos que podem expressar a cor graficamente e numericamente segundo normas internacionais de medida.

4.6.2.1 Colorímetros

São equipamentos que medem a cor de objetos, seguindo o princípio de funcionamento do olho humano. Portanto, o método usado pelos colorímetros é o método dos tristímulos, ou seja, mede a luz refletida de um objeto usando três filtros sensores que têm a mesma sensibilidade $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ do olho humano. Os colorímetros calculam os valores tristímulos X , Y , Z por integração e fornecem os valores numéricos da cor (L^* , a^* , b^*) (MINOLTA, 2000).

Os colorímetros são equipamentos pequenos e portáteis, usados principalmente no controle de qualidade para medir diferenças de cor nas áreas de produção e de inspeção. Apresentam, porém, limitações com relação ao brilho. A Figura 4.12 mostra o esquema de funcionamento de um colorímetro.

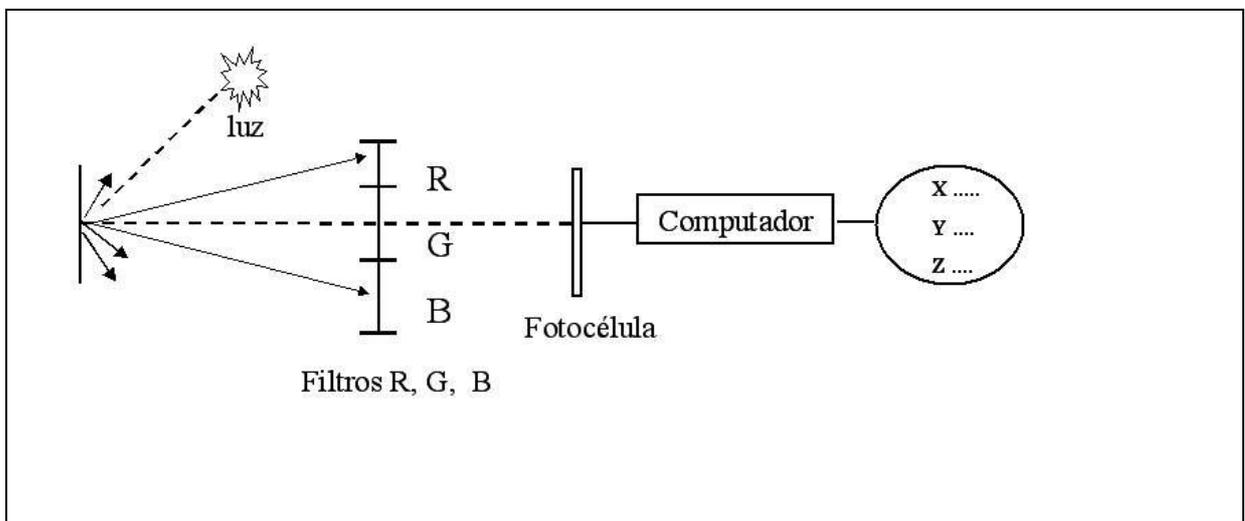


Figura 4.12. Esquema do funcionamento de um colorímetro. Fonte: Adaptado de Petter (2000)

4.6.2.2 Espectrofotômetros

Os espectrofotômetros são equipamentos que medem a cor através das características do espectro de luz refletido pelo objeto e, então, calculam os valores tristímulos baseados nas equações do observador padrão da CIE. Além dos dados numéricos em vários espaços de cor (Yxy , $L^*a^*b^*$, $L^*c^*h^*$), os espectrofotômetros fornecem a curva de reflectância espectral da cor do objeto.

Esse equipamento utiliza múltiplos sensores para medir a reflectância espectral do objeto em cada comprimento de onda ou em cada faixa de comprimento de onda. O microcomputador do instrumento calcula, então, os valores X, Y, Z dos dados de reflectância espectral por integração. Esses dados podem ser convertidos a outros espaços de cor, bem como ser usados para várias funções do instrumento.

Os espectrofotômetros têm alta precisão e habilidade para medir cores absolutas. São usados principalmente em áreas de pesquisa (MINOLTA, 2000).

O esquema de funcionamento de um espectrofotômetro é mostrado na Figura 4.13.

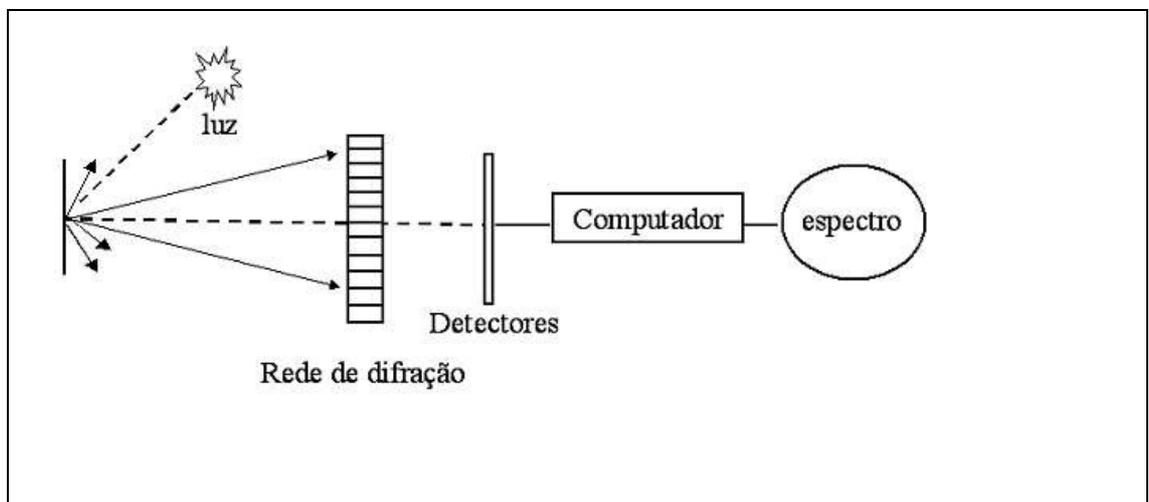


Figura 4.13 Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro. Fonte: Petter (2000).

4.7 METAMERISMO

O metamerismo é um aspecto muito importante na tecnologia da cor. É usualmente referido a situação onde duas amostras de cores parecem iguais sob uma condição de iluminação ou observador, mas diferente sob outra. O

Metamerismo deve ser considerado como parte do contexto do Sistema Colorimétrico da CIE (*Commission Internationale de L'Eclairage*). Este sistema é baseado nas condições básicas de estímulos da cor fornecida pela própria combinação da fonte de luz com o objeto e o observador. A sensação de cor de um objeto colorido é produzida pela combinação de:

- i) Um sistema de iluminação, que ilumina o objeto;
- ii) Um objeto, que reflete a luz para o observador;
- iii) Um observador, que recebe a luz refletida.

Esta combinação (iluminação/objeto/observador) pode ser expressa com as coordenadas de cores, que são representadas em um espectrofotômetro por:

- i) Fonte de Luz - Iluminante padrão CIE (D_{65} , A , $F11$, etc.);
- ii) Objeto - Uma medida realizada por um espectrofotômetro;
- iii) Observador - Observador Padrão CIE (1931 2°, 1964 10°).

4.7.1 Características do Metamerismo

O efeito de Metamerismo sempre envolve um par de objetos. Dois objetos podem estar descritos como "objetos metaméricos", ou um "par metamérico", também são algumas vezes se diz ter "metamerismo", "apresentar efeito de metamerismo", e/ou ser uma "mistura metamérica".

Os objetos metaméricos apresentam as seguintes características:

- i) Têm diferentes distribuições espectrais;
- ii) Fornecem a mesma sensação visual com uma combinação de sistema de iluminação e observador;
- iii) Não fornecem a mesma sensação visual com uma combinação de sistema de iluminação e observador.

Os dados de reflectância para objetos metaméricos são plotados no gráfico da Figura 4.14.

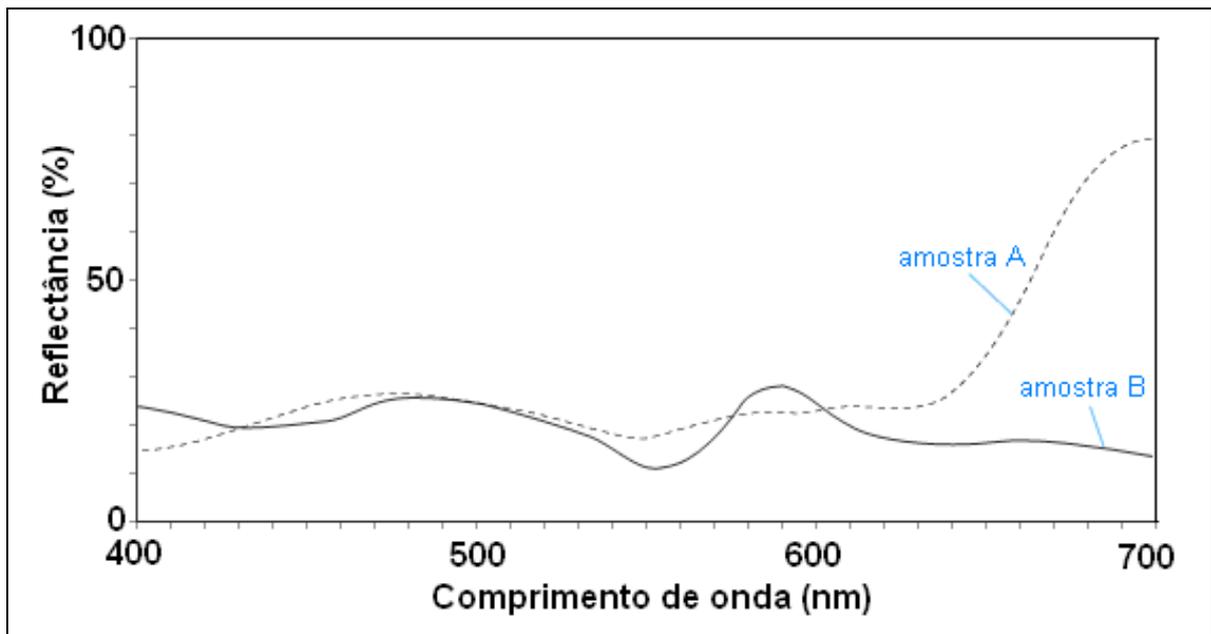


Figura 4.14 Curvas de reflectância de dois objetos (amostras A e B) metaméricos.

Fonte: Petter (2000).

Observa-se que as curvas de reflectância dos dois objetos se cruzam em diversos pontos. Na prática, dois objetos, para serem considerados metâmeros (ou metaméricos) devem possuir distribuições espectrais que se cruzem por pelo menos três vezes.

Há dois tipos de metamerismo, o de iluminante e o de observador. Qualquer um pode resultar em produtos de cores inaceitáveis. A Figura 4.15 ilustra as duas situações. No metamerismo por iluminantes, o efeito resulta de trocas de iluminantes, para um mesmo observador.

O metamerismo por iluminante ocorre quando um par de objetos são iguais sobre uma fonte de luz, mas são completamente diferentes quando são submetidos sobre uma outra fonte de luz. Isto ocorre quando os produtos são desenvolvidos sob um iluminante em laboratório (lâmpada fluorescente), se não for observado antes, irão apresentar cores diferentes sobre iluminantes de lojas por exemplo.

No caso de metamérico de observador, o efeito resulta da troca de observador para um mesmo iluminante. Esta situação pode ocorrer quando a produção é controlada por um modelo de espectrofotômetro e a avaliação das cores ocorre em outro espectrofotômetro diferente. Isto pode ocorrer também, quando duas pessoas diferentes com sensibilidades diferentes fazem a avaliação.

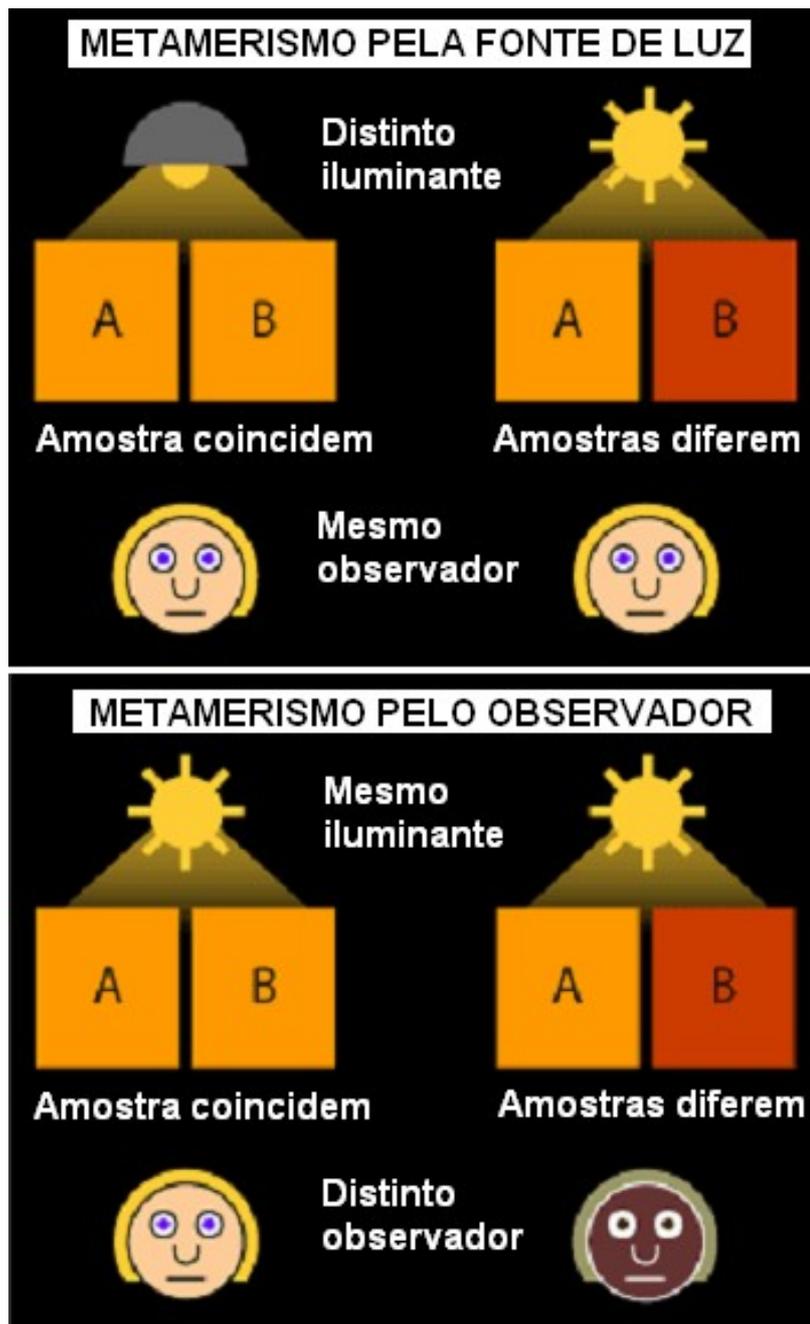


Figura 4.15 Metamerismo de Iluminantes e de observador. Fonte: DATACOLOR, 2009.

4.7.2 Reduzindo o Efeito de Metamerismo

O metamerismo é potencialmente considerado importante em qualquer aplicação de controle de cor envolvendo a combinação de dois objetos. Estes efeitos

podem ser minimizados (ou totalmente eliminados) em muitas produções de cores, da seguinte maneira:

i) Usando os mesmos pigmentos ou corantes utilizados no padrão para o desenvolvimento das cores da amostra;

ii) Corrigir produções de cores sem adicionar pigmentos ou corantes diferentes do produzido.

iii) Procurar sempre desenvolver cores com o menor número de pigmentos ou corantes. Acima de uma tricromia, há um aumento na ocorrência do efeito metamérico (DATACOLOR, 2009).

4.7.3 Avaliação Instrumental do Metamerismo

Para avaliar metamerismo, é necessário medir as amostras sob dois ou mais iluminantes com poderes de distribuição espectral muito diferentes, assim como o Iluminante Padrão D_{65} e o Iluminante Padrão A , por exemplo. Apesar de colorímetros e espectrofotômetros usarem uma fonte simples de luz, estes podem calcular medidas baseadas em dados de outros iluminantes armazenados na memória e fornecer medidas com outros iluminantes.

Colorímetros tristímulos podem geralmente fazer medidas somente com os Iluminantes Padrão D_{65} e C , mas ambos representam a luz do dia e têm poder de distribuição espectral similar, por causa disso, colorímetros tristímulos não detectam metamerismo. O espectrofotômetro, por outro lado, é equipado com distribuições espectrais de vários iluminantes e, então, podem detectar o problema de metamerismo. Além disso, com a capacidade de exibir os gráficos de reflectância espectral, com os espectrofotômetros pode-se observar exatamente como e quanto os dados de reflectância espectral das duas cores são diferentes (SCHABBACH, 2004).

Os testes instrumentais para avaliação de dois objetos, para saber se são ou não metaméricos, preveem a seguinte sequência:

i) Usando um espectrofotômetro, medir os objetos, e confirmar se estes objetos combinam sobre uma combinação específica de iluminante/observador ($\Delta E=0$).

ii) Compare suas curvas de reflectância, se as curvas forem diferentes, e cruzarem em mais de três pontos, então os objetos são metaméricos.

iii) Confirme o metamerismo e calcule seu valor, pelo cálculo de diferenças de cor ($\Delta E > 0$) sobre diferentes combinações de iluminante/observador (DATACOLOR, 2009).

Para objetos metaméricos, as características de reflectância espectral dos dois objetos são diferentes, mas os valores tristímulos resultantes são os mesmos sob uma fonte de luz e diferentes sob outra.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 MAPEAMENTO E ANÁLISE DAS REFERÊNCIAS

Primeiramente, foi realizado um mapeamento das referências monocolors produzidas na empresa Eliane II, sendo em seguida efetuadas as medições de metameria com auxílio do espectrofotômetro em cada uma delas. A técnica utilizada foi pelo cálculo de diferenças de cor (ΔE), sobre diferentes combinações de iluminante. A Tabela 5.1 apresenta o número de referências por tipologia de esmalte que foram analisadas em cada processo.

Tabela 5.1: Mapeamento das referências monocolors Eliane II.

Processo	Tipologia de Esmalte	Quantidade de Amostras
Monoqueima	Brilhante	1
Monoqueima	Branco-Brilhante	1
Monoporosa	Branco-Brilhante	3
Monoporosa	Brilhante	1
Monoporosa	Mate	3
Porcelanato	Mate	4

Sendo assim, para o desenvolvimento do estudo, foram escolhidas duas amostras destas: uma coube à tipologia denominada Branco-Brilhante de Monoporosa, outra coube à tipologia denominada Mate de Porcelanato.

5.2 AVALIAÇÃO DO METAMERISMO

O estudo das variáveis para detecção de metamerismo exigiu uma adaptação das peças de revestimento cerâmico. Para cada tipologia, foram feitas quatro peças; cada peça era dividida em 3 faixas, uma exclusivamente com biscoito, outra com biscoito e engobe, e a última com a união de biscoito, engobe e esmalte, como mostra a Figura 5.1. As faixas que continham a aplicação de engobe e/ou esmalte foram realizadas em véu campana.

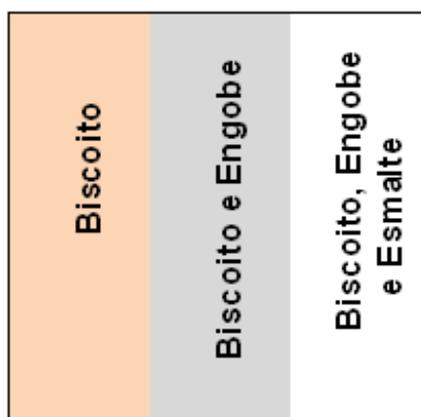


Figura 5.1: Adaptação da peça de revestimento cerâmico para investigar a influência de variáveis processuais na ocorrência do fenômeno do metamerismo.

5.2.1 Variação na camada de esmalte

A fim de analisar se havia ou não relação entre camada de esmalte com efeito metamérico, foram realizadas variações na camada de esmalte das peças nas duas tipologias estudadas. Para cada regulagem na camada do insumo realizada no véu campana, era efetuada a passagem de quatro peças pelo mesmo. As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam respectivamente as variações realizadas para as peças Branco-Brilhantes de Monoporosa, e para as Mates de Porcelanato.

Tabela 5.2: Variações na camada do esmalte branco-brilhante de monoporosa.

Engobe		Esmalte	
Camada (g)	ρ (g/cm ³)	Camada (g)	ρ (g/cm ³)
55	1,87	90	1,87
55	1,87	110	1,87
55	1,87	130	1,87
55	1,87	150	1,87

A camada de insumo foi controlada através de uma bandeja metálica no formato da peça cerâmica. Onde a mesma é tarada em uma balança digital de 0,01g de precisão, e logo em seguida ocorreu a passagem desta bandeja pelo equipamento de aplicação do insumo, sendo levada novamente a balança para a análise de seu peso.

Tabela 5.3: Variações na camada do esmalte Mate de Porcelanato

Engobe		Esmalte	
Camada (g)	ρ (g/cm ³)	Camada (g)	ρ (g/cm ³)
80	1,87	50	1,87
80	1,87	60	1,87
80	1,87	70	1,87
80	1,87	90	1,87

5.2.2 Variação na formulação do material opacificante, brilhante e suspensivo

Para cada processo escolhido, foi realizada a variação no percentual de material opacificante (zirconita), brilhante (quartzo) e suspensivo (caulim), nos seguintes percentuais: 1, 2 e 4% em sobrecarga, respectivamente.

Para cada esmalte selecionado, foram separados 10 potes no total, 3 para as variações de percentual de cada material, e 1 pote para o esmalte padrão. A pesagem dos materiais foi efetuada em uma balança digital de 0,01g de precisão, sendo em seguida levados para a etapa de homogeneização.

Para o processo de aplicação, foram separados 4 peças engobadas de cada processo e, com o auxílio de um binil, ocorreu a aplicação. Antes desta, o procedimento foi umedecer a peça com uma esponja ou borrifador para evitar defeitos como furos e *pin-holes*. A abertura dos binis utilizados foram os de 0,04mm para esmaltes de monoporosa, e 0,02mm para os de porcelanato, deve-se isto à maior viscosidade dos esmaltes de monoporosa.

5.2.3 Análise da influência dos corantes

Para analisar a influência de cada corante em relação ao metamerismo, foram utilizados os 13 corantes do kit Maxi, onde cada corante era adicionado em apenas um pote, em uma quantidade de 1% em sobrecarga no esmalte.

Foi realizado o mesmo método da aplicação do material opacificante, brilhante e suspensivo, ou seja, foram separados 13 potes para adicionar os corantes, sendo

que em cada pote era adicionado apenas um corante, e 1 pote para o esmalte padrão.

A pesagem dos corantes foi efetuada em uma balança digital de 0,01g de precisão, sendo em seguida levados para a etapa de homogeneização. O processo de aplicação ocorreu com o auxílio de um binil de abertura 0,2mm para o esmalte mate de porcelanato, e de 0,04mm para o esmalte branco-brilhante de monoporosa. A aplicação ocorreu em 4 peças engobadas e umidificadas de cada processo. A Tabela 5.4 apresenta as misturas investigadas.

Tabela 5.4: Misturas entre corantes.

Misturas	Corantes	Quantidade *(%)
1	<i>A</i>	1
2	<i>B</i>	1
3	<i>C</i>	1
4	<i>D</i>	1
5	<i>A</i>	0,5
	<i>B</i>	0,5
6	<i>A</i>	0,33
	<i>B</i>	0,33
	<i>C</i>	0,33
7	<i>A</i>	0,25
	<i>B</i>	0,25
	<i>C</i>	0,25
	<i>D</i>	0,25

* Realizada em sobrecarga

Após a análise de cada corante em cada processo, foram realizados uma mistura entre os 4 corantes que mais obtiveram o índice metamérico em cada esmalte de maneira separada. Supondo que os corantes *A*, *B*, *C* e *D* apresentaram respectivamente os maiores índices de metamerismo, nessa ordem, de maior para menor.

Após a realização da pesagem das misturas em uma balança digital de 0,01g de precisão, ocorreram as etapas de homogeneização, umedecimento das peças e

aplicação dos esmaltes. As misturas foram feitas para as duas tipologias de esmaltes, sendo que os corantes utilizados não eram necessariamente os mesmos.

5.2.4 Variação de temperatura da peça

Outra variável investigada foi a temperatura de resfriamento das peças após queima. Esta variação foi obtida devido ao resfriamento lento que as peças possuem após saída do forno. As temperaturas eram medidas com um auxílio de um pirômetro ótico.

5.3 QUEIMA

As peças cerâmicas investigadas foram submetidas a queima em fornos industriais. As temperaturas foram de aproximadamente 1140°C em ciclo de 45 minutos para peças de monoporosa, e 1205°C em ciclo de 37 minutos para peças de porcelanato.

5.4 ANÁLISE DO METAMERISMO

O metamerismo investigado neste trabalho foi o por iluminantes, onde o fenômeno resulta da troca de iluminantes, para um mesmo observador. Sendo assim, as 4 peças de cada variável investigada, uma como peça padrão, e a partir dela achava-se a variação de cor (Lh , ah , bh) para todos os três iluminantes utilizados no trabalho ($D_{65}/10^\circ$, $F_{11}/10^\circ$ e $A/10^\circ$). A avaliação foi realizada pelo cálculo de diferenças de cor (ΔE). Em alguns casos, utilizou-se o auxílio das curvas espectrais que o espectrofotômetro SPECTRO GUIDE (KAP.NR 6834 – Série SR . NR. 104. 21.47 , fabricante BYK) As Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam exemplo dos valores de coordenadas colorimétricas de quatro peças investigadas. Como observado, cada iluminante proporciona coordenadas colorimétricas diferente dos demais. Sendo assim, cada peça possui três ΔE 's, um para cada iluminante. A partir daí, foi calculada a diferença do maior para o menor valor de ΔE em uma mesma peça para os três iluminantes. Feito isso para todas as peças, foi calculada a média dessas diferenças. A Tabela 5.8 apresenta a diferença e a média dos valores de ΔE obtidos. Quanto mais baixo fosse o valor da média das amplitudes dos ΔE 's, menor seria o aparecimento do efeito metamérico nessas peças.

Tabela 5.5: Coordenadas colorimétricas para o iluminante $D_{65}/10^\circ$.

Peças	Lh	ah	bh	ΔE
-------	------	------	------	------------

STD	90	5	5	
2	89,51	4,5	4,75	0,743
3	89,75	4,75	4,5	0,612
4	89,9	4,8	4,55	0,502

Tabela 5.6: Coordenadas colorimétricas para o iluminante $F_{11}/10^\circ$.

Peças	Lh	ah	bh	ΔE
STD	89,9	4,88	4,95	
2	89,42	4,4	4,63	0,750
3	89,72	4,71	4,39	0,612
4	89,81	4,7	4,49	0,502

Tabela 5.7: Coordenadas colorimétricas para o iluminante $A/10^\circ$.

Peças	Lh	ah	bh	ΔE
TD	89,5	4,9	4,9	
	29,09	4,39	4,53	0,752
	39,31	4,73	4,35	0,606
	49,39	4,79	4,45	0,476

Tabela 5.8: Diferença e média dos valores de ΔE .

Peças	Valor
2	0,008
3	0,006
4	0,026
Média	0,013

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISE DAS REFERÊNCIAS

As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam, respectivamente, as variações colorimétricas das cores (ΔE), com 3 distintos iluminantes ($D_{65}/10^\circ$, $A/10^\circ$ e $F_{11}/10^\circ$) das 4 peças brancas-brilhantes de monoporosa e 4 peças mates de porcelanato esmaltado, investigadas neste trabalho.

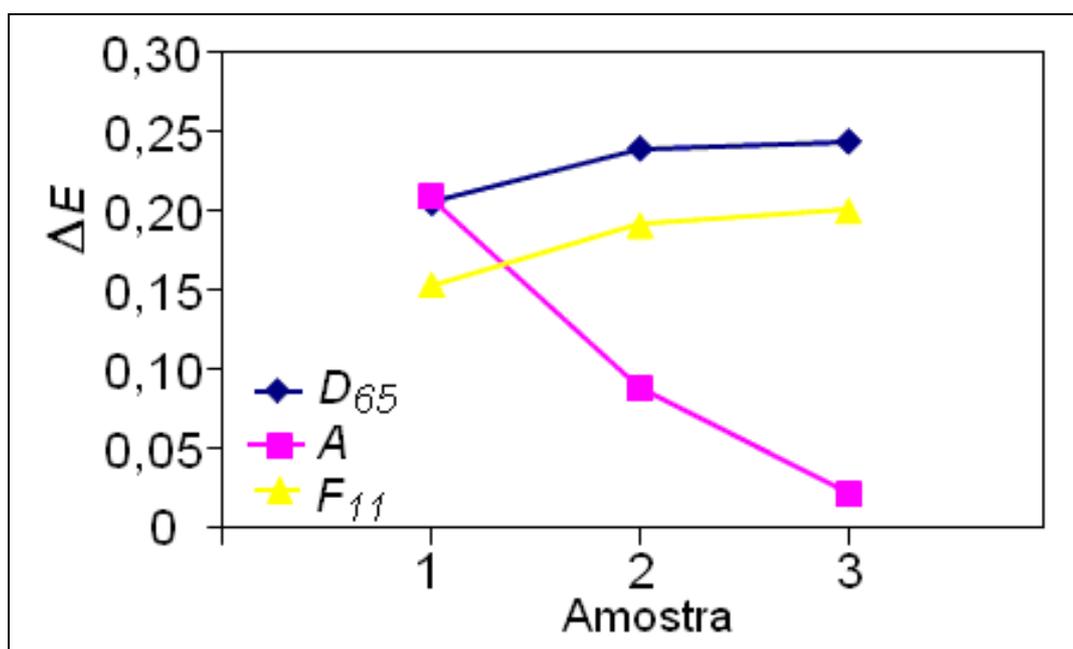


Figura 6.1: Análise do metamerismo do esmalte branco-brilhante de monoporosa.

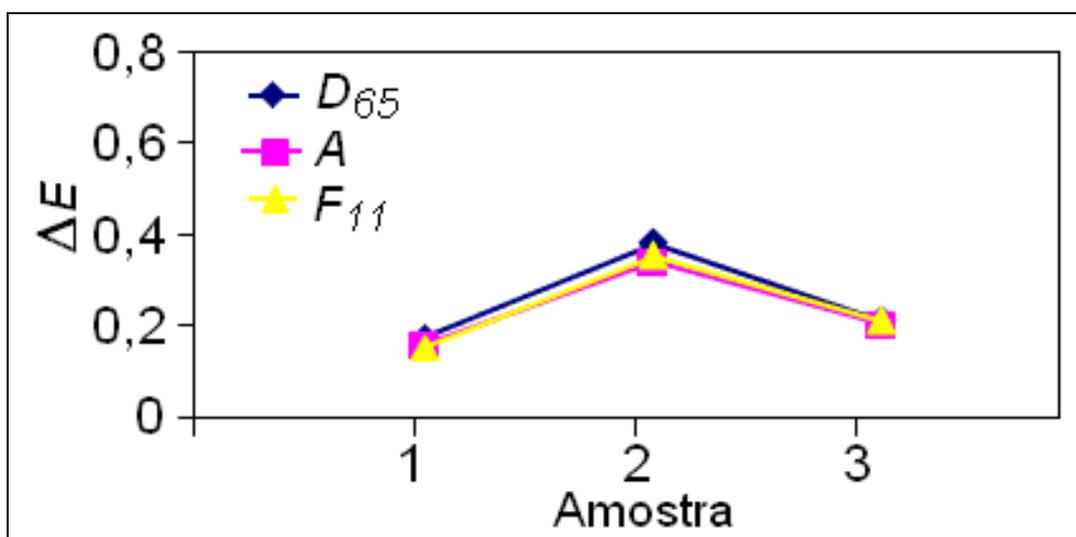


Figura 6.2: Análise do metamerismo do esmalte mate de porcelanato.

As peças branco-brilhantes de monoporosa apresentaram uma maior variação de tonalidade por troca de iluminantes em relação às peças mates de porcelanato esmaltado, com base na amplitude máxima de ΔE entre seus iluminantes de 0,22 (contra 0,05 do mate de porcelanato esmaltado). Deve-se isto, provavelmente, ao fato de que as peças de porcelanato esmaltado apresentarem uma quantidade relativamente maior de materiais opacificantes que, como visto anteriormente, obstruem a reflexão da luz, diminuindo gradativamente o fenômeno de metamerismo. Pelos parâmetros industriais, uma $\Delta E \geq 0,30$ já repercute na abertura de uma nova tonalidade.

6.2 ESTUDO DO METAMERISMO

6.2.1 Análise do metamerismo no suporte, engobe e esmalte

A análise do metamerismo nas camadas suporte do revestimento cerâmico é apresentada nas Figura 6.3 (para a monoporosa) e Figura 6.4 (para o porcelanato).

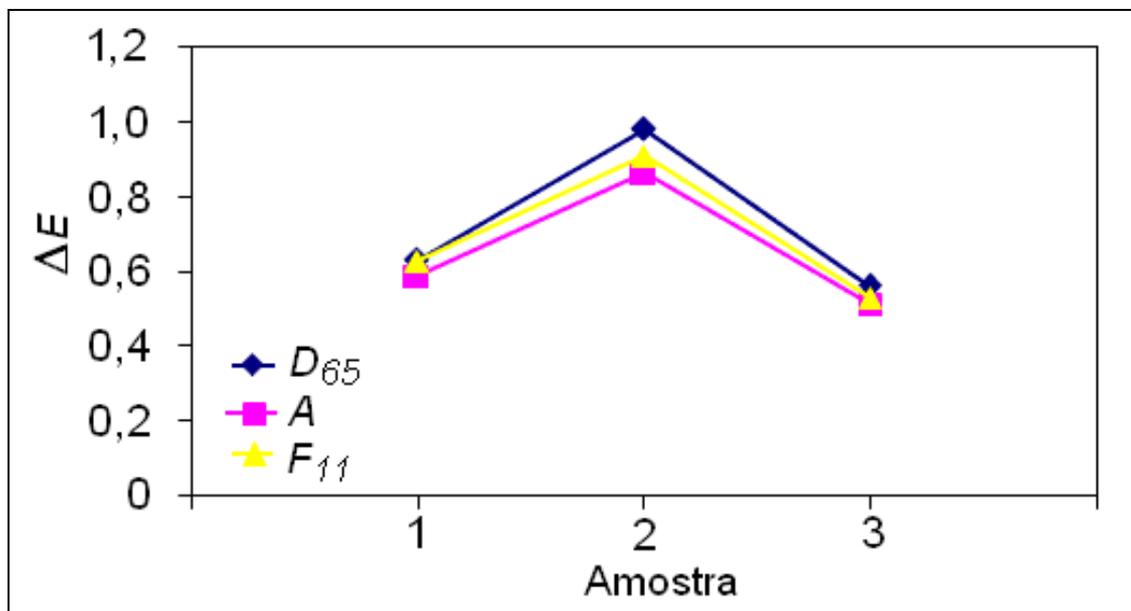


Figura 6.3: Análise do metamerismo do suporte da peça esmalte branco-brilhante de monoporosa.

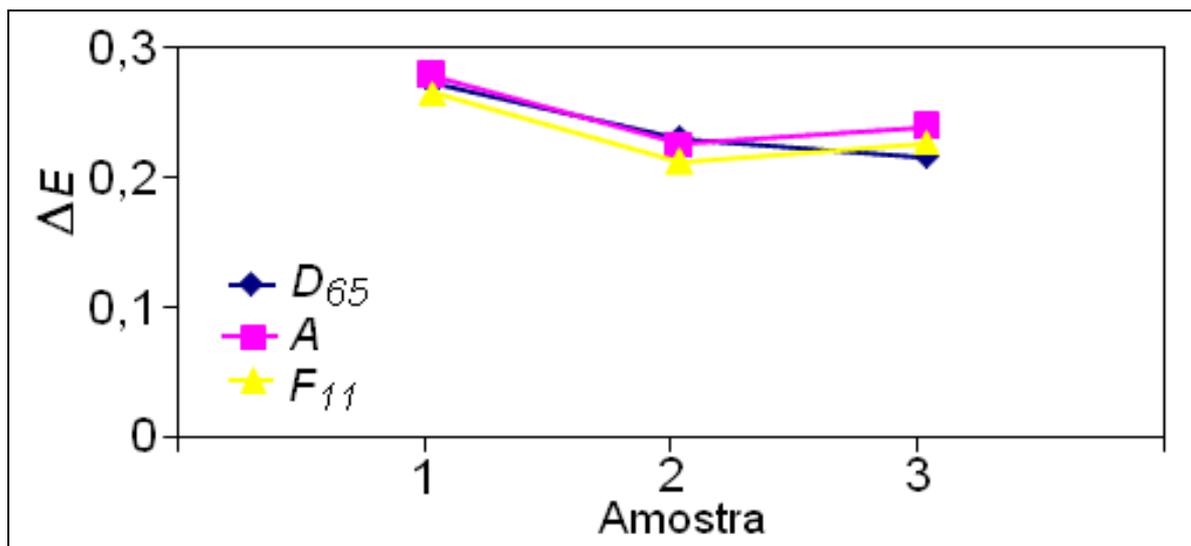


Figura 6.4: Análise do metamerismo do suporte da peça mate de porcelanato esmaltado.

A média da amplitude das variações colorimétricas (ΔE) das quatro peças de monoporosa para os três iluminantes fornecidos foram de 0,069. E para as peças de porcelanato foram de 0,018. Com isso percebe-se que o suporte de monoporosa apresenta um maior valor de metamerismo quando comparadas as de porcelanato. As Tabelas 6.1 e Tabela 6.2 apresentam os valores individuais das coordenadas colorimétricas para o iluminante $D_{65}/10^\circ$, obtidos para os suportes investigados, apresentados nas Figura 6.5 (monoporosa) e Figura 6.6 (porcelanato).

Tabela 6.1: Coordenadas colorimétricas para o suporte de monoporosa.

Lh	ah	bh
62,68	10,4	13,9

Tabela 6.2: Coordenadas colorimétricas para o suporte de porcelanato.

Lh	ah	bh
57,35	2,51	8,12

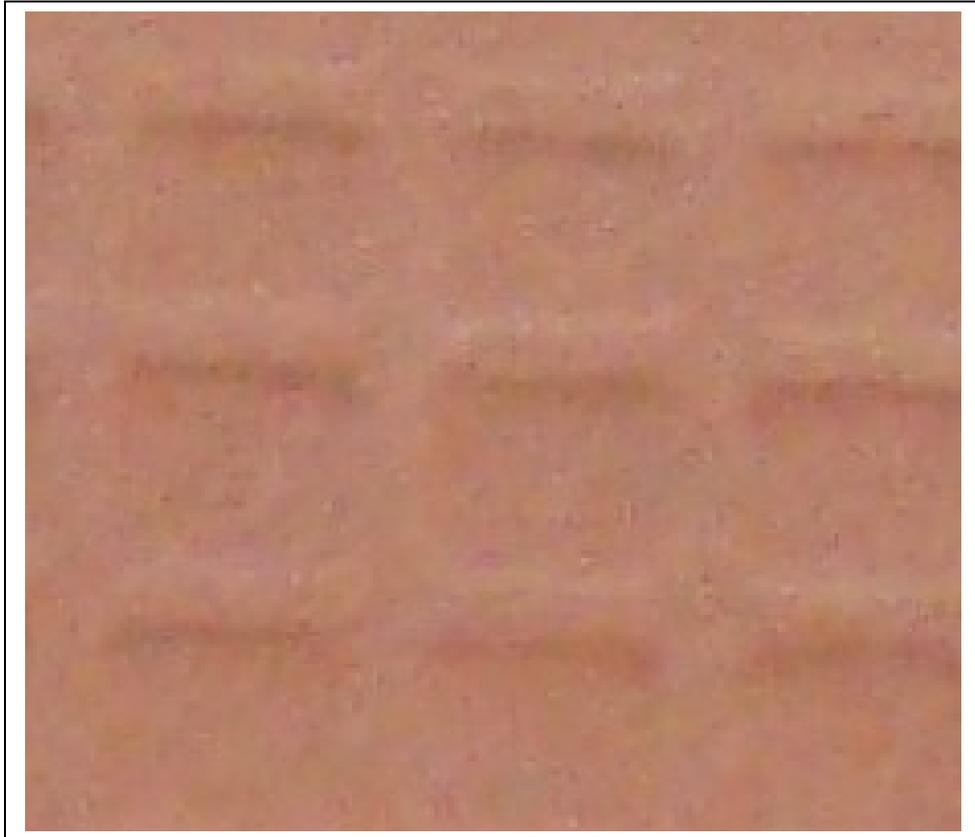


Figura 6.5: Suporte da peça branco-brilhante monoporosa.



Figura 6.6: Suporte da peça mate de porcelanato esmaltado.

Como os dados das Tabela 6.1 e Tabela 6.2 indicam, as peças de monoporosa apresentam um valor de Lh , ah e bh maiores que as de porcelanato, sendo, portanto, mais claras, mais avermelhadas e mais amareladas. Observando os gráficos de reflectância dessas cores (item 4.2.1.1, Figura 4.5), constata-se que as mesmas são relativamente altas. Somando-se a isso a intensidade das cores de monoporosa, bem mais elevadas que as de porcelanato, pode-se justificar a ocorrência do fenômeno do metamerismo. Outro fator a ser considerado, é que a peça de porcelanato (Figura 6.6) possui uma cor acinzentada, e o de monoporosa uma cor bege avermelhada (Figura 6.5),. O cinza possui uma reflexão da luz menor que o bege avermelhado, contribuindo para o aparecimento do metamerismo.

As variações colorimétricas para a camada de engobe das peças investigadas são apresentadas nas Figura 6.7 e Figura 6.8, respectivamente, para a branco-brilhante monoporosa e a mate porcelanato esmaltado.

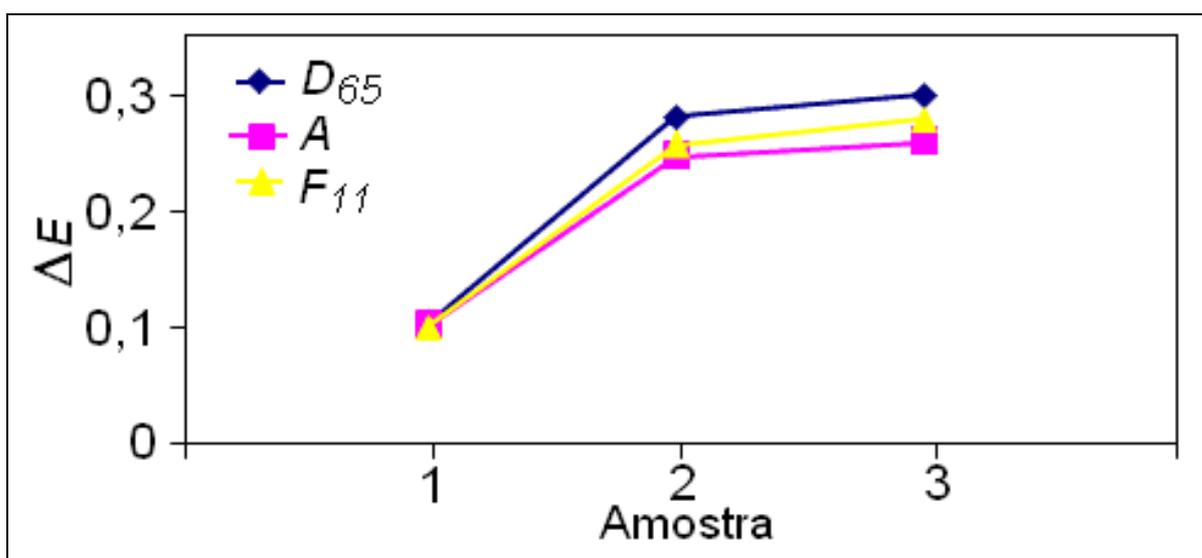


Figura 6.7: Análise do metamerismo do engobe da peça esmalte branco-brilhante de monoporosa.

A média de amplitude das variações dos ΔE 's para o engobe das peças de monoporosa nos iluminantes $D_{65}/10^\circ$, $F_{11}/10^\circ$ e $A/10^\circ$ foram de 0,026. Já o engobe das peças de porcelanato apresentou ΔE de 0,04, ficando próxima do valor médio de ΔE do engobe das peças de monoporosa. Deve-se isso ao fato de que os engobes

são empregados com as mesmas finalidades em ambos os processos: serem suficientemente opacos para “esconder” o suporte do corpo cerâmico.

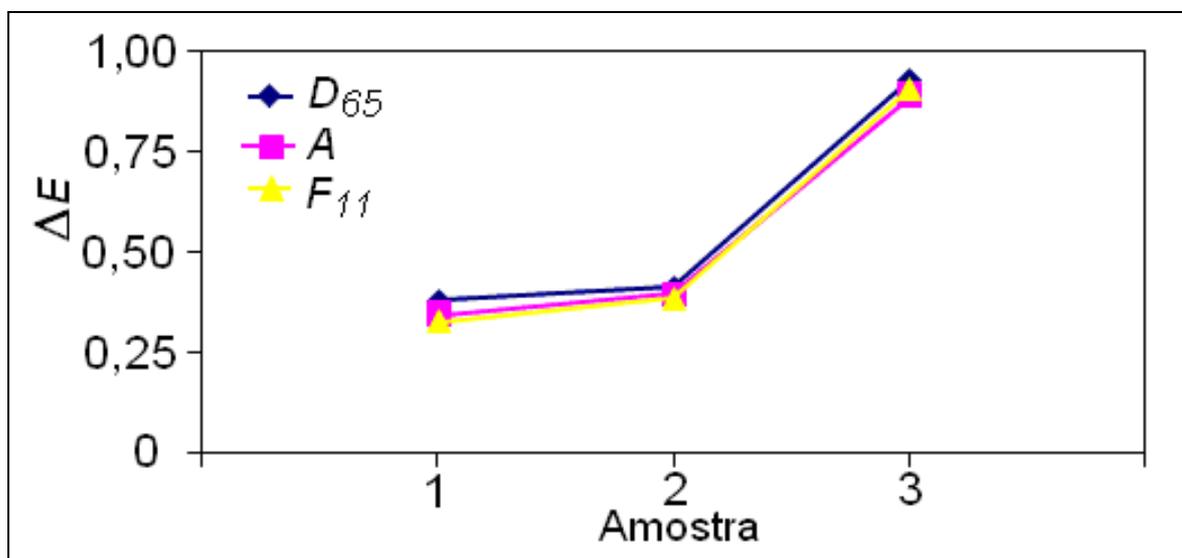


Figura 6.8: Análise do metamerismo do engobe da peça mate porcelanato esmaltado.

As variações colorimétricas para a camada de esmalte das peças investigadas são apresentadas nas Figura 6.9 e Figura 6.10, respectivamente, para a branco-brilhante monoporosa e a mate porcelanato esmaltado.

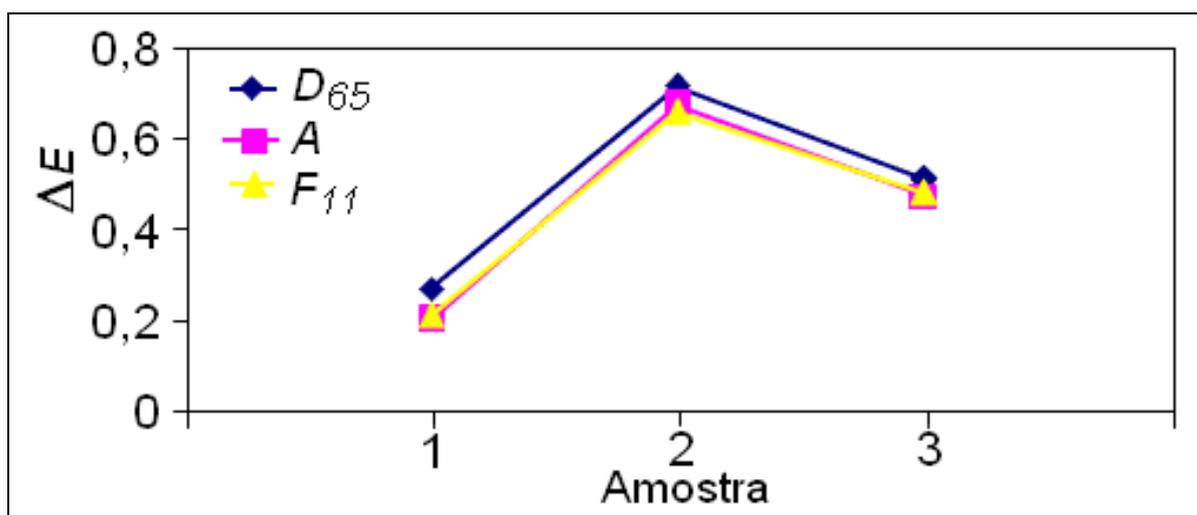


Figura 6.9: Análise do metamerismo do esmalte da peça esmalte branco-brilhante de monoporosa.

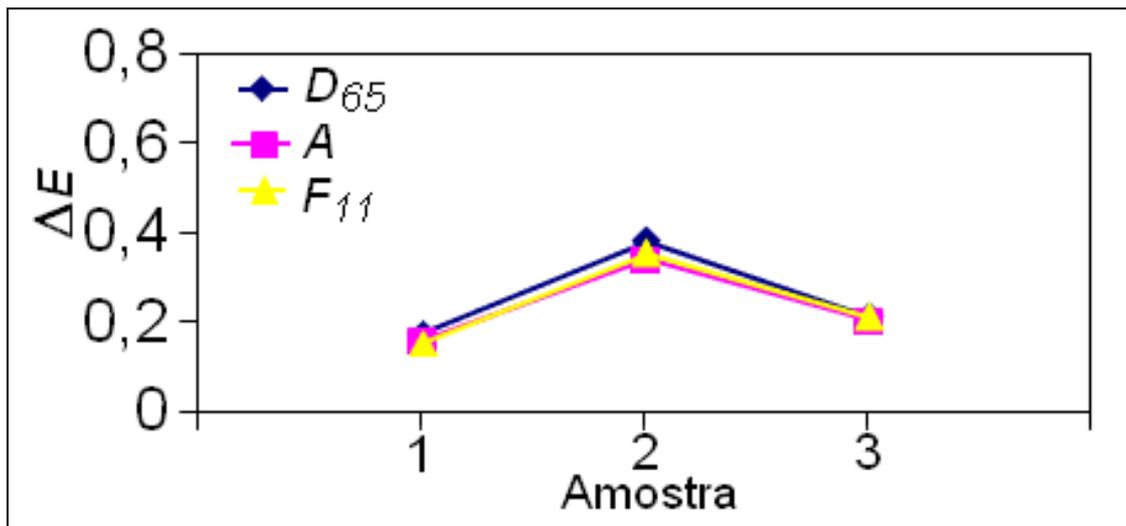


Figura 6.10: Análise do metamerismo do esmalte da peça mate porcelanato esmaltado.

Como se pode observar, o esmalte de monoporosa apresentou uma característica metamérica maior que o de porcelanato, o valor foi de 0,054 do material branco-brilhante, contra 0,023 do material mate porcelanato. Sabe-se que materiais brilhantes tendem a possuir um maior índice de reflexão da luz quando comparados a materiais mates, onde este tipo de esmalte apresenta uma presença elevada de materiais opacificantes que, nitidamente, obstruem a passagem da luz, dando créditos ao resultado.

6.2.2 Variação na camada de esmalte

As variações experimentais na camada do esmalte cerâmico em ambas as peças cerâmicas (monoporosa e porcelanato) são apresentadas nas Tabela 6.3 e Tabela 6.4, respectivamente, através da média dos valores da amplitude da variação do ΔE .

Como é possível observar, com o aumento da camada de esmalte, aumenta o índice metamérico. Isto acontece devido ao esmalte de monoporosa ser mais “metamérico” do que seu engobe, como observado no item anterior. Ou seja, à medida que aumenta a camada de esmalte, o mesmo irá mascarar as propriedades metaméricas menores que seu engobe possui, intensificando a ocorrência do fenômeno.

Tabela 6.3: Valores metaméricos para a variação de camada realizada na peça esmaltada branco-brilhante de monoporosa.

Engobe		Esmalte		Média da amplitude do ΔE
Camada (g)	ρ (g/cm ³)	Camada (g)	ρ (g/cm ³)	
55	1,87	90	1,87	0,006
55	1,87	110	1,87	0,012
55	1,87	130	1,87	0,019
55	1,87	150	1,87	0,019

Tabela 6.4: Valores metaméricos para a variação de camada realizada na peça mate porcelanato esmaltado.

Engobe		Esmalte		Média da amplitude do ΔE
Camada (g)	ρ (g/cm ³)	Camada (g)	ρ (g/cm ³)	
70	1,87	50	1,87	0,031
70	1,87	60	1,87	0,018
70	1,87	70	1,87	0,015
70	1,87	90	1,87	0,013

Pelos dados da Tabela 6.4 para as peças porcelanato, constata-se que ocorre o efeito contrário do que no processo de monoporosa, onde o engobe é menos metamérico que seu esmalte. Assim, no porcelanato, o efeito metamérico do engobe é maior que o do esmalte (como pode ser observado no item anterior). Portanto, a partir da diminuição da camada de esmalte, as propriedades do engobe refletem nas características do produto, aumentando a ocorrência do metamerismo na peça.

6.2.3 Variação no percentual de material opacificante, brilhante e suspensivo

6.2.3.1 Material opacificante (zirconita)

As Tabela 6.5 e Tabela 6.6 apresentam os valores da amplitude de variação do ΔE para a aplicação de material opacificante (zirconita), juntamente com o esmalte padrão, nas peças monoporosa e de porcelanato, respectivamente.

Como indicam os dados das Tabelas 6.4 e 6.5, a aplicação de zirconita em esmaltes, muito utilizado para manutenção de tonalidade, resultam em ambas as peças uma diminuição da amplitude de variação de ΔE , devido à diminuição da reflexão da luz, amenizando o efeito metamérico.

Tabela 6.5: Aplicação de zirconita em peça esmalte branco-brilhante de monoporosa.

Variações no esmalte	Média da amplitude do ΔE
STD	0,027
1% Zirconita	0,22
2% Zirconita	0,11
4% Zirconita	0,13

Tabela 6.6: Aplicação do zirconita em peça mate porcelanato esmaltado.

Variações no esmalte	Média da amplitude do ΔE
STD	0,023
1% Zirconita	0,021
2% Zirconita	0,007
4% Zirconita	0,008

6.2.3.2 Material brilhante (quartzo)

As Tabela 6.6 e Tabela 6.7 apresentam respectivamente os valores da amplitude de variação do ΔE com a adição de quartzo, em esmalte branco-brilhante de monoporosa e mate de porcelanato.

Como poderia ser esperado, as adições de quartzo nos esmaltes resultam em uma leve subida nos índices de metamerismo, quando comparado ao esmalte padrão, devido ao fato do mesmo proporcionar um vidro mais brilhante, gerando uma maior reflexão da luz.

Tabela 6.7: Aplicação de quartzo em peça esmalte branco-brilhante de monoporosa.

Variações no esmalte	Média da amplitude do ΔE
STD	0,027
1% quartzo	0,034
2% quartzo	0,034
4% quartzo	0,037

Tabela 6.8: Aplicação de quartzo em peça mate porcelanato esmaltado.

Variações no esmalte	Média da amplitude do ΔE
STD	0,023
1% quartzo	0,033
2% quartzo	0,03
4% quartzo	0,031

6.2.3.3 Material suspensivo (caulim)

As Tabela 6.9 e Tabela 6.10 apresentam respectivamente os valores da amplitude de variação do ΔE com a adição de caulim, em esmalte branco-brilhante de monoporosa e mate de porcelanato.

Tabela 6.9: Aplicação de caulim em peça esmalte branco-brilhante de monoporosa.

Variações no esmalte	Média da amplitude do ΔE
STD	0,027
1% caulim	0,022
2% caulim	0,020
4% caulim	0,020

Tabela 6.10: Aplicação de caulim em peça mate porcelanato esmaltado.

Variações no esmalte	Média da amplitude do ΔE
STD	0,023
1% caulim	0,023
2% caulim	0,022
4% caulim	0,030

A adição do caulim em esmaltes cerâmicos, que possui a finalidade de promover a não-decantação da suspensão, não interfere na ocorrência do metamerismo, podendo ser descartada a hipótese de que, no esmalte mate de porcelanato, que possui maior percentual de materiais suspensivos em sua formulação, são menos metaméricos devido a isto.

6.2.4 Análise da influência dos corantes

As Tabelas 6.11 e Tabela 6.12 apresentam respectivamente os valores da amplitude de variação do ΔE para esmaltes branco-brilhantes de monoporosa e esmaltes mates de porcelanato, resultantes da avaliação de cada corante do Kit Maxi com o metamerismo.

Os valores dos corantes destacados em azul que apresentam os menores índices de metamerismo são os Maxis 3 e 7 para ambos os processos. No Maxi 3, a cor predominante é a cinza, já para o 7, é o preto. O cinza e o preto têm a característica de serem cores escuras, que possuem um índice de reflexão das cores baixo, como pode ser observado na Figura 6.11.



Figura 6.11. Comparação em corante Maxi 3 e Maxi 7 para as peças monoporosa e porcelanato.

Tabela 6.11: Aplicação de corantes em esmalte branco-brilhante de monoporosa.

Variações no esmalte	Média da amplitude do ΔE
STD	0,054
Maxi 1	0,186
Maxi 2	0,085
Maxi 3	0,039
Maxi 4	0,086
Maxi 5	0,06
Maxi 6	0,198
Maxi 7	0,031
Maxi 8	0,089
Maxi 9	0,096
Maxi 10	0,047
Maxi 11	0,051
Maxi 12	0,097
Maxi 13	0,073

Tabela 6.12: Aplicação de corantes em esmalte mate de porcelanato.

Variações no esmalte	Média da amplitude do ΔE
STD	0,023
Maxi 1	0,066
Maxi 2	0,106
Maxi 3	0,026
Maxi 4	0,035
Maxi 5	0,057
Maxi 6	0,138
Maxi 7	0,015
Maxi 8	0,037
Maxi 9	0,135
Maxi 10	0,047
Maxi 11	0,888
Maxi 12	0,036
Maxi 13	0,053

Outro motivo para os corantes Maxi 3 e Maxi 7 não serem prejudiciais ao fenômeno estudado é que, como visto, quando comparados os gráficos de espectro visível de duas peças sujeitas ao fenômeno de metamerismo, as suas curvas devem se cruzar em no mínimo três pontos, não ocorrendo isto nos gráficos destes corantes, conforme as Figura 6.12, Figura 6.13, Figura 6.14 e Figura 6.15.

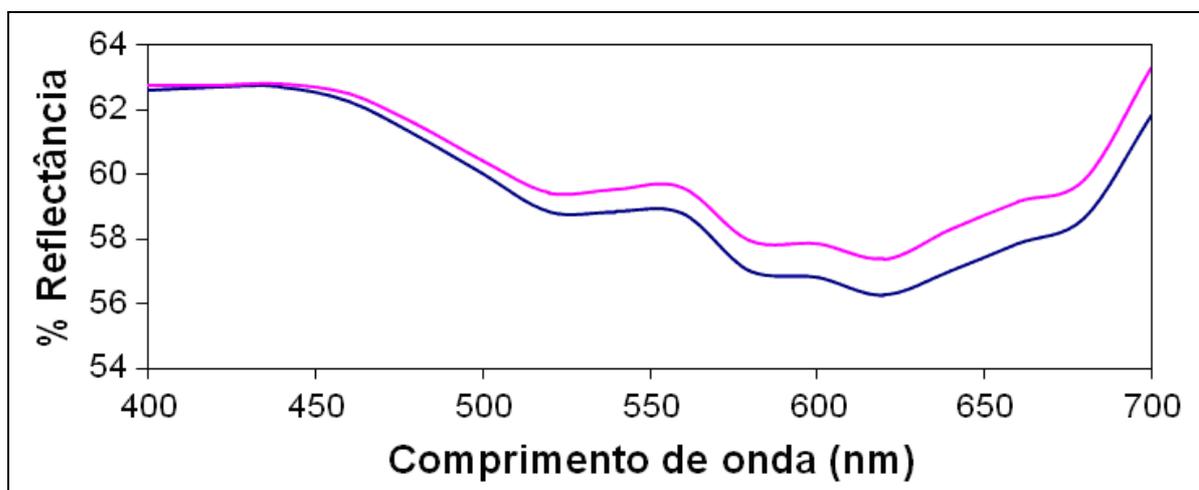


Figura 6.12: Curva espectral para o Maxi 3 em esmalte branco-brilhante de monoporosa.

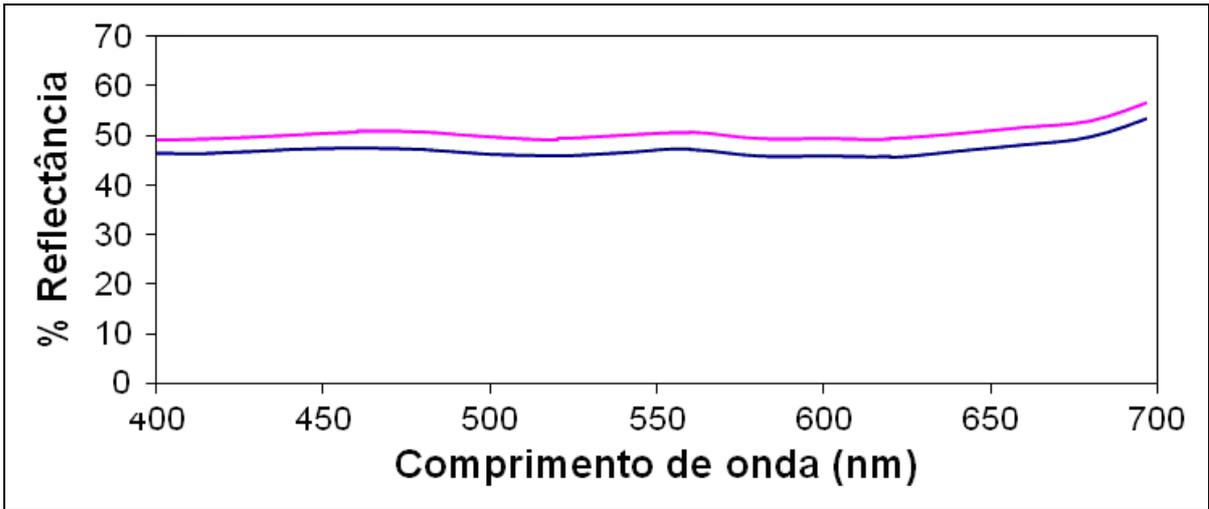


Figura 6.13. Curva espectral para o maxi 3 em esmalte mate de porcelanato.

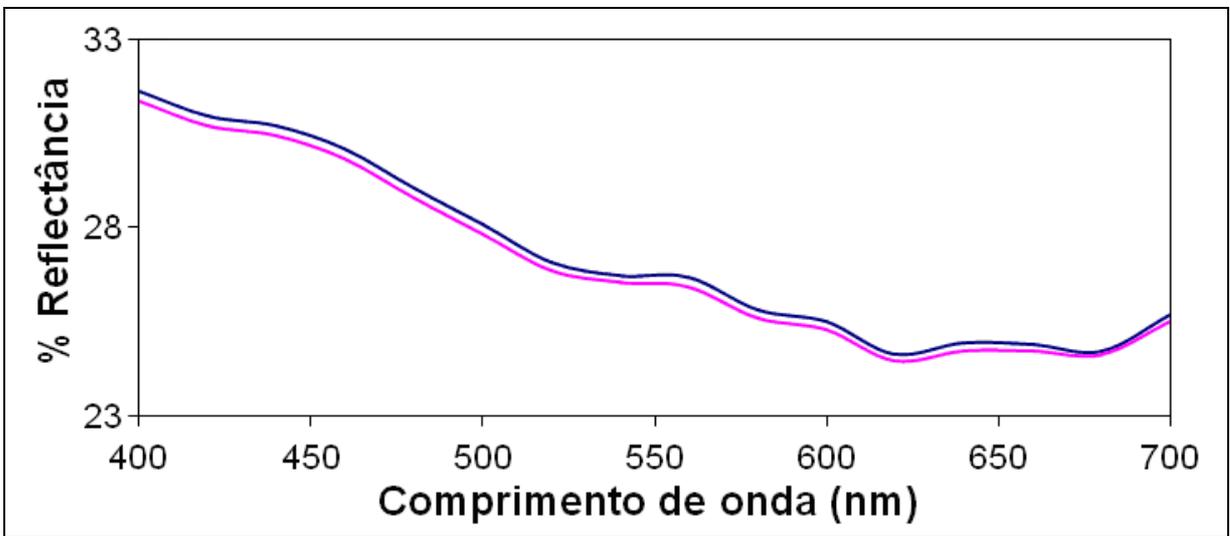


Figura 6.14: Curva espectral para o Maxi 7 em esmalte branco-brilhante de monoporosa.

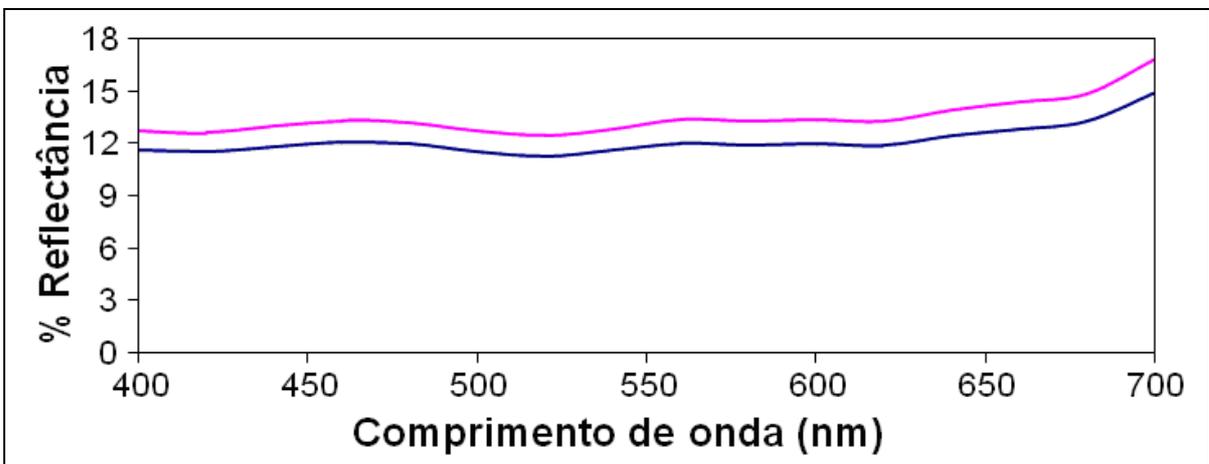


Figura 6.15. Curva espectral para o maxi 7 em esmalte mate de porcelanato.

No esmalte mate, o Maxi 6 é uma cor marrom avermelhada e o Maxi 11, que apresentou o maior índice de metamerismo, é amarelada. Já no esmalte brilhante de monoporosa, o Maxi 1 é o azul claro, e o Maxi 6 é quase o mesmo marrom avermelhado do porcelanato.

A intensidade da ocorrência do fenômeno de metamerismo dá-se em função de que essas cores, conforme os gráfico de espectro de duas amostras de cada corante mostrados na Figura 6.17 e Figura 6.18, respectivamente, Maxi 6 e Maxi 11, para a peça de porcelanato, possuem uma reflexão da luz elevada, e que na maioria das vezes, apresentam cruzamentos em suas curvas espectrais, o que confirma um comportamento metamérico.

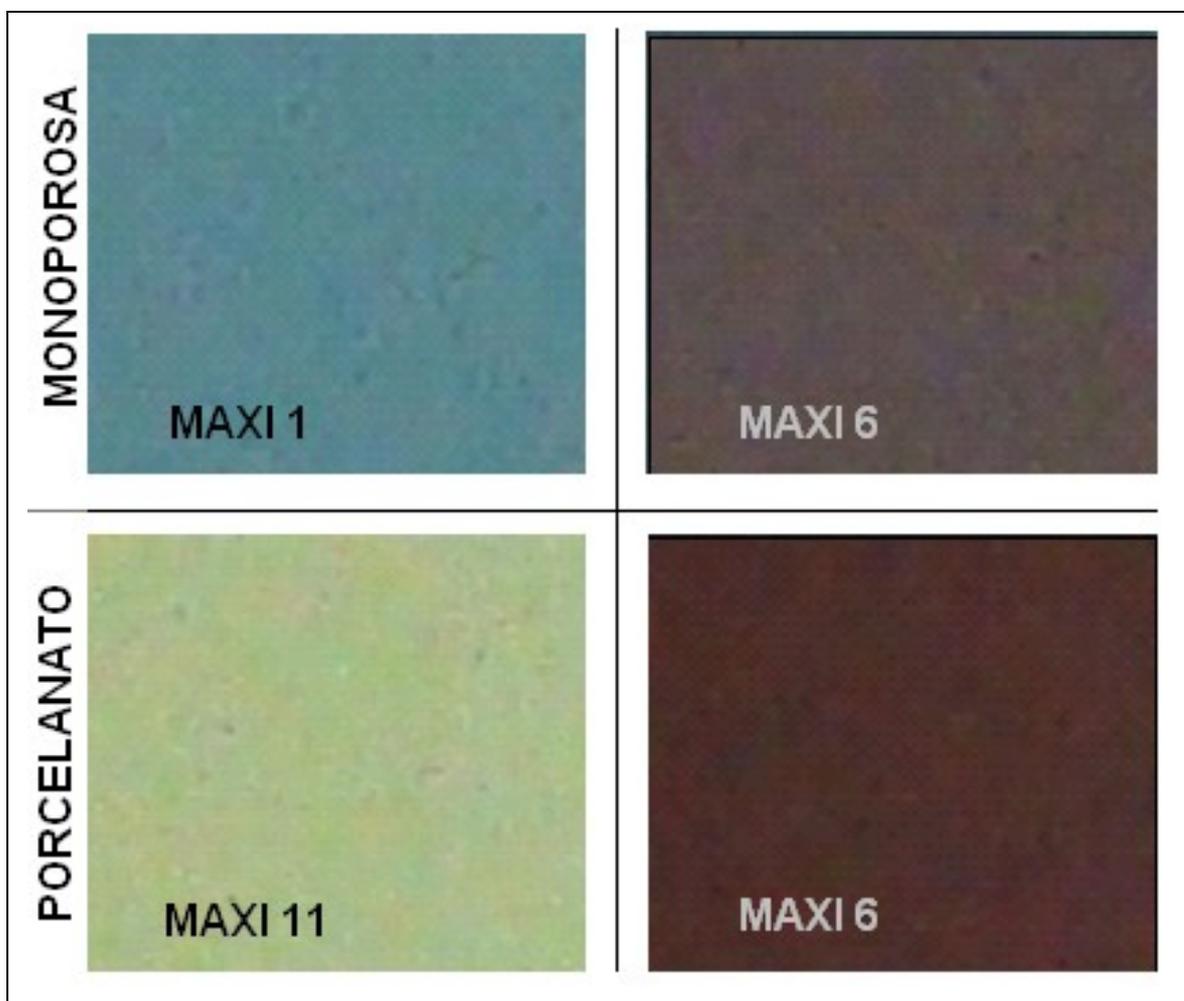


Figura 6.16. Comparação em corante Maxi 1 e Maxi 6 para as peças monoporosas e Maxi 11 e Maxi 6 para peças de porcelanato.

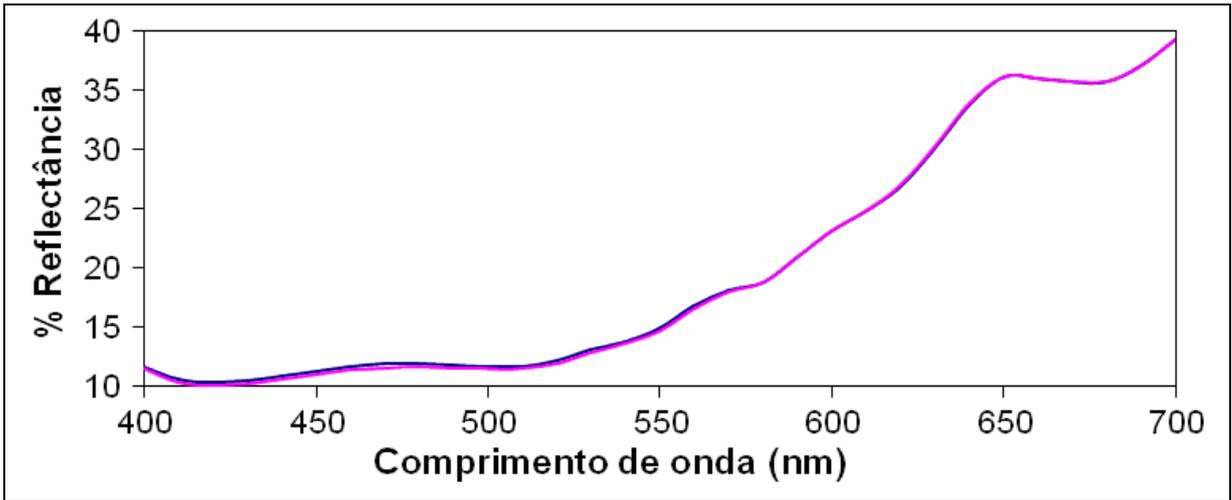


Figura 6.17: Curva espectral para o Maxi 6 em esmalte mate de porcelanato.

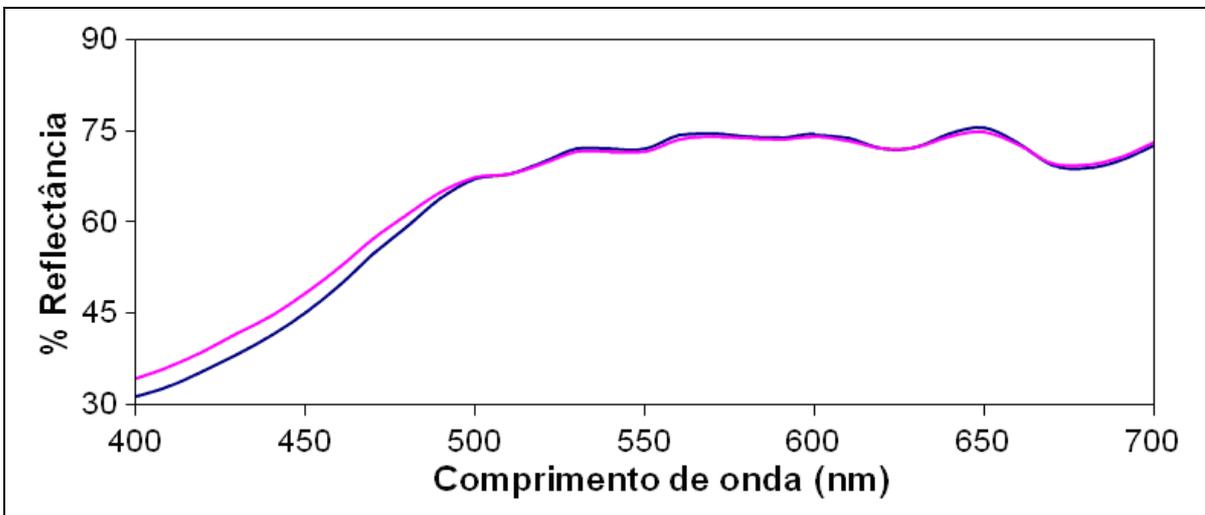


Figura 6.18: Curva espectral para o Maxi 11 em esmalte mate de porcelanato.

Para as peças monoporosas, os corantes Maxi 1 (azul) e Maxi 6 (marrom avermelhado) resultaram nas curvas espectrais apresentadas nas Figura 6.19 e Figura 6.20, pelas quais visualiza-se um significativo número de pontos de cruzamento, evidenciando os requisitos do fenômeno do metamerismo.

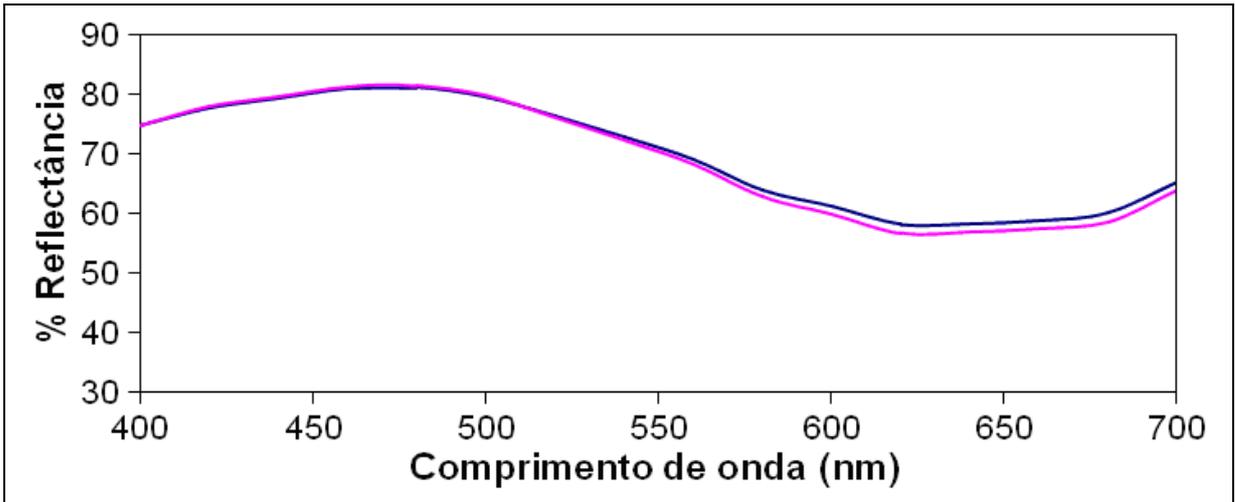


Figura 6.19: Curva espectral para o Maxi 1 em esmalte branco-brilhante de monoporosa.

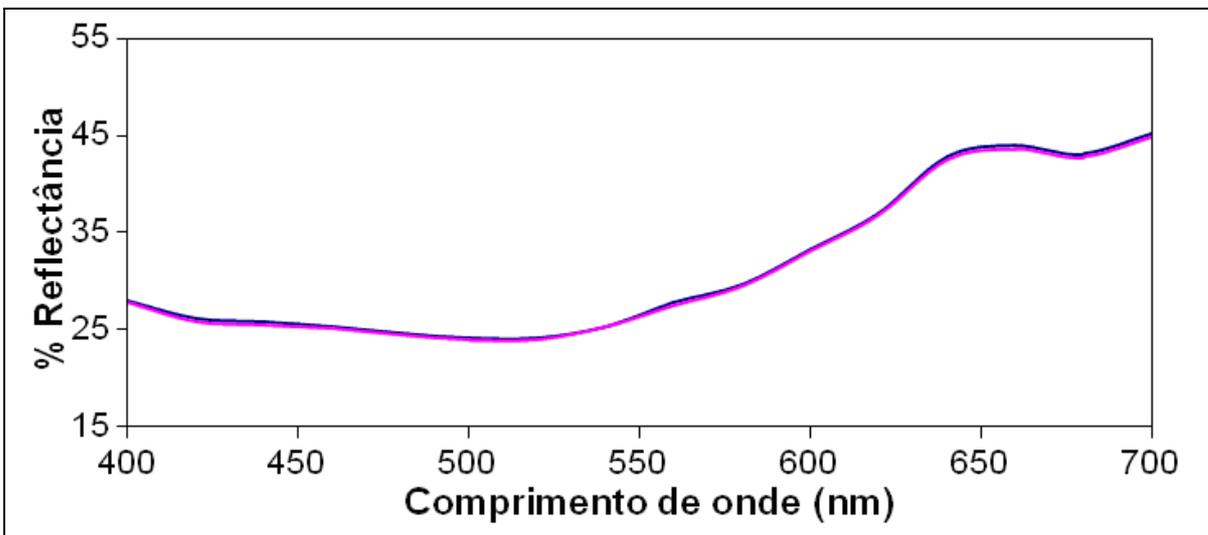


Figura 6.20: Curva espectral para o Maxi 6 em esmalte branco-brilhante de monoporosa.

6.2.5 Análise da influência da mistura entre corantes

As Tabela 6.13 e Tabela 6.14 apresentam os valores das médias da amplitude do ΔE para os quatro corantes que mais apresentaram índices de metamerismo e de algumas misturas destes pigmentos nas peças monoporosa e porcelanato esmaltado, respectivamente.

Tabela 6.13: Média da amplitude do ΔE das misturas entre corantes em esmalte branco-brilhante de monoporosa.

Variações no esmalte	Média da amplitude do ΔE
STD	0,052
Maxi 1	0,044
Maxi 6	0,052
Maxi 9	0,03
Maxi 12	0,026
Maxi 1 + 6	0,075
Maxi 1 + 6 + 9	0,091
Maxi 1 + 6 + 9 + 12	0,108

Tabela 6.14: Média da amplitude do ΔE das misturas entre corantes em esmalte mate de porcelanato.

Variações no esmalte	Média da amplitude do ΔE
STD	0,016
Maxi 2	0,2
Maxi 6	0,119
Maxi 9	0,072
Maxi 11	1,13
Maxi 2 + 11	0,036
Maxi 2 + 9 + 11	0,038
Maxi 1 + 2 + 6 + 11	0,02

No esmalte branco-brilhante de monoporosa, as misturas ficaram com índices levemente maiores que os corantes puros (Figura 6.21). Isso ocorreu provavelmente porque as cores formadas com as misturas destes pigmentos foram em tons mais claros que o Maxi 6, onde este corante possui um dos maiores índices de metamerismo relacionado a corantes puros em esmaltes branco-brilhantes. Também pelo fato de que essas misturas serem mais claras; o branco também possui um índice de reflectância maior, quando comparado ao preto, podendo estes fatores serem relacionados.

Já no esmalte mate de porcelanato, as misturas entre os principais corantes amenizaram os valores metaméricos, contrariando aparentemente a fundamentação

teórica. A intensidade das cores formadas deve ter atuado decisivamente nesse sentido. A mistura entre Maxi's 2 e 11, e Maxi's 2, 9 e 11 (Figura 6.22), proporcionaram um tom semelhante a azul claro (Maxi 1), que obteve um índice metamérico baixo. Já a mistura entre Maxi's 2, 6, 9 e 11, acarretou em uma cor que fica entre um cinza e preto (Maxi's 3 e 7, respectivamente). Esses corantes também possuem um índice metamérico bem baixo, sendo provavelmente a razão pela qual esta mistura ameniza tanto os valores metaméricos.

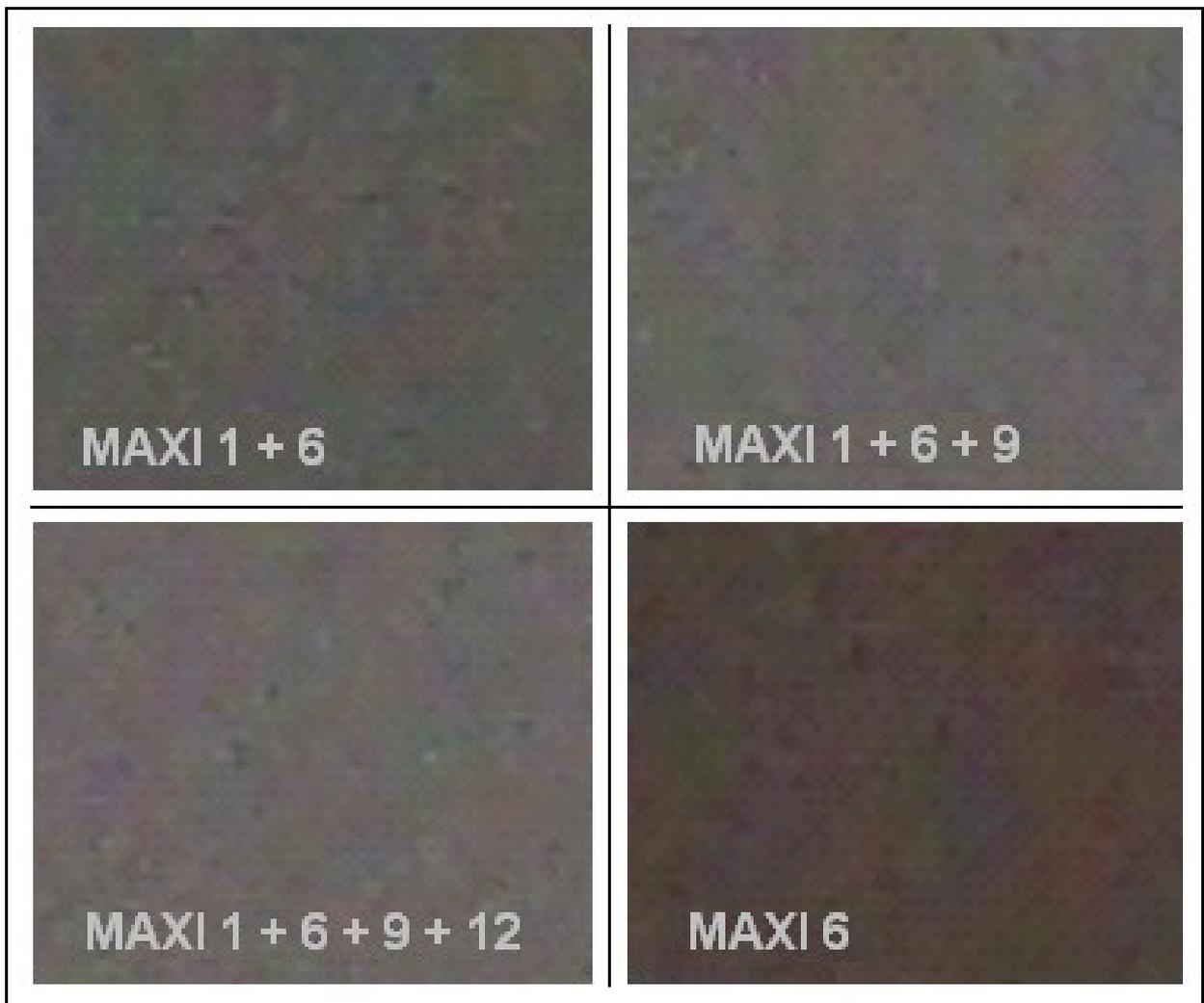


Figura 6.21. Comparação em misturas de corantes aplicados em peças monoporosas.

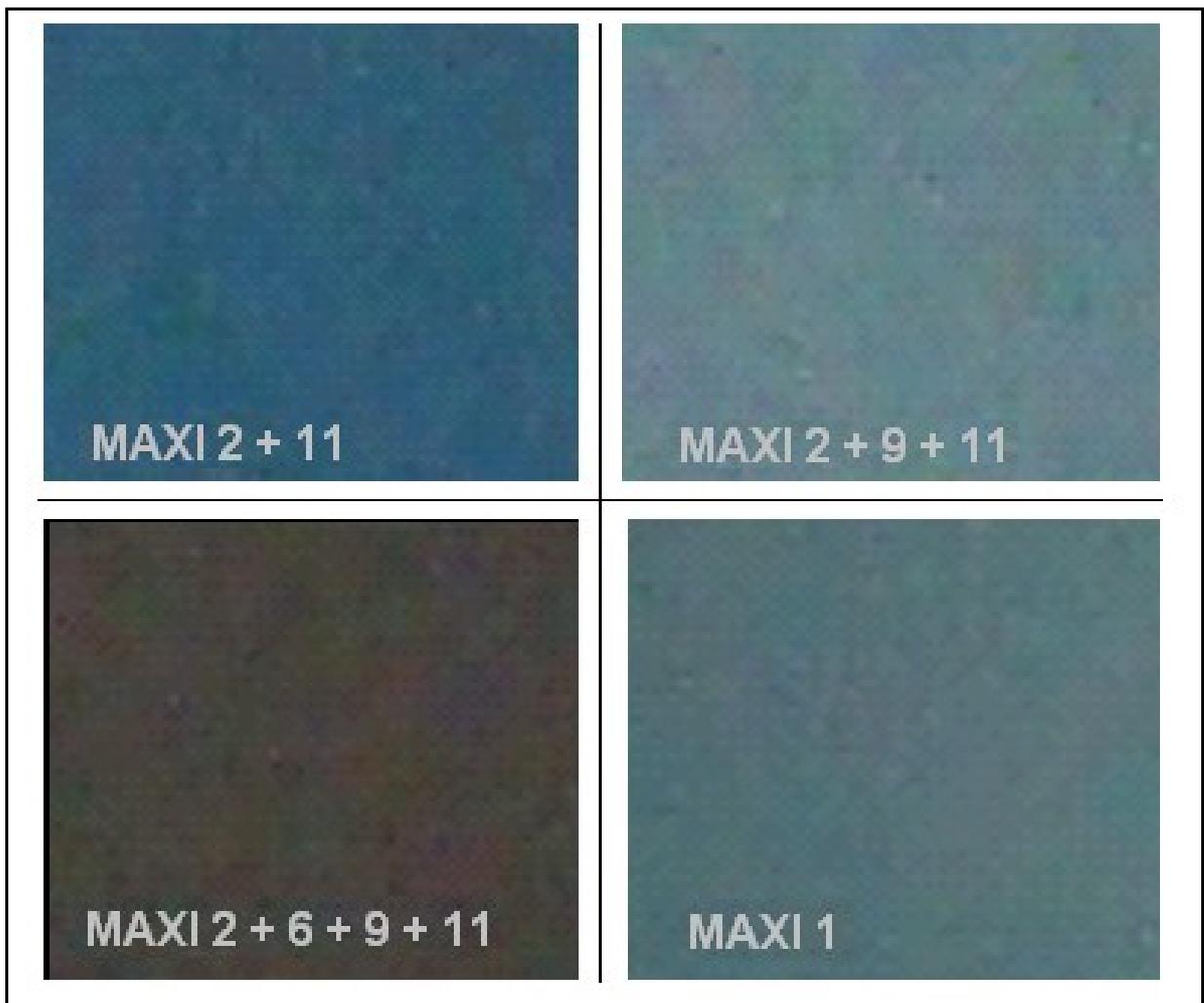


Figura 6.22. Comparação em misturas de corantes aplicados em peças de porcelanato.

6.2.6 Variação da temperatura da peça

A Tabela 6.15 apresenta os índices metaméricos das peças que possuem o esmalte branco-brilhante de monoporosa em três temperaturas diferentes, 75°C, 50°C e 25°C. Pelos valores obtidos, nota-se uma insignificante interferência da temperatura das peças branco-brilhantes de monoporosa na metameria das mesmas.

Já a Tabela 6.16 apresenta os valores metaméricos para a variação de temperatura no esmalte mate de porcelanato. Os valores metaméricos para o esmalte mate oscilaram com a variação de temperatura mais do que no caso da peça monoporosa.

Tabela 6.15: Análise do metamerismo do esmalte branco-brilhante de monoporosa com variações na temperatura da peça.

Temperatura da Peça	Média da amplitude do ΔE
75°C	0,012
50°C	0,011
25°C	0,015

Tabela 6.16: Análise metamérica do esmalte mate com variações na temperatura da peça de porcelanato.

Temperatura da Peça	Média da amplitude do ΔE
100°C	0,006
60°C	0,009
25°C	0,006

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos é possível inferir as seguintes conclusões:

-O suporte cerâmico em ambos os processos não influenciou significativamente ao aparecimento de metamerismo, já que sobre este é posta uma camada de engobe que possui a finalidade de cobrir esse corpo. O engobe é uma camada opaca que não apresenta interferência com relação ao metamerismo.

-Esmaltes que apresentam um reflexo maior da luz, como por exemplo, o branco-brilhante de monoporosa, em comparação com o mate de porcelanato, se destaca no aparecimento na característica metamérica. Diante disto, quando há um aumento na camada do esmalte branco-brilhante de monoporosa, a característica metamérica aumenta. Já, quando se aumenta a camada do mate de porcelanato, o metamerismo tende a diminuir.

-Matérias-primas que são comumente utilizadas no ramo cerâmico como o zirconita (opacificante, auxílio para amenizar variação de tonalidade), e quartzo (brilhante, auxílio para amenizar ataque químico), geram interferências neste fenômeno. A zirconita, por ser um opacificante, ameniza a reflexão da luz, gerando uma diminuição do metamerismo, ao contrário do quartzo que proporciona um aumento do brilho.

-A adição de corantes nos esmaltes é um fator que na maioria das vezes proporciona um aumento na característica metamérica, salve o corante preto e cinza que por serem cores escuras, possuem um percentual de reflectância baixo, acarretando na diminuição do metamerismo. Alguns corantes proporcionaram valores metaméricos elevados, com suas curvas de reflectância cruzando-se no mínimo três pontos.

-Já as misturas entre corantes não necessariamente concorrem para um aumento da ocorrência do metamerismo na peça cerâmico. A intensificação ou não do fenômeno dependerá significativa da cor formada, e não da quantidade de corantes envolvidos na mistura.

-A temperatura das peças não interfere significativamente na ocorrência (ou não) do fenômeno do metamerismo.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

-Comparar o metamerismo em esmaltes aplicados a véu campana e a cabine de disco;

-Avaliar a influência do local de exposição das peças no fenômeno de metamerismo, para verificar se há qualquer tipo de degradação nos materiais;

-Verificar a influência da intensidade dos corantes neste fenômeno;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANFACER, Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica de Revestimento, disponível em <<http://www.anfacer.com.br>>.

MODESTO, Cláudio de Oliveira; MENEGALI, Gilson Bez Fontana.

Processo de Fabricação. Colégio Maximiliano Gaidzinski, 2001.

STEFANI, R., Pigmentos Cerâmicos de Cromo-Estanho. Tese de Doutorado, São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1997.

PETTER, Carlos Otavio; GLIESE, Roberto. Apostila do Curso de Fundamentação de Colorimetria. Novembro de 2000.

SCHABBACH, Luciana Maccarini. Utilização da Espectrofotometria na Caracterização e Predição de Cores de Esmaltes Cerâmicos Monocromáticos Opacos. Tese de Doutorado, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

DATACOLOR, disponível em <<http://www.datacolor.com>>.

MINOLTA, Catálogo do fabricante (espectrofotômetro).

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) - Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **NBR 6489**: Solo – Determinação do Limite de Liquidez. 1984.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) - Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **NBR 6508**: Grãos de Solos que Passam na Peneira de 4,8 mm – Determinação da massa Específica. Outubro, 1984.