

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA PREVISIBILIDADE DE TONALIDADES NA DECORAÇÃO
EM VIDRADOS TRANSPARENTES**

Claudia Gibertoni

**SÃO CARLOS – SP
2008**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA PREVISIBILIDADE DE TONALIDADES NA DECORAÇÃO
EM VIDRADOS TRANSPARENTES**

Claudia Gibertoni

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli.

Co-orientador: Dr. Eduardo Quintero

Agência Financiadora: CNPq

SÃO CARLOS – SP

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

G445ep

Gibertoni, Cláudia.

Estudo da previsibilidade de tonalidades na decoração em vidrados transparentes / Cláudia Gibertoni. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

180 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Cerâmica. 2. Revestimentos cerâmicos. 3. Decoração.
4. Variação de tonalidade. I. Título.

CDD: 620.14 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Claudio e Ruth, pelo apoio e paciência nas horas difíceis.

VITAE DA CANDIDATA

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2004) e
Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos - SP (1998).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

CLAUDIA GIBERTONI

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 18 DE DEZEMBRO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
Orientador
PPG-CEM

Dr^a. Catia Fredericci
IPT / SP

Prof^a. Dr^a. Elíria M. de J. A. Pallone
USF / SP

Prof^a. Dr^a. Ana Cândida M. Rodrigues
PPG-CEM

Prof^a. Dr^a. Ruth H. G. A. Kiminami
PPG-CEM

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli, pelo apoio, paciência, amizade, incentivo e confiança depositada na orientação deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Eduardo Quinteiro, pelo apoio, idéias e amizade.

Ao grande amigo Zuba, pela co-co-orientação, idéias, ajuda, “pitacos”, etc.

Aos meus pais e, na reta final, ao Breno, pela paciência e por me aturarem nos momentos de stress.

Aos amigos Laís, Geocris, Dezena, Neto, Nando, Helton, Jacó, Lisandra, Cristina e Malu, Xitão e Rui, pelo apoio.

Ao meu irmão Renato e minha cunhada Milena.

A todos os amigos do Centro Cerâmico do Brasil, principalmente – Ramon, Serafim, Ana Paula, Paschoal, Leandro, Eder - pela ajuda na realização de ensaios, informações e sugestões.

A todos os outros amigos que, de alguma forma, me apoiaram nessa etapa de minha vida.

Aos técnicos dos Laboratórios de Cerâmica: Walter, Zezinho e Binoto, pela ajuda e cooperação nos experimentos desenvolvidos.

À FAPESP, pelo apoio financeiro que permitiu a aquisição de equipamentos e as viagens, essenciais para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À Cerâmica Villagres, Cerâmica Porto Ferreira e Itaca-Esmalglass pelos materiais e/ou estrutura cedidos para a realização deste trabalho.

E, sobretudo, a Deus, pela força nos momentos mais difíceis.

RESUMO

O presente trabalho objetivou racionalizar o uso e prever a tonalidade na execução da decoração em vidrados. A indústria de cerâmicas tradicionais utiliza uma gama de corantes e pigmentos para a decoração dos produtos. Com frequência, tem-se buscado de forma empírica a redução do número de pigmentos, gerando uma palheta de cores otimizada que atenda às necessidades decorativas dos vidrados cerâmicos, reproduzindo o maior número de tonalidades possíveis. O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia para prever uma determinada tonalidade, ainda durante a etapa gráfica do projeto decorativo, em substituição ao empirismo, até então muito comum na indústria de revestimentos cerâmicos. O trabalho envolveu, inicialmente, experimentos com formulações combinando corantes, base vítrea e veículo. Foram avaliados uma série de pigmentos, métodos de dosagem, tintas industriais, tintas reproduzidas em laboratório e produtos comerciais, bem como a impressão gráfica. Além da caracterização físico-química dos pigmentos, também foi realizada a caracterização dos vidrados resultantes pela determinação cromática com espectrofotômetro de refletância, criando-se um banco de dados das coordenadas (L^* , a^* e b^*). Foram comparados diferentes modelos de cor, tais como RGB (imagem digital), CMYK (impressão gráfica) e CIE- $L^*a^*b^*$ (amostra cerâmica). A partir deste banco de dados, baseando-se na Teoria de Kubelka-Munk, uma série de cálculos foi realizada a fim de se aproximar as tonalidades do produto com as tonalidades previstas e capturadas digitalmente. Os resultados obtidos mostraram que determinadas cores apresentaram maiores desvios de tonalidade quando comparadas em monitor, papel e amostra, sobretudo a cor preta e a verde. Não foi observado nenhum comportamento linear com a adição de pigmentos. A avaliação do método de dosagem de pigmentos (porcentagem em massa ou em volume) mostrou que não existe uma diferença significativa entre as duas formas de adição. Os cálculos para a previsão da tonalidade mostraram que a Teoria de Kubelka-Munk é de difícil aplicação para vidrados transparentes e semi-transparentes.

USE OF PIGMENTS AND PREVISIBILITY OF TONALITIES IN THE DECORATION OF CERAMIC GLAZES

ABSTRACT

This study aimed to streamline the use and provide for the tone in the implementation of the decoration in glazed. The industry of traditional ceramics uses a range of dyes and pigments for the decoration of products. Often, it has sought empirical way of reducing the number of pigments, creating a palette of colors optimized to meet the needs of decorative glazed ceramic, reproducing the largest possible number of shades. The main objective of this work was the development of a methodology to provide a certain tone, even during the stage of the project decorative graphics in place to empiricism, until now very common in the industry of tiles. The work involved, initially, experiments with formulations combining dyes, basic glass and vehicle. A series of dyes, dosing methods, industrial paints, reproduced paints in laboratory and commercial products, as well graphic print were evaluated. The dyes were physico-chemical characterized and in addition the resulting glazes were characterized by the colour of reflectance with spectrophotometer, creating a database of chromatic coordinates (L^* , a^* and b^*). Different colour models, such as RGB (digital image), CMYK (graphic print) and CIE- $L^*a^*b^*$ (ceramic sample) were compared. Based on the database and Kubelka-Munk Theory, a series of calculation were made to adjust the product tonalities to the foreseen tonalities and the captured image. The results showed that some colours presented higher deviation than those obtained in the case of the monitor, paper and sample, specially the black and green. No linear behavior was observed with the addition of the dyes. The evaluation of the dosing method of the dyes (weight percent or volume percent), showed no difference between them. The calculation for the foreseen tonalities showed that the Kubelka-Munk Theory is difficult to be applied for transparent and semi-transparent glazes.

PUBLICAÇÕES

- GIBERTONI, C.; QUINTEIRO, E.; MORELLI, M. R. Estudo de algumas variáveis que afetam a tonalidade dos vidrados cerâmicos. In: 50º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais** Blumenau-SC. Maio de 2006.
- GIBERTONI, C.; QUINTEIRO, E.; MORELLI, M. R..Desenvolvimento de cores em esmaltes cerâmicos: influência da utilização de diferentes bases vítreas na composição da tinta para decoração. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais** Foz do Iguaçu-PR. Novembro, 2006.
- GIBERTONI, C.; ZAUBERAS, R. T.; MELCHIADES, F.; BOSCHI, A. O.; MORELLI, M. R. Avaliação da influência dos parâmetros de dosagem de misturas de pigmentos na previsão da cor. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais** Foz do Iguaçu-PR. Novembro, 2006.
- GIBERTONI, C.; ZAUBERAS, R. T.; MELCHIADES, F.; MORELLI, M. R. Avaliação da Influência dos Parâmetros de Dosagem de Misturas de Pigmentos na Previsão da Cor em Revestimentos Cerâmicos. In: 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais** Salvador-BA. Junho, 2007.
- GIBERTONI, C.; QUINTEIRO, E.; MORELLI, M. R. Previsão e tonalidade em revestimentos cerâmicos: existe uma solução? In: 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais** Salvador-BA. Junho, 2007.
- GIBERTONI, C.; ZAUBERAS, R. T.; MORELLI, M. R. Decoração em Revestimentos Cerâmicos: Existe como Prever a Tonalidade da Criação ao Produto Final? In: 7ª JORNADA CIENTÍFICA DA UFSCAR - IV CONGRESSO DE PÓS-GRADUAÇÃO UFSCar. **Anais** São Carlos –SP. Outubro, 2007.

- GIBERTONI, C.; QUINTEIRO, E.; MORELLI, M. R. Previsibility of Tonalities in the Decoration of Ceramic Glazes. In: X CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y PAVIMENTO CERÁMICO. **Anais** Castellón - Espanha. Fevereiro, 2008.
- GIBERTONI, C.; QUINTEIRO, E.; MORELLI, M. R. Tonalidade em revestimentos cerâmicos: da etapa gráfica ao produto final. In: 52º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais** Florianópolis-SC. Junho, 2008.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxxí
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Histórico	5
2.2 Vidrados (Esmaltes Cerâmicos)	5
2.3 Pigmentos Cerâmicos	8
2.3.1 Óxidos metálicos e sais metálicos.....	9
2.3.2 Pigmentos inorgânicos complexos ou compostos cerâmicos corantes ou, simplesmente, pigmentos	9
2.3.3 Outros tipos de corantes cerâmicos.....	13
2.3.4 Mecanismos de Coloração e Opacificação de Vidrados	13
2.4 A Cor	15
2.4.1 Classificação das cores.....	19
2.4.2 Descrição de cor	20
2.4.3 Atributos da Cor.....	20
2.4.4 Elementos da Cor	21
2.5 Coordenadas Cromáticas.....	21
2.6 Medida da Cor.....	23
2.7 Espectrofotometria	24
2.8 Equipamentos de Medida de Cor	25
2.8.1 Colorímetros.....	25
2.8.2 Espectrofotômetros	25

2.8.3	Metamerismo.....	26
2.9	Lei da adição dos corantes.....	27
2.10	Modelos de Cor.....	32
2.10.1	O Sistema Hunter Lab.....	33
2.10.2	Sistema CIE-L*a*b*.....	34
2.11	Design.....	35
2.11.1	Visualização da imagem.....	36
2.11.2	Característica da Decoração Cerâmica.....	37
3	OBJETIVOS.....	39
3.1	Objetivo Principal.....	39
3.2	Objetivos Específicos.....	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1	Caracterização das Matérias-primas.....	41
4.2	Preparação das Amostras.....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	Caracterização das Matérias-Primas.....	59
5.2	Estudo dos Pigmentos Utilizados em Função da Porcentagem Adicionada em Tintas Transparentes Monocromáticas.....	73
5.3	Estudo de Tintas Obtidas a Partir de Dois Pigmentos com Densidades Distintas.....	84
5.3.1	Coleta das Coordenadas Colorimétricas e Cálculos Baseados na Teoria de Kubelka-Munk.....	86
5.3.2	Estudo Mais Detalhado das Tintas Produzidas por Adição de Pigmentos em Porcentagem Volumétrica.....	90
5.3.3	Estudo Mais Detalhado das Tintas Produzidas por Adição de Pigmentos em Porcentagem Mássica.....	97
5.4	Estudo dos Pigmentos Utilizados em Tinta Industrial.....	135
5.5	Estudo da Variação de Tonalidade entre Amostra Cerâmica, Imagem Digitalizada e Imagem Impressa.....	142
6	CONCLUSÕES.....	163
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	165
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	167

APÊNDICE A.....	171
APÊNDICE B.....	173
APÊNDICE C.....	177

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Efeito da ação química da matriz sobre o desenvolvimento da cor de um esmalte (+: favorável para o desenvolvimento da cor, 0: neutro para o desenvolvimento da cor, -: desfavorável para o desenvolvimento da cor) [9]	12
Tabela 2.2 - Comprimentos de onda do espectro da luz visível [16]	15
Tabela 4.1 - Pigmentos utilizados na execução do trabalho	41
Tabela 4.2 - Matérias-primas empregadas como base das tintas estudadas.....	42
Tabela 4.3 - Composições básicas das tintas preparadas para a primeira etapa do projeto (aplicação por binil)	47
Tabela 4.4 - Composições das tintas preparadas a partir da dosagem por <u>porcentagem mássica</u> a partir da mistura de dois pigmentos, no teor total de 1% de pigmento (aplicação por binil)	48
Tabela 4.5 - Composições das tintas preparadas a partir da dosagem por <u>porcentagem mássica</u> a partir da mistura de dois pigmentos, no teor total de 3% de pigmento (aplicação por binil)	48
Tabela 4.6 - Composições das tintas preparadas a partir da dosagem por <u>porcentagem mássica</u> a partir da mistura de dois pigmentos, no teor total de 5% de pigmento (aplicação por binil)	48
Tabela 4.7 - Composições das tintas preparadas a partir da dosagem por <u>porcentagem volumétrica</u> a partir da mistura de dois pigmentos (relação P1:P2), teor total de 1% de pigmento (aplicação por binil)	49
Tabela 4.8 - Composições das tintas preparadas a partir da dosagem por <u>porcentagem volumétrica</u> a partir da mistura de dois pigmentos (relação P1:P2), teor total de 3% de pigmento (aplicação por binil).....	49
Tabela 4.9 - Composições das tintas preparadas a partir da dosagem por <u>porcentagem volumétrica</u> a partir da mistura de dois pigmentos (relação P1:P2), teor total de 5% de pigmento (aplicação por binil)	49
Tabela 4.10 - Pigmentos utilizados na tinta industrial	50

Tabela 4.11 - Composições das tintas preparadas a partir dos pigmentos (Amarelo – CE 4501, Preto – CE 5229 e Caramelo – CE 8818) isolados utilizados na tinta industrial, baseadas em condições industriais (aplicação por tela serigráfica)	50
Tabela 4.12 - Formulação da tinta industrial (% mássica), baseadas em condições industriais (aplicação por tela serigráfica)	50
Tabela 5.1 - Composição dos pigmentos utilizados obtida por meio de fluorescência de raios X (% em peso)	59
Tabela 5.2 - Composição química das matérias-primas utilizadas (base) (% em peso).....	60
Tabela 5.3 - Pigmentos utilizados, com a respectiva cor característica do pó e valores de densidade real e diâmetro médio das partículas	61
Tabela 5.4 - Valores de L*, a* e b* para as amostras, após a queima, obtidas a partir da aplicação das tintas com teores iguais a 1%, 3% e 5% (em massa) de pigmentos adicionados a uma base transparente e imagens fotográficas das amostras obtidas	74
Tabela 5.5 - Valores de L*, a* e b* para as amostras, após a queima, obtidas a partir da aplicação das tintas com dosagem em porcentagem mássica e em porcentagem volumétrica.....	85
Tabela 5.6 - Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e <i>Photoshop</i>) das tintas utilizadas na confecção da amostra da Figura 5.39 (M=pigmento mostarda; A = pigmento azul)	91
Tabela 5.7 - Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e <i>Photoshop</i>) das tintas utilizadas na confecção da amostra da Figura 5.40 (M=pigmento mostarda; A = pigmento azul)	92
Tabela 5.8 - Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e <i>Photoshop</i>) das tintas utilizadas na confecção da amostra da Figura 5.41 (M=pigmento mostarda; A = pigmento azul).....	93
Tabela 5.9 - Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e <i>Photoshop</i>) das tintas utilizadas na confecção da amostra da Figura 5.42 (M=pigmento mostarda; A = pigmento azul)	94

Tabela 5.10 - Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e <i>Photoshop</i>) das tintas utilizadas (porcentagem mássica) na confecção da amostra da Figura 5.46 (M=pigmento mostarda; A = azul)	98
Tabela 5.11 - Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e <i>Photoshop</i>) das tintas utilizadas (porcentagem mássica) na confecção da amostra da Figura 5.47 (M=pigmento mostarda; A = azul)	99
Tabela 5.12 - Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e <i>Photoshop</i>) das tintas utilizadas (porcentagem mássica) na confecção da amostra da Figura 5.48 (M=pigmento mostarda; A = azul)	100
Tabela 5.13 - Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e <i>Photoshop</i>) das tintas utilizadas (porcentagem mássica) na confecção da amostra da Figura 5.49 (M=pigmento mostarda; A = azul)	101
Tabela 5.14 - Valores de L*, a* e b* para as amostras obtidas pela aplicação das tintas com teores iguais a 0,5%, 1%, 3%, 5% e 7% (em massa) de pigmentos adicionados a uma base transparente, imagens fotográficas das amostras obtidas e resultados da amostra preparada a partir de uma tinta coletada em fábrica e da amostra produzida em laboratório.....	136
Tabela 5.15 - Coordenadas cromáticas, determinadas por meio de <i>software</i> a partir da imagem digitalizada, das amostras cerâmicas	143
Tabela 5.16 - Valores de ΔE das imagens impressas e digitalizadas, calculados com relação à amostra cerâmica	155
Tabela 5.17 - Coordenadas cromáticas das amostras cerâmicas, determinadas por meio de espectrofotômetro.....	156
Tabela 5.18 - Coordenadas cromáticas da imagem digitalizada das amostras cerâmicas, determinadas por meio do <i>software Adobe Photoshop</i>	156
Tabela A.1 - Planilha com exemplos das medidas e cálculos envolvidos na tentativa de se aproximar os valores de K/S medidos e os valores calculados.....	171

Tabela C.1 - Planilha com exemplos das medidas e dos cálculos envolvidos na determinação das curvas de Refletância, de K/S versus Comprimento de Onda e desvios para as tintas com 1% em massa de pigmento total	177
Tabela C.2 - Planilha com exemplos das medidas e dos cálculos envolvidos na determinação das curvas de Refletância, de K/S versus Comprimento de Onda e desvios para as tintas com 3% em massa de pigmento total	178
Tabela C.3 - Planilha com exemplos das medidas e dos cálculos envolvidos na determinação das curvas de Refletância, de K/S versus Comprimento de Onda e desvios para as tintas com 5% em massa de pigmento total	179
Tabela C.4 - Planilha das medidas dos valores de Refletância em função do Comprimento de Onda para o Fluxo Vítreo e o Esmalte cerâmico (base)	179
Tabela C.5 - Planilha dos cálculos envolvidos na determinação das curvas de K/S versus Comprimento de Onda (medidas e calculadas) e desvios para as tintas com 1%, 3% e 5% <u>em massa</u> de pigmento total (proporções de pigmentos: 80%-20%, 50%-50% 20%-80%)	180
Tabela C.6 - Planilha com exemplos dos cálculos envolvidos na determinação das curvas de K/S versus Comprimento de Onda (medidas e calculadas) e desvios para as tintas com 1%, 3% e 5% <u>em volume</u> de pigmento total (proporções de pigmentos: 80%-20%, 50%-50% 20%-80%)	180

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Classificação dos Pigmentos Inorgânicos segundo a Cor [10]	10
Figura 2.2 - Interação da luz com os vidrados cerâmicos: Reflexão especular (brilho); absorção no material (cor); dispersão no material (reflexão difusa) e transmissão regular (transparência) [13].....	14
Figura 2.3 - Distribuição da luz em superfícies distintas [14].....	14
Figura 2.4 - Espectro da radiação eletromagnética [17].....	16
Figura 2.5 - Espectros comparativos de luz emitida por objetos de diversas cores – espectro da luz visível [17].....	16
Figura 2.6 - Os três componentes da cor [18].....	17
Figura 2.7 - (a) Cores-luz primárias e (b) cores-pigmento opacas [18].....	19
Figura 2.8 - Diagrama de cromaticidade x, y [10].....	23
Figura 2.9 - Exemplo de curvas espectrais de pares metaméricos [14].....	26
Figura 2.10 - Modelos de cor: (a) RGB e (b) CMYK [19].....	33
Figura 2.11 - Cores no sistema L, a, b (Hunter Associates Laboratory Inc, Faifers, Virginia, USA).....	34
Figura 2.12 - Espaço de cor L*a*b* [14].....	35
Figura 2.13 - Esquema do processo de digitalização de imagem e seus diferentes modelos de cor [18].....	37
Figura 4.1 - Ilustração do posicionamento das coordenadas cromáticas (pontos brancos) dos pigmentos estudados.....	42
Figura 4.2 - Fluxograma das atividades envolvidas na execução da primeira etapa do trabalho.....	51
Figura 4.3 - Fluxograma das atividades envolvidas na execução da segunda etapa do trabalho.....	52
Figura 4.4 - Correlações na decoração cerâmica: (*) processo cerâmico...	53
Figura 4.5 - Imagem fotográfica ilustrando a etapa de calibração do monitor (calibrador <i>ColorVision Pantone</i>).....	54
Figura 4.6 - Imagens fotográficas de (a) espectrofotômetro de refletância e (b) medida das coordenadas cromáticas.....	54
Figura 4.7 - Imagem fotográfica de uma amostra cerâmica confeccionada para a determinação dos valores de <i>R</i> em fundo negro e fundo branco.....	55

Figura 5.1 - Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Marrom – CT 1119.....	62
Figura 5.2 - Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Amarelo– CMM 3936.....	62
Figura 5.3 - Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Preto – CMM 4900.....	63
Figura 5.4 - Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Verde – CMM 1920.....	63
Figura 5.5 - Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Marrom – JMCM 6918.....	64
Figura 5.6 - Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Rosa – CMM 7945.....	64
Figura 5.7 - Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Azul – CMM 2996.....	65
Figura 5.8 - Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Azul Cobalto – JMCM 2997.....	65
Figura 5.9 - Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Lilás – JMCM 2999.....	66
Figura 5.10 - Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Marrom Escuro – JMCM 6906.....	66
Figura 5.11 - Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Cinza – CT 1971.....	67
Figura 5.12 - Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Mostarda – CT 1200.....	67
Figura 5.13 - Distribuição de tamanho de partículas da matéria-prima fluxo (base) vítreo transparente (diâmetro médio igual a 6 µm).....	68
Figura 5.14 - Difratoograma de raios X do pigmento CMM 4900 (Preto).....	69
Figura 5.15 - Difratoograma de raios X do pigmento JMCM 6918 (Marrom).....	69
Figura 5.16 - Difratoograma de raios X do pigmento CMM 1920 (Verde).....	70
Figura 5.17 - Difratoograma de raios X do pigmento JMCM 6906 (Marrom Escuro).....	71
Figura 5.18 - Difratoograma de raios X do pigmento CMM 7945 (Rosa).....	71

Figura 5.19 - Difratoograma de raios X do pigmento CT 1119 (Marrom).....	72
Figura 5.20 - Difratoograma de raios X do Fluxo Vítreo Brilhante Transparente.....	73
Figura 5.21 - Curvas das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* versus % de pigmento CMM 3936 – Amarelo.....	78
Figura 5.22 - Curvas das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* versus % de pigmento CMM 7945 – Rosa.....	78
Figura 5.23 - Curvas das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* versus % de pigmento CMM 4900 – Preto.....	79
Figura 5.24 - Curvas das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* versus % de pigmento JMCM 2997 – Azul Cobalto.....	79
Figura 5.25 - Curvas das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* versus % de pigmento CT 1971 – Cinza.....	80
Figura 5.26 - Curvas das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* versus % de pigmento CMM 1920 – Verde.....	80
Figura 5.27 - Curvas das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* versus % de pigmento CMM 2996 – Azul.....	81
Figura 5.28 - Curvas das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* versus % de pigmento JMCM 6918 – Marrom.....	81
Figura 5.29 - Curvas das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* versus % de pigmento JMCM 2999 – Lilás.....	82
Figura 5.30 - Curvas das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* versus % de pigmento CT 1119 – Marrom.....	82
Figura 5.31 - Curvas das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* versus % de pigmento CT 1200 – Mostarda.....	83
Figura 5.32 - Curvas das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* versus % de pigmento JMCM 6906 – Marrom Escuro.....	83
Figura 5.33 - Imagem fotográfica das amostras após a queima: (a) amostras com aplicação das tintas obtidas a partir da dosagem por percentagem mássica e (b) amostras com tintas preparadas por dosagem em percentagem volumétrica.....	84

Figura 5.34 - Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 3% (em massa) de pigmento.....	86
Figura 5.35 - Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 3% (em volume) de pigmento.....	87
Figura 5.36 - Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 1% (em massa) de pigmento.....	88
Figura 5.37 - Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 3% (em massa) de pigmento.....	88
Figura 5.38 - Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% (em massa) de pigmento.....	89
Figura 5.39 - Amostra cerâmica contendo as tintas 1, 2, 3, 4, 5 e 6, com os respectivos detalhamentos das cores.....	91
Figura 5.40 - Amostra cerâmica contendo as tintas 7, 8, 9, 10, 11 e 12, com os respectivos detalhamentos das cores.....	92
Figura 5.41 - Amostra cerâmica contendo as tintas 13, 14, 15, 16, 17 e 18, com os respectivos detalhamentos das cores.....	93
Figura 5.42 - Amostra cerâmica contendo as tintas 19, 20, 21 e 23, com os respectivos detalhamentos das cores.....	94
Figura 5.43 - Curvas das coordenadas cromáticas em função da quantidade de pigmento Mostarda adicionada, num teor de pigmentos total de 1%.....	95
Figura 5.44 - Curvas das coordenadas cromáticas em função da quantidade de pigmento Mostarda adicionada, em um teor de pigmentos total de 3%.....	96
Figura 5.45 - Curvas das coordenadas cromáticas em função da quantidade de pigmento Mostarda adicionada, em um teor de pigmentos total de 5%.....	97
Figura 5.46 - Amostra cerâmica contendo as tintas M1, M2, M3, M4, M5 e M6, com os respectivos detalhamentos das cores.....	98
Figura 5.47 - Amostra cerâmica contendo as tintas M7, M8, M9, M10, M11 e M12, com os respectivos detalhamentos das cores.....	99

Figura 5.48 - Amostra cerâmica contendo as tintas M13, M14, M15, M16, M17 e M18, com os respectivos detalhamentos das cores.....	100
Figura 5.49 - Amostra cerâmica contendo as tintas M19, M20, M21 e M22, com os respectivos detalhamentos das cores.....	101
Figura 5.50 - Curvas das coordenadas cromáticas em função da quantidade de pigmento Mostarda adicionada, em um teor de pigmentos total de 1% (em massa).....	103
Figura 5.51 - Curvas das coordenadas cromáticas em função da quantidade de pigmento Mostarda adicionada, em um teor de pigmentos total de 3% (em massa).....	103
Figura 5.52 - Curvas das coordenadas cromáticas em função da quantidade de pigmento Mostarda adicionada, em um teor de pigmentos total de 5% (em massa).....	104
Figura 5.53 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 100% de pigmento azul e 0% pigmento mostarda.....	106
Figura 5.54 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 95% de pigmento azul e 5% pigmento mostarda.....	107
Figura 5.55 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 80% de pigmento azul e 20% pigmento mostarda.....	108
Figura 5.56 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 50% de pigmento azul e 50% pigmento mostarda.....	109
Figura 5.57 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 20% de pigmento azul e 80% pigmento mostarda.....	110
Figura 5.58 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 5% de pigmento azul e 95% pigmento mostarda.....	111

Figura 5.59 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 0% de pigmento azul e 100% pigmento mostarda.....	112
Figura 5.60 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 3% total de pigmentos, nas proporções de 100% de pigmento azul e 0% pigmento mostarda.....	113
Figura 5.61 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 3% total de pigmentos, nas proporções de 95% de pigmento azul e 5% pigmento mostarda.....	114
Figura 5.62 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 3% total de pigmentos, nas proporções de 80% de pigmento azul e 20% pigmento mostarda.....	115
Figura 5.63 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 3% total de pigmentos, nas proporções de 50% de pigmento azul e 50% pigmento mostarda.....	116
Figura 5.64 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 3% total de pigmentos, nas proporções de 5% de pigmento azul e 95% pigmento mostarda.....	117
Figura 5.65 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 3% total de pigmentos, nas proporções de 0% de pigmento azul e 100% pigmento mostarda.....	118
Figura 5.66 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 100% de pigmento azul e 0% pigmento mostarda.....	119
Figura 5.67 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 95% de pigmento azul e 5% pigmento mostarda.....	120
Figura 5.68 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 80% de pigmento azul e 20% pigmento mostarda.....	121

Figura 5.69 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 50% de pigmento azul e 50% pigmento mostarda.....	122
Figura 5.70 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 20% de pigmento azul e 80% pigmento mostarda.....	123
Figura 5.71 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 5% de pigmento azul e 95% pigmento mostarda.....	124
Figura 5.72 - Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 0% de pigmento azul e 100% pigmento mostarda.....	125
Figura 5.73 - Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (1% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 470nm.....	126
Figura 5.74 - Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (1% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 520nm.....	127
Figura 5.75 - Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (1% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 550nm.....	127
Figura 5.76 - Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (1% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 630nm.....	128
Figura 5.77 - Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (1% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 690nm.....	128

Figura 5.78 - Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (5% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 470nm.....	129
Figura 5.79 - Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (5% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 520nm.....	129
Figura 5.80 - Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (5% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 550nm.....	130
Figura 5.81 - Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (5% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 630nm.....	130
Figura 5.82 - Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (5% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 690nm.....	131
Figura 5.83 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para Fundo Branco (esmalte), Fundo Preto (tinta saturada) e Fluxo Vítreo.....	132
Figura 5.84 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para o pigmento Azul puro (1, 3 e 5%), aplicado sobre fundo branco e fundo preto.....	133
Figura 5.85 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para o pigmento Mostarda puro (1, 3 e 5%), aplicado sobre fundo branco e fundo preto.....	134
Figura 5.86 - Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas em laboratório com o pigmento Preto – CE 5229.....	137
Figura 5.87 - Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas em laboratório com o pigmento Caramelo – CE 8818.....	137

Figura 5.88 - Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas em laboratório com o pigmento Amarelo – CE 4501.....	138
Figura 5.89 - Coordenada cromática L* versus porcentagem de pigmento adicionada à tinta transparente.....	139
Figura 5.90 - Coordenada cromática a* versus porcentagem de pigmento adicionada à tinta transparente.....	139
Figura 5.91 - Coordenada cromática b* versus porcentagem de pigmento adicionada à tinta transparente.....	140
Figura 5.92 - Comparação entre as curvas K/S de uma tinta produzida em escala industrial e tinta reproduzida em laboratório, a partir da mesma formulação.....	141
Figura 5.93 - Comparação entre as coordenadas cromáticas de tintas produzidas em escala industrial (referência e padrões) e tinta obtida em laboratório, a partir da mesma formulação.....	141
Figura 5.94 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas produzidas em escala industrial (referência e padrões) e tinta obtida em laboratório, a partir da mesma formulação.....	142
Figura 5.95 - Imagem obtida por meio de scanner de amostras cerâmicas monocromáticas.....	143
Figura 5.96 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Preta e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.....	144
Figura 5.97 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Azul e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.....	145
Figura 5.98 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Vermelha e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e sulfite.....	145
Figura 5.99 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Amarela e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.....	146

Figura 5.100 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Marinho e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.....	146
Figura 5.101 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Lilás e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.....	147
Figura 5.102 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Verde e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.....	147
Figura 5.103 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Laranja e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.....	148
Figura 5.104 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Preta, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel sulfite e da amostra digitalizada.....	149
Figura 5.105 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Azul, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.....	150
Figura 5.106 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Laranja, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.....	150
Figura 5.107 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Vermelha, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.....	151
Figura 5.108 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Amarela, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.....	152
Figura 5.109 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Marinho, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.....	152

Figura 5.110 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Lilás, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.....	153
Figura 5.111 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Verde, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.....	154
Figura 5.112 - Imagem digitalizada de amostras cerâmicas monocromáticas.....	156
Figura 5.113 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Preta e da imagem digitalizada da amostra.....	157
Figura 5.114 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Cinza e da imagem digitalizada da amostra.....	157
Figura 5.115 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Vermelha e da imagem digitalizada da amostra.....	158
Figura 5.116 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Verde e da imagem digitalizada da amostra.....	158
Figura 5.117 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Amarela e da imagem digitalizada da amostra.....	159
Figura 5.118 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Branca e da imagem digitalizada da amostra.....	159
Figura 5.119 - Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Azul e da imagem digitalizada da amostra.....	160
Figura A.1 - Comparação entre os valores de K/S medidos e calculados, em função do Comprimento de Onda, para a tinta 5% de pigmento Azul e 95% de pigmento Mostarda, num teor de pigmento total de 3%.....	172
Figura B.1 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% <u>em massa</u> de pigmento, sendo a proporção utilizada: 0,8 Azul e 0,2 Mostarda, com valores de K iguais a 0,3, 0,4 e 0,5.....	173
Figura B.2 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% <u>em volume</u> de pigmento, sendo a proporção utilizada: 0,8 Azul e 0,2 Mostarda, com valores de K iguais a 0,3, 0,4 e 0,5.....	174

Figura B.3 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% <u>em massa</u> de pigmento, sendo a proporção utilizada: 0,04 Azul e 0,01 Mostarda, com valores de K iguais a 0,3, 0,4 e 0,5.....	174
Figura B.4 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% <u>em volume</u> de pigmento, sendo a proporção utilizada: 0,04 Azul e 0,01 Mostarda, com valores de K iguais a 0,3, 0,4 e 0,5.....	175
Figura B.5 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% <u>em massa</u> de pigmento, sendo a proporção utilizada: 0,04 Azul e 0,01 Mostarda e 0,95 de Fluxo, com valores de K iguais 0,3, 0,4 e 0,5.....	175
Figura B.6 - Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% <u>em volume</u> de pigmento, sendo a proporção utilizada: 0,04 Azul e 0,01 Mostarda e 0,95 de Fluxo, com valores de K iguais 0,3, 0,4 e 0,5.....	176

SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ΔE	Diferença entre duas cores
λ	Comprimento de onda
a^*	Coordenada cromática variando de verde ($-a^*$) a vermelho ($+a^*$)
AA	Absorção de água
b^*	Coordenada cromática variando de azul ($-b^*$) a amarelo ($+b^*$)
BET	Método de medida de área superficial específica (Brunauer, Elmet e Teller)
C	Concentração de pigmento
CIE	Comissão Internacional de Iluminação (<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>)
CMYK	C yan, M agenta, Y ellow and black (ciano, magenta, amarelo e preto) – modelo de cor
D	Distância interplanar
DRX	Difratometria de raios X
I/I_0	Intensidade relativa da luz transmitida
K	Coefficiente de Absorção
K-M	Kubelka-Munk
K/S	Quociente entre os coeficientes de absorção e espalhamento
L^*	Luminosidade ($L=0$, Preto; $L=100$, Branco)
N	Número inteiro correspondendo à ordem de difração
R	Refletância
R_{incluso}	Refletância medida com o componente especular incluso
R_{excluso}	Refletância medida com o componente especular excluído
RGB	R ed, G reen and B lue (vermelho, verde e azul) – modelo de cor
S	Coefficiente de Espalhamento
x	Proporção de vermelho
y	Proporção de verde
Y	Luminosidade
1-x-y	Proporção de azul

1 INTRODUÇÃO

Há evidências de que a prática da esmaltação cerâmica remete, mais ou menos, ao tempo em que se começou a produzir a cerâmica, ou seja, à pré-história. Transcorridos vários milênios, a decoração, associada aos vidrados cerâmicos, sempre fez uso de corantes e pigmentos inorgânicos, naturais ou sintéticos, para produzir efeitos e grafias com as mais diversificadas cores, a fim de agregar valores culturais, funcionais e/ou estéticos aos produtos cerâmicos.

Durante muito tempo, os artefatos cerâmicos esmaltados foram obtidos apenas por processos artesanais ou artísticos, sendo que a reprodutibilidade de cores na decoração, entre diferentes peças ou numa mesma peça, quase nunca foi o principal objetivo. Variações de tonalidade, nestes casos, têm o papel de conferir aos produtos obtidos com este propósito um maior valor intrínseco ao próprio processo de criação artesanal/artística, fazendo com que cada peça seja única.

Entretanto, com o passar dos milênios, a cerâmica e os artigos cerâmicos esmaltados passaram por um processo de sucessivo melhoramento e diversificação. A industrialização trouxe a produção em série das cerâmicas esmaltadas. Uma nova classe de consumidores destes produtos cerâmicos, tais como revestimentos, louças de mesa, porcelana sanitária, entre outros, passou a ter uma série de novas exigências diferenciadas do ponto de vista funcional, técnico e estético. A reprodutibilidade da tonalidade passou a ser uma destas exigências, não só para os produtos cerâmicos esmaltados, mas também para produtos de outros setores industriais, tais como as tintas, papéis, tecidos, utensílios plásticos, dentre outros.

E, apesar das pesquisas científicas sobre cerâmicas esmaltadas terem se iniciado efetivamente na segunda metade do século XVII, até hoje a indústria cerâmica encontra especial dificuldade de previsão e reprodutibilidade das cores em seus produtos. Existe uma convicção de que as características dos materiais cerâmicos são de difícil controle, uma vez que a fabricação ocorre por meio de um ciclo tecnológico muito complexo, com muitas variáveis interdependentes e indivisíveis.

Certamente, não se pode negar que os progressos das últimas décadas existiram e permitiram grandes avanços no controle do ciclo tecnológico com evidentes benefícios de qualidade e economia. Entre os últimos, pela ordem, sem dúvida devem ser destacados os benefícios trazidos pelo surgimento da colorimetria e tintometria para os produtos decorados [1].

Essa dificuldade de previsão e reprodutibilidade ocorre principalmente pela grande variedade de tipologias de vidrados e o seu contínuo desenvolvimento, pela dificuldade em prever os processos físico-químicos que ocorrem em elevadas temperaturas e pelas particularidades específicas das matérias-primas cerâmicas e do processo cerâmico em si.

A utilização de sistemas computacionais no processo de decoração cerâmica facilitou a aquisição, manipulação, finalização e arquivamento de imagens. Cabe ao *designer* cerâmico fazer uso destas importantes ferramentas para criação dos novos produtos a serem industrializados. Porém, devido às dificuldades listadas, existe um grande empecilho para se traduzir com aceitável precisão para os vidrados as cores idealizadas durante o processo de criação gráfica, sendo que a aplicação direta dos recursos computacionais disponíveis não é suficiente para a decoração cerâmica.

Existe no mercado uma grande quantidade de *softwares* para a formulação de cores, baseados em modelos matemáticos que consideram a mistura de corantes. Esses *softwares*, apesar de extensivamente aplicados com sucesso em outros setores industriais, não têm se mostrado uma ferramenta eficiente para o setor de vidrados cerâmicos, pois não absorvem as peculiaridades do processamento destes produtos. O que ocorre na prática industrial é que a transposição das cores na decoração, realizada por meio da criação gráfica para os produtos, é baseada no empirismo do conhecimento pessoal do profissional de cada empresa.

Este trabalho buscou apresentar uma intersecção da computação gráfica, como ferramenta do processo de decoração cerâmica, e a execução de protótipos de cerâmicas contendo vidrados decorados, focando-se, especificamente, no desenvolvimento de uma metodologia racional que permita ao *designer* cerâmico a previsibilidade de tonalidades no produto acabado.

Este trabalho objetivou elaborar uma metodologia para prever a reprodutibilidade de tonalidades durante a criação gráfica de decorações em corpos cerâmicos esmaltados. Para isso, pretendeu-se elaborar um banco de dados de cores em vidrados cerâmicos transparentes (por meio de medidas de coordenadas cromáticas), reproduzindo-se as condições mais comuns de formulações e processamento para obtê-los, utilizando uma palheta de corantes de uso comum.

Na seqüência, procurou-se estabelecer uma correlação entre o banco de dados de cores obtido e os modelos de cor normalmente utilizados nas criações gráficas (RGB e CMYK).

A tipologia brilhante transparente foi escolhida por se tratar de um produto típico do mercado consumidor brasileiro. No exterior, como Itália e Espanha, esse tipo de produto não é tem aceitação mercadológica. Isso justifica o fato da escassa literatura envolvendo os vidrados não-opacos. Desta forma, esse foi o grande desafio na execução do presente trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico

A prática da esmaltação cerâmica remete à pré-história. Com o passar dos milênios, a cerâmica e os artigos cerâmicos esmaltados passaram por um processo de sucessivo melhoramento e diversificação. Entretanto, as pesquisas científicas, para o melhor entendimento dessa classe de materiais, iniciaram-se efetivamente na segunda metade do século XVIII. Ainda hoje, a tecnologia e as propriedades dos vidrados cerâmicos não podem ser consideradas completamente esclarecidas, principalmente por três motivos:

- A grande variedade de tipologias de vidrado e o seu contínuo desenvolvimento;
- A dificuldade do estudo de processos físico-químicos que ocorrem a alta temperatura;
- As particularidades específicas das matérias-primas cerâmicas [2].

A introdução de sistemas computacionais no processo de decoração cerâmica, em especial os já comumente aplicados na indústria gráfica, trouxe grande facilidade na aquisição, manipulação, finalização e arquivamento de imagens, inclusive na criação de novos padrões. Porém, esta facilidade veio acompanhada de uma maior exigência na qualidade, no *design* e nos fatores inerentes ao processo produtivo. A aplicação direta dos recursos gráficos disponíveis não é suficiente para a decoração cerâmica, sendo necessário o entendimento destes recursos e sua tradução para o suporte cerâmico [3].

2.2 Vidrados (Esmaltes Cerâmicos)

Em muitos produtos cerâmicos, sobretudo nos revestimentos, o suporte é recoberto por uma camada vítrea, genericamente denominada vidrado, que tem como função cobrir o material com uma capa uniforme e impermeável, realçando sua função estética ou decorativa, adaptando-o às suas necessidades de uso como, por exemplo, resistência ao desgaste, facilidade de limpeza, resistência à ação de produtos químicos com os quais entrará em contato, dentre outras [4].

Podem-se definir os vidrados cerâmicos como: “finas camadas de natureza vítrea, com ocasional presença de fases cristalinas não fundidas ou recristalizadas, preparadas a partir de misturas que, na fusão, se unem intimamente a um suporte cerâmico, tornando-se insolúveis e impermeáveis aos líquidos e gases” [4].

Os vidrados podem ser considerados como uma camada que possui a estrutura e o comportamento que podem ser, muitas vezes, similares ou muito próximos ao das substâncias vítreas ou vidros.

Esta camada é combinada com um substrato cerâmico que tem uma composição muito diferente, devendo adaptar-se a este de maneira a obter sua forma, cor e características superficiais desejadas, ocorrendo para isso uma reação mais ou menos intensa entre ambos. No caso dos vidrados, sua consolidação ocorre por meio da sinterização de materiais particulados com elevada superfície específica (majoritariamente pós de natureza vítrea), depositados sobre a superfície cerâmica.

Os vidrados são sistemas complexos do ponto de vista químico, mineralógico e morfológico. Eles são compostos predominantemente por fritas, óxidos corantes, pigmentos, minerais argilosos (caulim e/ou bentonita) e aditivos como carboximetilcelulose, defloculantes, aglomerantes e estabilizantes, aptos a regularem os parâmetros reológicos na aplicação sobre os suportes ou bases.

Nas aplicações industriais mais frequentes, estas suspensões são bastante concentradas, com conteúdo de sólidos que variam de 60 a 75% em peso; a fase sólida é composta por 90 a 98% de fritas, com menor proporção de argilas (2 a 7%) e aditivos. As fritas, portanto, se constituem no componente mais importante da formulação, e são produzidas por fusão e resfriamento brusco, tornando insolúveis algumas matérias-primas (minerais bóricos, carbonatos, óxidos, etc.) em condições de fornecerem ao produto final as propriedades exigidas ou solicitadas [5].

Os vidrados utilizados em revestimentos apresentam majoritariamente em sua composição SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , CaO , Na_2O , além de óxidos acessórios.

Chama-se pigmento qualquer material capaz de dar cor em um meio em que é insolúvel e com o qual não interage física nem quimicamente. Pigmento cerâmico é todo aquele que é praticamente insolúvel em vidrados ou massas cerâmicas e não reage com estes.

Uma tinta é um material que dá cor e reage quimicamente com o meio em que está introduzida. Tinta cerâmica (fluxo vítreo, veículo orgânico e corante) é um material que reage e provoca uma dissolução colorida com um vidrado ou massa cerâmica.

Um corante é, em caráter geral, qualquer material que dá cor, seja com ou sem reação total com o meio. Corante cerâmico é um material que dá cor a um vidrado ou massa cerâmica, incluindo assim, tanto os pigmentos e tintas, como aqueles que reagem parcialmente com o meio e cuja coloração deve-se, em parte, aos elementos cromóforos dissolvidos que atuam como tinta [6].

A estética de uma placa cerâmica é determinante na sua comercialização. Ao longo de uma linha de esmaltação (decoração) é possível, mais do que por meio de outros métodos de fabricação, obter uma maior variedade de efeitos decorativos e detalhamento de grafias. Assim, nos produtos esmaltados, o teor estético é uma característica dependente das propriedades óticas e topográficas desta superfície. Diferentes matérias-primas, técnicas de preparação e de aplicação são utilizadas para obter vidrados com propriedades óticas e desenhos diferenciados. Assim, podem ser obtidos vidrados com diferentes cores e variações de tonalidades, brilhantes ou mates, transparentes ou opacos, com desenhos ou de cor única, com relevo ou lisos [2].

Além dos vidrados, a placa cerâmica pode, ainda, receber uma camada intermediária, denominada engobe. O engobe é uma cobertura que se aplica sobre um suporte cerâmico (cru ou queimado), constituído por uma mistura de argilas, caulim e materiais não plásticos, tais como quartzo, feldspato, fritas fundentes, entre outros. A função do engobe é cobrir e homogeneizar a superfície do suporte (base); regular as desgaseificações produzidas pelas decomposições do suporte através do vidrado, em monoqueima; eliminar defeitos superficiais de formação da peça, proporcionando uma melhor superfície esmaltada [7].

É comum classificar um vidrado por meio da cor apresentada após a queima. A cor de um vidrado não é uma função somente da sua composição, da natureza e quantidade de substâncias corantes adicionadas, mas depende também das condições de processamento (método de preparação e aplicação, ciclo de queima, atmosfera do forno), da cor do suporte (no caso de vidrados transparentes sem engobe), da espessura da camada aplicada e da ocorrência de cristalizações.

2.3 Pigmentos Cerâmicos

Os vidrados e pigmentos são materiais que, em teoria, deveriam ser compatíveis entre si. Mas, na prática, geralmente isso não ocorre. Os vidrados têm certos requisitos de queima, dilatação térmica, entre outros. Já os corantes, têm exigências quanto às condições ideais de processamento para o desenvolvimento da coloração desejada, granulometria, entre outros. O resultado é que existe, entre os dois componentes, uma incompatibilidade química, uma vez que o corante só persiste durante a queima como consequência de sua lenta reação com as composições dos vidrados. A condição para a persistência do pigmento parece relacionada com a elevada densidade de empacotamento reticular dos átomos ou íons componentes [8]. De uma maneira geral, pode-se dizer que existem dois mecanismos fundamentais para se colorir um vidrado:

- Desenvolvimento da cor na rede do silicato, como parte integrante da mesma, podendo ou não ser parte da rede fundamental do silicato. Este mecanismo pode ser subdividido em dois grupos, que apresentam diferenças de comportamento: **(a)** íons solúveis que originam colorações e formam parte da estrutura da sílica (silicato) e **(b)** suspensões coloidais distribuídas nos vidrados.
- Inclusões ou mistura na estrutura do vidrado de partículas individuais de pigmentos calcinados.

Pode-se, convenientemente, subdividir os corantes para esmaltes cerâmicos da seguinte forma:

2.3.1 Óxidos metálicos e sais metálicos

Trata-se de óxidos ou sais de cobalto, níquel, manganês, ferro, cromo, praseodímio, cobre, vanádio, antimônio, metais nobres, entre outros. Além de alguns poucos compostos naturais, utilizam-se, majoritariamente nestes casos, compostos de síntese. Nestes casos, dependendo da coordenação com o oxigênio, produzem-se diversas cores [9].

O principal mecanismo de desenvolvimento da coloração é por dissolução ou por íons (coloração ionogênica), quando os compostos corantes se dissolvem completamente na massa do vidro fundido em forma de íons. Uma exceção é devida ao óxido de cromo (Cr_2O_3) e, eventualmente, aos óxidos de ferro (Fe_2O_3) e manganês (MnO_2) que, devido à baixa solubilidade nos vidros de silicato, podem permanecer no esmalte na forma cristalina.

Tais vidrados podem ser transparentes, mesmo quando a intensidade da cor é elevada.

2.3.2 Pigmentos inorgânicos complexos ou compostos cerâmicos corantes ou, simplesmente, pigmentos

Pigmentos são materiais obtidos a partir da reação no estado sólido ou na presença de fase líquida de óxidos metálicos a alta temperatura, geralmente na presença de mineralizadores, como halogenetos, carbonatos, boratos, etc. Estas substâncias podem ser consideradas como minerais artificiais coloridos resultantes de reações no estado sólido no intervalo de temperatura entre 800 e 1400°C. Uma vez introduzidos nos esmaltes em uma configuração dispersa, resultam inalterados mesmo depois do tratamento térmico, devido à baixa solubilidade. Este tipo de pigmento é hoje o mais comercializado e de uso mais difundido para decoração de superfícies cerâmicas por meio das diferentes tecnologias de aplicação, pois, comparativamente aos corantes iônicos, não dão origem a defeitos, como bolhas ou furos, permitindo a obtenção de uma maior gama de cores que atendam aos projetos decorativos [9].

Muitas classificações podem ser adotadas, levando-se em consideração a cor ou grupo cristalino, porém a mais utilizada é a classificação padronizada pela Associação de Fabricantes de Cores Secas nos Estados Unidos, a qual divide os pigmentos inorgânicos inicialmente por cores e, posteriormente, os agrupa em estruturas cristalinas (Figura 2.1), o que torna a classificação muito mais completa [10].

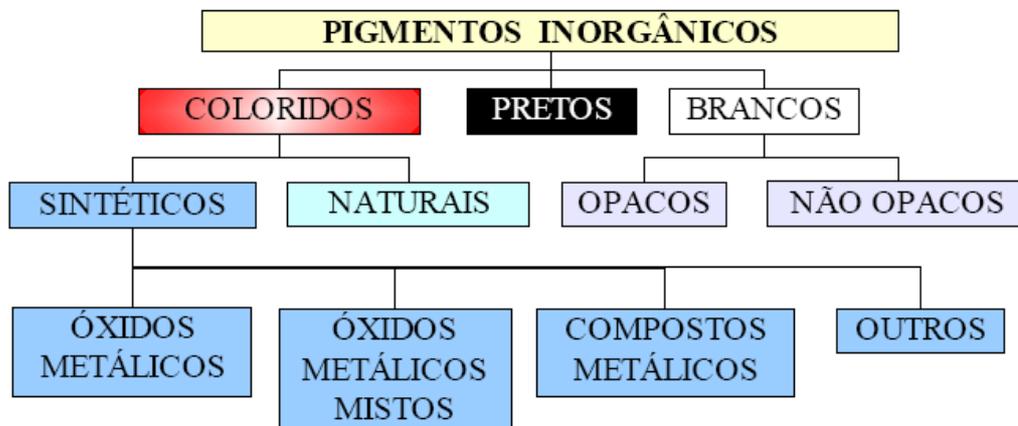


Figura 2.1 Classificação dos Pigmentos Inorgânicos segundo a Cor [10].

A estabilidade das cores desenvolvidas nos esmaltes pelos pigmentos é fortemente influenciada por dois fatores:

- *O ciclo térmico utilizado.* É fato que a disponibilidade de pigmentos para cerâmica diminui com o aumento da temperatura de trabalho. Alguns pigmentos que tendem a decompor sua estrutura cristalina a altas temperaturas resultam em esmaltes com um efeito típico de destonalização, devido à cor resultante da incorporação de íons a matriz vítrea (coloração ionogênica) que se soma à coloração do pigmento não decomposto [9].

- *A base (ou fluxo) empregada.* Se por um lado é desejável que o pigmento resista à ação da temperatura, por outro, ele deve ser estável em esmaltes de diversas composições. Na maioria das aplicações, para garantir tais requisitos, é comum a utilização e escolha criteriosa do fluxo vítreo que irá compor a tinta (ou pasta) para decoração [9].

O fluxo é escolhido normalmente em função do efeito estético que se deseja obter (brilhante ou opaco e transparente ou mate) e em função da tecnologia de queima empregada (monoqueima, biqueima, terceira queima, etc). Qualquer que seja a base empregada, esta influenciará mais o resultado cromático quanto:

- Maior a superfície específica do pigmento em contato com a base,
- Menor a temperatura de fusão da própria base.

Alguns efeitos característicos sobre o resultado cromático do esmalte em função de algumas características específicas da matriz vítrea são:

- Fluxos de elevada transparência normalmente conferem resultados cromáticos mais saturados para os mesmos percentuais de pigmentos utilizados em bases opacas.

- Fluxos com elevada opacidade (como por exemplo, os brancos de zircônio) normalmente são mais utilizados para obter tons pastéis e luminosos, mas não muito intensos e saturados.

- Para um fluxo mate valem as mesmas regras que para aqueles brilhantes, exceto que o nível de saturação da cor tende a ter ligeira diminuição com o aumento do nível de matificação superficial.

De forma resumida, se considerarmos um pigmento individualmente adicionado a uma base vítrea, a cor desenvolvida não dependerá somente das propriedades químicas e físicas individuais do pigmento, mas também de sua afinidade química com o fluxo vítreo. A ação química das matrizes vítreas, que determina a extensão das dissoluções do pigmento, pode ser bastante diversificada, dependendo da:

- Variação do tipo e proporção dos formadores de rede (os mais frequentes são SiO_2 , B_2O_3 ou misturas destes),
- Grande variabilidade de óxidos estabilizadores e modificadores,
- Possibilidade de adição de matérias-primas que se incorporam (às vezes parcialmente) à fase vítrea, aumentando a complexidade da mesma.

A interação do corante com a matriz se dá por mecanismos complexos do tipo químico e/ou físico ainda não bem estabelecidos, demandando a necessidade de trabalhos científicos para melhor compreensão. A Tabela 2.1 mostra o grau de compatibilidade dos corantes cerâmicos em função da presença de óxidos formadores, modificadores e/ou estabilizadores na matriz.

Tabela 2.1 Efeito da ação química da matriz sobre o desenvolvimento da cor de um esmalte (+:favorável para o desenvolvimento da cor, 0: neutro para o desenvolvimento da cor, -: desfavorável para o desenvolvimento da cor) [9].

Corante	K ₂ O Na ₂ O	CaO	MgO	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	SnO ₂
Verde										
Ca-Cr-Si (1)	0	+	0	—	0	+	0	0	0	0
Azul										
Co-Si	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0
Co-Al	0	0	0	+	0	+	0	0	0	0
Cinza										
Sn-Sb	0	0	0	—	+	0	0	0	—	+
Zr-Co-Ni (2)	0	0	0	—	—	0	0	0	+	0
Preto										
Cr-Co-Fe-Mn (3)	+	+	0	—	0	—	0	0	—	—
Rosa										
Cr-Al	0	—	—	0	—	+	—	+	0	0
Cr-Sn (1)	0	+	—	—	+	0	—	0	0	0
Zr-Si-Fe	—	0	0	—	—	0	—	0	+	0
Vermelho										
Cd-S-Se (Zr-Si)	0	0	0	—	+	0	—	+	+	0
Al-Y-Cr (4)	—	0	0	0	—	+	—	0	0	0
Amarelo/Laranja										
Pb-Sb	0	0	0	+	+	0	0	0	0	0
Zr-S-Pr	—	0	0	0	0	0	0	0	+	0
Sn-V	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+
Ti-Sb-Ni (Cr-W)	0	0	0	—	+	0	—	0	0	0
Zr-V	0	0	0	—	+	0	—	0	+	0
Turquesa										
Zr-Si-V	0	0	0	0	0	0	0	0	+	+
Verde azul										
Cr-Co	0	0	0	—	0	0	0	0	0	0

Observações: (1) desenvolvimento melhor no esmalte mate de Cálcio;

(2) a tonalidade tende ao azul em esmaltes mates de Zinco;

(3) preferível a não introdução em esmaltes mates de Zinco;

(4) não usar em bases fundentes.

Além da distribuição de tamanhos de partículas e o índice de refração, fatores de processamento, tais como pressão de oxigênio na queima, temperatura, velocidade de resfriamento, dentre outros, também devem ser considerados [4].

O tamanho de partículas desempenha um papel importante, sendo que dimensões muito grandes de partículas do pigmento levam a diminuição do poder de cobertura e, por outro lado, dimensões muito pequenas tendem a diminuir a intensidade da cor ou induzem fenômenos de destonalização. Quanto ao índice de refração, quanto maior for a diferença entre seu valor n_o , para o agente opacificante (pigmento), e n_v , para o meio transparente (fluxo), mais intensamente se apresentará o fenômeno de opacificação.

Para desempenhar a função a que é requisitado (colorir), o pigmento cerâmico necessita apresentar dois requisitos básicos: a) alto poder de pigmentação e b) estabilidade térmica e química nas condições de uso [11].

2.3.3 Outros tipos de corantes cerâmicos

Além dos pigmentos inorgânicos complexos, amplamente usados na coloração industrial dos vidrados cerâmicos, outros tipos de corantes, de uso mais específico, encontram também aplicações industriais na decoração de vidrados [9]:

- a) Pigmentos não óxidos,
- b) Suspensões coloidais de metais,
- c) Lustres,
- d) Corantes fosforescentes.

2.3.4 Mecanismos de Coloração e Opacificação de Vidrados

Os esmaltes são transparentes quando permitem a passagem da luz através deles e são opacos quando sua estrutura for alterada por meio de pequeníssimos cristais, que provocam a difusão da luz [12]. Pigmentos refratam a luz que passa através deles. Na sua passagem pelo vidrado, a luz encontra grãos de pigmento e é refratada, parcialmente absorvida ou espalhada. A habilidade de um pigmento cerâmico para refratar a luz é uma função da diferença entre seu índice de refração e da região vítrea vizinha. A opacidade de um sistema pigmentado dependerá também da concentração de pigmento, seu tamanho de partícula e da espessura da camada de vidrado (Figura 2.2) [13].

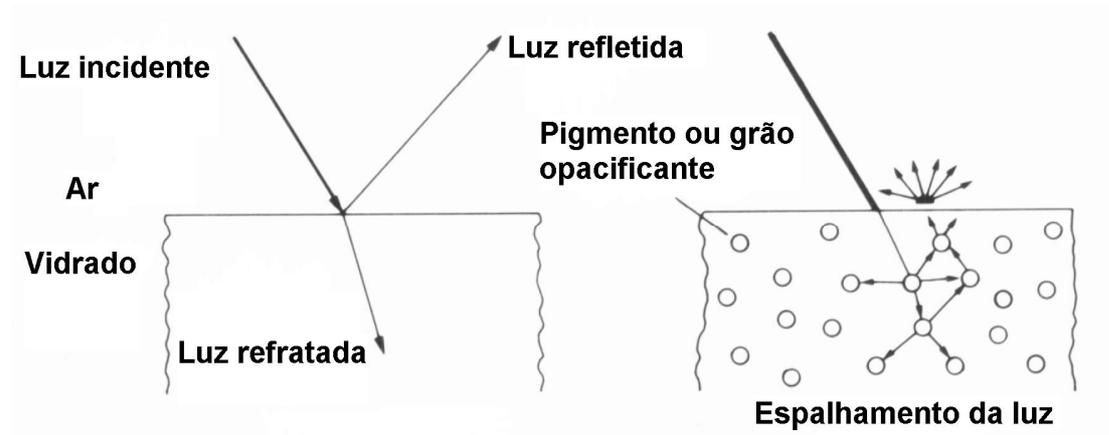


Figura 2.2 Interação da luz com os vidrados cerâmicos: Reflexão especular (brilho); absorção no material (cor); dispersão no material (reflexão difusa) e transmissão regular (transparência) [13].

A diferença entre um esmalte brilhante e um esmalte mate é estabelecida pelo tipo de reflexão que sua superfície pode oferecer (se especular, o esmalte pode ser brilhante, e se irregular, a luz se difunde em todas as direções, tornando-o mate ou fosco), como mostra a Figura 2.3 [12].



Figura 2.3 Distribuição da luz em superfícies distintas [14].

A composição química é um dos fatores mais importantes para a cor do vidro que, por sua vez, é uma propriedade eletrônica do material e que depende do íon presente em sua composição. Ou seja, se a radiação absorvida tiver energia suficiente para alterar o estado eletrônico dos átomos fazendo com que o elétron salte para um nível mais externo, deixando assim um nível vazio e consumindo parte da energia desta radiação, a luz refletida terá a cor do espectro não consumido [12].

2.4 A Cor

Cor é uma sensação recebida pelos olhos e que é interpretada pelo cérebro humano quando se observa um objeto que tem elementos colorantes [15].

A percepção da cor envolve aspectos físicos, fisiológicos e psicológicos. Portanto, é um fenômeno **psicobiofísico**.

A região de luz que os olhos humanos podem ver é chamada de região de luz visível. Somente ondas com comprimentos específicos situados dentro dessa região estimulam a retina do olho humano. A luz refletida de um objeto e que reconhecemos como cor é uma mistura de luz nos vários comprimentos de onda dentro da região do visível (400 – 700 nm). A Tabela 2.2 mostra as faixas dos comprimentos de onda para cada cor espectral.

Tabela 2.2 Comprimentos de onda do espectro da luz visível [16].

λ (nm)	Cor espectral
400 – 430	Violeta
430 – 500	Azul
500 – 570	Verde
570 – 590	Amarelo
590 – 610	Laranja
610 - 700	Vermelho

A luz solar, quando decomposta através de um prisma, se decompõe em diversos comprimentos de onda. Cada um desses comprimentos de onda, como mostrado anteriormente, possui uma cor monocromática característica [16].

A luz se propaga em ondas, assim como os raios ultravioletas, infravermelhos, raios X, microondas e outros. Para classificar essas ondas foi criado um espectro eletromagnético, que tem como objetivo relacionar todas as ondas existentes (Figura 2.4).



Figura 2.4 Espectro da radiação eletromagnética [17]

Na prática, quando lidamos com uma luz visível, dificilmente temos uma luz monocromática, mas um conjunto de comprimentos de ondas, cada um presente em maior ou menos intensidade. Este conjunto de ondas com proporções determinadas vem a constituir um espectro. Um exemplo de espectro de luz visível é apresentado na Figura 2.5, com as emissões de objetos: branco, que emite todos os comprimentos de onda; preto, que não emite nenhum; azul, que emite principalmente em torno de 450 nm; e vermelho, que emite em torno de 650nm.



Figura 2.5 Espectros comparativos de luz emitida por objetos de diversas cores – espectro da luz visível [17].

Como todas as ondas de energia, a luz possui diferentes frequências que determinam as cores. No entanto, de todas essas ondas do espectro eletromagnético, o olho humano enxerga apenas uma parte minúscula, que vai de 400 a 700 nanômetros.

A cor não tem existência material: é apenas sensação produzida por certas organizações nervosas sob a ação da luz – mais precisamente, é a sensação provocada pela ação da luz sobre o órgão da visão. Seu aparecimento está condicionado, portanto, à existência de três elementos: a **luz** (objeto físico, agindo como estímulo), o **olho** (aparelho receptor, funcionando como decifrador do fluxo luminoso, decompondo-o ou alterando-o por meio da função seletora da retina) e o **objeto** em si (Figura 2.6).

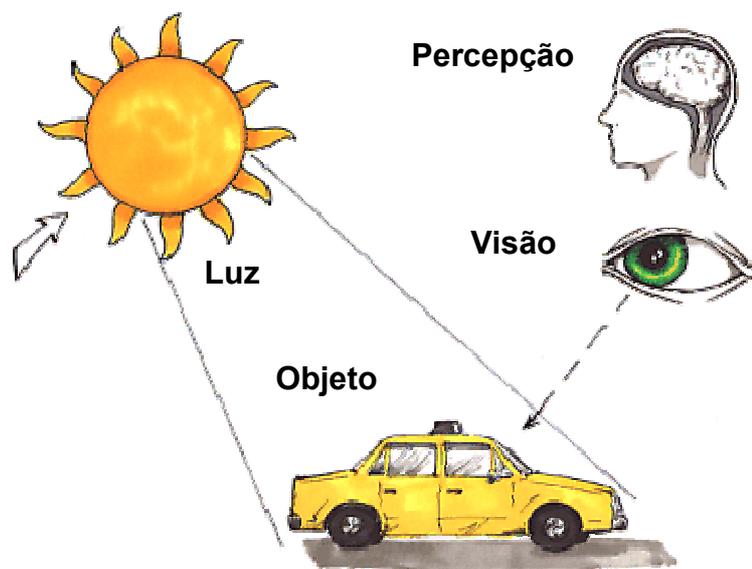


Figura 2.6 Os três componentes da cor [18]

Os estímulos que causam as sensações cromáticas estão divididos em dois grupos: o das cores-luz e o das cores-pigmento.

Cor-luz, ou luz colorida, é a radiação luminosa visível que tem como síntese aditiva a luz branca. Sua melhor expressão é a luz solar, por reunir de forma equilibrada todos os matizes existentes na natureza. As faixas coloridas que compõem o espectro solar, quando tomadas isoladamente, uma a uma, denominam-se luzes monocromáticas.

Cor-pigmento é a substância material que, conforme sua natureza, absorve, refrata e reflete os raios luminosos componentes da luz que se difunde sobre ela. É a qualidade da luz refletida que determina a sua denominação. Um corpo é denominado verde quando é capaz de absorver quase todos os raios da luz incidente, refletindo para nossos olhos apenas a totalidade dos verdes. Se o corpo verde absorvesse integralmente as outras faixas coloridas da luz (azul, vermelho e os raios derivados dessas), e o mesmo ocorresse com o vermelho, absorvendo a totalidade dos raios vermelhos e verdes, a síntese subtrativa seria o preto. Como isso não ocorre, a mistura das cores-pigmento produz um cinza escuro, chamado **cinza-neutro**, por encontrar-se equidistante das cores que lhe dão origem [19].

Objeto

Aos corpos luminosos propriamente ditos, isto é, as fontes primárias de luz, atribuem-se a cor revelada pelo conjunto das radiações por ele emitidas. Aos corpos que não emitem luz própria, atribui-se a cor do conjunto das radiações que eles refletem ou transmitem quando iluminados por luz branca. Assim, é branco todo corpo cuja superfície reflete a luz sem alterar a repartição espectral de energia entre as radiações que compõe a luz incidente.

Em qualquer fenômeno de reflexão regular ou difusa, parte das radiações é absorvida ou transmitida. Quando o corpo é branco, a luz incidente tem a mesma composição que a luz refletida (ou transmitida), embora esta última tenha menor intensidade.

Um corpo branco mostra-se branco sob luz branca, mas ele sempre terá a mesma cor da luz incidente. A cor própria dos demais corpos que não são brancos é a cor que eles apresentam sob luz branca. Tais corpos modificam a repartição espectral da energia que compõe a luz incidente e assumem a cor relativa à faixa espectral refletida ou transmitida.

Os únicos corpos cujas cores não se alteram com a mudança da iluminação são os corpos negros, porque a impressão de cor neles não se altera quer a iluminação seja branca ou colorida.

Cor preta e ausência de cor são sinônimos e todo corpo absolutamente negro não reflete luz alguma e é realmente invisível. O fato de enxergarmos os objetos, habitualmente chamados de negros, é porque eles refletem uma pequena quantidade de luz incidente.

Os corpos brancos, cinzentos e negros são todos acromáticos, ou seja, não possuem cor própria, refletindo sempre a mesma cor da luz com que foram iluminados. Branco e preto são as extremidades de uma escala em que ficam distribuídos todos os tons de cinza possíveis [16].

Percepção da cor

Na percepção distinguem-se três características principais que correspondem aos parâmetros básicos da cor: matiz (comprimento de onda), valor (luminosidade ou brilho) e croma (saturação ou pureza da cor) [19].

2.4.1 Classificação das cores

Apesar da identidade básica de funcionamento dos elementos no ato de provocar a sensação colorida (os objetos físicos estimulando o órgão visual), a cor apresenta uma infinidade de variedades, geradas por particularidades dos estímulos, dizendo mais respeito à percepção do que à sensação. Pelos dados perceptivos, foi iniciado um levantamento de classificação e nomenclatura das cores, segundo suas características e formas de manifestação. É o que resumidamente se segue:

Cor geratriz ou primária é cada uma das três cores indecomponíveis que, misturadas em proporções variáveis, produzem todas as cores do espectro. Com relação à cor-luz, as cores primárias são: vermelho, verde e azul-violetado (Figura 2.7-a). A mistura dessas três luzes coloridas produz o branco, denominando-se o fenômeno síntese aditiva. Para as substâncias corantes opacas (cores-pigmento, às vezes denominadas cores de refletância ou cores-tinta) as cores indecomponíveis são o vermelho, o amarelo e o azul (Figura 2.7-b).

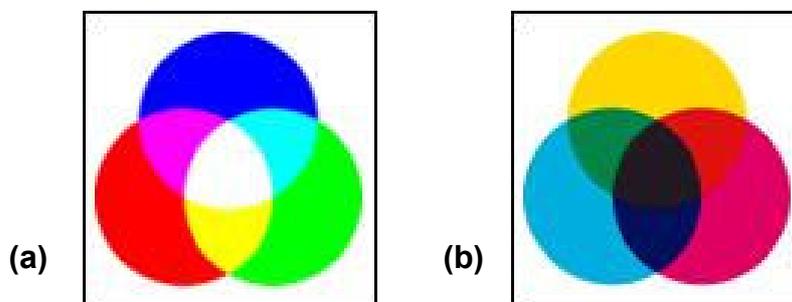


Figura 2.7 (a) Cores-luz primárias e (b) cores-pigmento opacas [18].

A mistura das cores-pigmento vermelho, amarelo e azul produz o cinza-neutro por síntese subtrativa. Nas artes gráficas e para todos os que utilizam cor-pigmento transparente, ou por transparência em retículas, as primárias são o magenta, o amarelo e o ciano. A mistura dessas três cores também produz o cinza-neutro por síntese subtrativa. A superposição de filtros coloridos magenta, amarelo e ciano, interceptando a luz branca, produz igualmente o cinza-neutro [20].

2.4.2 Descrição de cor

Como visto anteriormente, sendo a luz visível uma pequena parte do espectro da radiação eletromagnética (compreendida entre 400 nm até 700 nm), a cor se define subjetivamente como a sensação provocada por essa luz característica recebida pelo olho, ou seja, a faixa de luz que é capaz de sensibilizar o olho humano [20].

A definição de cor depende, como muitas outras definições, do ponto de vista considerado. Em medicina, é definida como o estímulo que a luz produz na retina. Do ponto de vista físico, a cor é o resultado da absorção de parte da radiação visível que incide sobre um objeto, e a reflexão de somente determinados comprimentos de onda, o que origina as diferentes cores vistas [7].

2.4.3 Atributos da Cor

As cores, sob um ponto de vista sensorial, podem ser definidas por três características:

- Luminosidade (intensidade luminosa): indica a intensidade da sensação recebida, ou seja, a quantidade de luz transmitida ou refletida. Descreve a luminosidade da cor, se ela 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 [15];
- Tonalidade (tom): é o comprimento de onda dominante da luz difusa, ao qual pode ser atribuído o nome correspondente de cor do espectro;
- Saturação: indica a proximidade da cor observada à cor pura ou de máxima saturação. A cor máxima de saturação é denominada de cor espectral [4]. O fator de pureza ou saturação é a medida da proximidade da cor que se estuda com a de máxima saturação, que é o espectral e sua relação com o branco [10].

O conjunto formado entre o tom e a saturação são os responsáveis pelas características de uma cor e recebem o nome de cromaticidade [20].

2.4.4 Elementos da Cor

Como dito anteriormente, a percepção das cores envolve a participação de três elementos fundamentais:

- A fonte de luz (iluminante);
- O objeto cuja cor está sendo avaliada;
- O observador.

Fontes de luz diferentes fazem com que a cor de um objeto seja diferente. Isto porque o percentual de luz refletida por um objeto é função da distribuição espectral do iluminante [16].

Um modo alternativo para caracterizar a cor dos iluminantes é o de indicar a temperatura da cor. É sabido que, para algum valor da temperatura do corpo preto, corresponde um diferente efeito cromático [1].

2.5 Coordenadas Cromáticas

A medida da cor consiste em determinar as três magnitudes correspondentes às respostas dos três receptores sensíveis do vermelho. Embora a energia espectral da luz do iluminante possa variar, por outro lado, a sensibilidade espectral dos receptores do olho humano pode ser diferente de um indivíduo a outro [9].

As fontes de iluminação foram definidas como os raios emitidos pelas lâmpadas residenciais. Existem três tipos de iluminantes normalizados:

Iluminante A: luz de uma lâmpada de tungstênio. Equivale a uma fonte de luz incandescente na qual a radiação seria proporcional a um corpo negro na temperatura de 2856K.

Iluminante B: Reproduz, em princípio, a luz direta do sol a uma temperatura de cor igual a 4874K. Este iluminante praticamente não é mais utilizado.

Illuminante C: luz do meio dia do iluminante A modificado pelos filtros. Representa a luz média do dia e corresponde a uma fonte de luz ao redor de 6500K.

Illuminante D 6300: luz média do dia. É o iluminante mais utilizado. A iluminação é fornecida por uma lâmpada de xenônio à alta pressão. É muito parecida com a do iluminante C, mas agrega radiação ultravioleta.

As três magnitudes X, Y e Z constituem uma medida da impressão da cor transmitida pelo olho. Dois objetos coloridos podem apresentar fatores de remissão espectral diferentes e ter as mesmas componentes triestímulos sob um dado iluminante. A sensação de cor será a mesma. No entanto, caso se mude o iluminante, as componentes triestímulos não serão mais idênticas. Neste caso, as cores são denominadas de pares metâmeros. É claro, portanto, que os valores de X, Y e Z estão ligados a um iluminante adequado.

Para representar graficamente as cores, podem-se aplicar diretamente as componentes tricromáticas X, Y e Z no espaço representativo das cores. Os resultados são mais claros quando se calcula em primeiro lugar os coeficientes tricromáticos x e y da seguinte forma:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (2.1)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (2.2)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (2.3)$$

O valor “x” indica a proporção de vermelho, “y” a proporção de verde; a proporção de azul é 1-x-y. Os valores “x” e “y” descrevem a “cromaticidade” da cor, mas não sua luminosidade (ou sua energia), que se deve indicar por uma magnitude suplementar.

Por coincidência, a curva de sensibilidade espectral do verde é idêntica à curva de sensibilidade relativa ao olho humano. A componente “Y” define, por conseqüência, a luminosidade.

Na Figura 2.8 é indicada a representação gráfica das cores. As cores do espectro representam-se pelo “lugar espectral”. A superfície delimitada pelo lugar espectral e a reta que une seus extremos correspondem às cores que se percebe fisicamente.

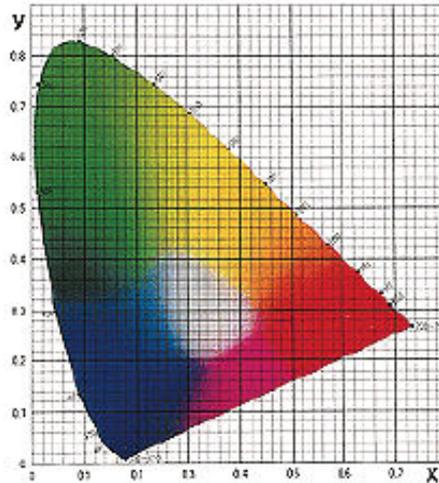


Figura 2.8 Diagrama de cromaticidade x, y [10].

Sobre a reta situada entre o ponto neutro e um ponto do lugar espectral encontram-se as cores da referida matriz (ou do mesmo comprimento de onda dominante), porém, de saturações diferentes. Estas cores correspondem às misturas de branco e uma cor pura. Pode-se, portanto, representar uma cor de três formas diferentes:

- a) Pelas componentes triestímulos;
- b) Pelos coeficientes de cromaticidade x, y e z e sua luminosidade R (representação de Maxwell e da C.I.E.);
- c) Pelo seu comprimento de onda dominante λ_d , sua saturação (ou pureza) S e sua luminosidade R (sistema de Munsell) [10].

2.6 Medida da Cor

Na indústria cerâmica, a cor é considerada como uma variável de controle de produtos acabados. Desta forma, é necessário dispor de uma técnica rápida e reprodutível de medida objetiva da cor [4].

O olho humano é capaz de detectar pequenas diferenças de cor devido à sensibilidade da retina. É possível se comparar opticamente, sob uma luz padronizada, a cor de um objeto particular com uma série de cores padrões, com relação ao tom e intensidade, mas esse método mostra algumas limitações [6], pois uma variação na iluminação do ambiente (luz solar ou proximidade a outras cores) pode variar a sensação cromática recebida [4], além de não ser possível obter resultados numéricos.

Devido a essas dificuldades, é imprescindível, em muitas situações, a utilização de métodos instrumentais para a medida da cor [7].

A utilização de espectrofotômetros de refletância supõe a medida da reflexão da luz, por parte de um objeto, a diferentes comprimentos de onda, estabelecendo-se uma curva que pode ser comparada com a obtida a partir de um padrão [7].

2.7 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 [15].

Cada pigmento ou corante exibe uma curva espectrofotométrica característica quando é incorporado a um material. É importante ressaltar que é essa curva espectral do pigmento num sistema que fornece informações relevantes, pois mostra a contribuição do pigmento na cor do material.

Em uma identificação qualitativa, a forma das curvas de refletâncias pode ser importante para identificar os componentes de uma mistura, embora muitas vezes, a refletância espectral não assuma a exata identidade do pigmento, pois a mesma curva espectral pode ser obtida usando uma seleção de pigmentos diferentes [15].

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

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

2.8 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 [15].

2.8.1 Colorímetros

São equipamentos que medem a cor de objetos seguindo o princípio de funcionamento do olho humano. Nos colorímetros, a radiação refletida pelo objeto é filtrada, separando-se as frações correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Com base na intensidade relativa de cada um desses comprimentos de onda e do modelo escolhido, os parâmetros L^* , a^* e b^* são calculados e utilizados para se identificar a cor do objeto [21].

Os colorímetros são equipamentos pequenos e portáteis, usados principalmente no controle da qualidade para medir diferenças de cor nas áreas de produção e de inspeção. Eles apresentam limitações com relação ao brilho.

2.8.2 Espectrofotômetros

Os espectrofotômetros não se limitam a ler as reflexões correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Neste tipo de equipamento, a luz refletida pelo objeto é subdividida em um grande número de intervalos de comprimentos de onda e é feita a leitura da intensidade relativa correspondente a cada um desses intervalos. Os espectrofotômetros permitem a determinação do espectro correspondente à reflexão proveniente da superfície da peça [20]. O cálculo obtido pelo espectrofotômetro é muito mais preciso que o colorímetro, uma vez que os dados fornecidos são muito mais complexos [13].

Apesar da grande evolução dos colorímetros e espectrofotômetros nos últimos anos, ainda existem alguns problemas para a aplicação dessas técnicas aos materiais cerâmicos. A presença de decoração de determinados produtos, formada pela deposição de diferentes tintas em diferentes regiões de uma mesma peça, por exemplo, pode comprometer a reprodutibilidade das leituras. Além disso, as características da superfície do objeto também podem afetar a percepção da cor pelo olho humano ao passo que os colorímetros ainda não conseguem detectar tais diferenças [21].

2.8.3 Metamerismo

O metamerismo é um problema que pode apresentar-se na duplicação ou comparação das cores. Ocorre, muitas vezes, a necessidade de duplicar a cor de um esmalte cerâmico, por exemplo, cujo pigmento ou pigmentos com os quais foi preparado são desconhecidos. Em tal caso, procede-se duplicando a cor com os pigmentos mais apropriados de que se dispõe.

Nas condições de iluminação com que se trabalha, pode-se conseguir a igualdade, mas pode ocorrer que, ao observar as duas cores igualadas com outra iluminação, estas sejam completamente diferentes ao olho humano. A estes pares de cores que sob uma iluminação são iguais e com outra são diferentes chamam-se *cores metâmeros* [10].

Na Figura 2.9 é apresentado um exemplo do fenômeno denominado metamerismo.

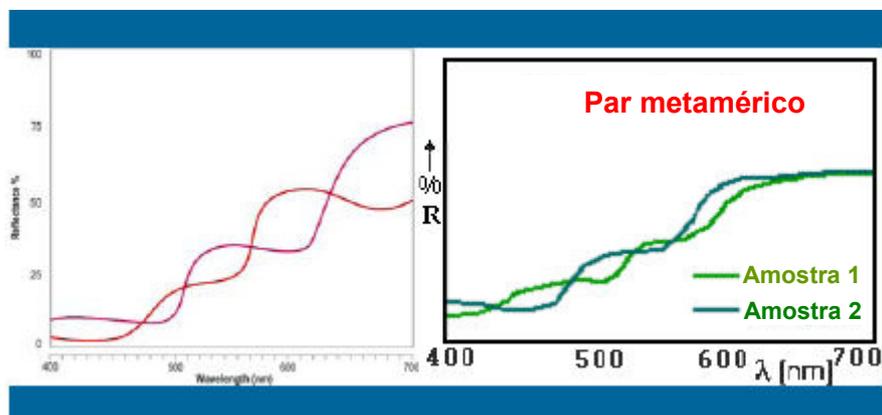


Figura 2.9 Exemplo de curvas espectrais de pares metaméricos [14].

2.9 Lei da adição dos corantes

Em vidrados e coberturas cerâmicas relacionadas, a cor é geralmente introduzida pela dispersão de um ou mais pigmentos na camada. É muito útil ter a capacidade de prever o aspecto do vidrado a partir da cor dos vários pigmentos ou analisar a cor da cobertura em termos da quantidade de pigmentos utilizada [22].

A análise das interações físicas entre pigmentos, opacificantes e vidrados é fundamental para se entender o comportamento ótico dos vidrados cerâmicos [23]. Se o vidrado não for totalmente opaco, a cor do suporte também deve ser considerada. Seria útil, portanto, poder relacionar a cor de um vidrado com as concentrações de pigmentos e opacificantes adicionados aos esmaltes e tintas cerâmicas. Existindo uma correlação desse tipo, é possível conseguir uma cor bem próxima da desejada, já nas primeiras tentativas [24].

O problema é que nem o espectro medido de um vidrado, nem nenhum dos sistemas de especificação de cores atualmente utilizados na indústria de louça branca, apresentam qualquer tipo de relação mais ou menos direta com as concentrações dos pigmentos usados no vidrado. Portanto, fica difícil utilizar dados sobre cores para ajustar a formulação de um produto para se obter um dado resultado desejado [24].

Kubelka e Munk (K-M) [25], em sua teoria datada de 1931, comentam que muitos trabalhos publicados nesta época tratavam do espalhamento da luz em vidrados opacos e, apesar do aparente grau de analogia, não poderiam ser aplicados a tintas de cobertura sem despender de algum esforço extra. Desta forma, ele não considerou em seu estudo os vidrados brilhantes.

Os conhecimentos associados à cor podem fornecer informações importantes somente se fundamentos da teoria da cor e medidas quantitativas (refletância, transmitância e absorção) forem analisadas em conjunto. O objetivo geral da teoria e medida de cores é como essas são produzidas a partir de muitas combinações de pigmentos para alcançar o aspecto desejado dos materiais.

Dentre várias teorias, a de Kubelka-Munk é um dos mais úteis e aplicáveis modelos teóricos para misturas de pigmentos, principalmente quando estes pigmentos exibem propriedades de absorção e espalhamento da luz. Com este modelo, propriedades óticas dos pigmentos, sob iluminação difusa, podem ser previstas a partir dos coeficientes de absorção e espalhamento do material.

Para sistemas opacos, a relação de absorção “K” e espalhamento “S”, também conhecida como K/S, é utilizada para caracterizar pigmentos. Isto leva à expressão “Teoria de Kubelka-Munk de Constante Simples”. Similarmente, para materiais translúcidos ou semi-transparentes, propriedades de absorção e espalhamento individuais de cada pigmento são necessárias para ajustes e aditividades. Deste fato, surge a expressão “Teoria de Kubelka-Munk de Duas Constantes” [26].

O espaço $L^*a^*b^*$ não permite relacionar, de maneira sistemática, os valores de L^* , a^* e b^* com a concentração dos pigmentos no vidro.

A Teoria de Kubelka-Munk apresenta bons resultados em inúmeras aplicações e fornece uma descrição quantitativa das propriedades de espalhamento de luz em camadas coloridas, englobando refletância, transmitância, absorção, e outras características. O modelo teórico de K-M assume que a camada colorida pode ser dividida em um grande número de camadas elementares, com fronteiras paralelas à camada total e com propriedades óticas idênticas.

Para resolver os problemas de cor, é necessário encontrar uma relação entre emissão espectral (dados espectrais) e concentração dos corantes.

a) Caso de um corante simples.

A emissão espectral do corante é função de sua concentração em uma amostra a todos os comprimentos de onda de absorção. Kubelka e Munk obtiveram a equação teórica:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.4)$$

Onde R é a refletância, K é o coeficiente de absorção da luz e S é o coeficiente de espalhamento para cada comprimento de onda da luz na região do visível (400 – 700 nm). Esta relação simples pode ser aplicada nos casos de plásticos opacos, de tintas com cobertura total e de cerâmicas opacas.

Os valores dos coeficientes de absorção (K) e de espalhamento (S) de um vidro (s) a um determinado comprimento de onda podem ser calculados a partir das seguintes equações:

$$K_s = \sum_i c_i K_i + c_b K_b \quad (2.5)$$

$$S_s = \sum_i c_i S_i + c_b S_b \quad (2.6)$$

Onde c_i são as concentrações dos pigmentos no vidro e c_b é a concentração do opacificante [27].

A relação entre a energia luminosa incidente e a devolvida pela superfície do corpo para cada comprimento de onda é a curva de refletância, $R=f(\lambda)$, que caracteriza a cor do mesmo [28].

A Equação 2.4 não considera a refletância especular e interna. Uma correção na equação que considera estes fatores foi feita por Fresnel (1971) para materiais cerâmicos [24]:

$$\frac{K}{S} = \frac{0,45(1-R)^2}{(R^2 + 1,36R - 0,056)} \quad (2.7)$$

Os coeficientes desta equação são empíricos e válidos para superfícies cerâmicas [27].

Sabe-se, pela lei de Lambert-Beer, que a constante de absorção K é, geralmente, proporcional à concentração do corante na amostra, resultando que:

$$\frac{K}{S} = A' \cdot C = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.8)$$

Aplicando a lei de Lambert-Beer, a relação da intensidade de luz incidente (I_0) com a transmitida (I_t) está relacionada pela expressão:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = e.C.t \quad (2.9)$$

Onde C é a concentração e t é a espessura da célula [15].

Em geral, o suporte da amostra tem uma absorção K_s própria, que se adiciona a do corante K_c .

$$\frac{K_s + K_c}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.10)$$

No caso de se aplicar novamente para K_c a lei de Lambert-Beer, pode-se indicar:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_s)}{2R_s} \quad (2.11)$$

Para o fator de emissão R_s do suporte e se obtém a equação:

$$A'' . C = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R_s)}{2R_s} \quad (2.12)$$

b) Corante combinado

Considerando-se o efeito conjugado dos corantes do ponto de vista qualitativo, pode-se observar que cada corante possui sua própria absorção e a curva de emissão do corante combinado é claramente inferior à dos corantes individuais. É a síntese subtrativa das cores.

Para o corante combinado, a constante de absorção K é igual à soma das constantes de absorção dos diversos corantes (a, b e c) e do suporte.

$$\frac{K}{S} = \frac{K_a + K_b + K_c + K_s}{S} \quad (2.13)$$

Dada a proporcionalidade entre as constantes de absorção e as concentrações dos corantes, obtém-se:

$$A'.C_a + B'.C_b + C'.C_c = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R_s)}{2R_s} \quad (2.14)$$

A equação acima permite o cálculo das fórmulas dos pigmentos [13].

A principal dificuldade de se utilizar a teoria de Kubelka-Munk é que a partir das curvas de refletância, que são os dados físicos disponíveis em medidas realizadas por meio de espectrofotômetro, não se pode calcular K e S separadamente, já que somente se pode obter o valor do seu quociente [28].

Limitações da Teoria de Kubelka-Munk

A teoria de Kubelka-Munk pode ser considerada uma teoria de aproximação devido às restrições e hipóteses impostas durante a sua dedução. É, portanto, necessário satisfazer certas condições para a teoria se tornar uma aproximação aceitável para o valor medido [26]. Essas condições são:

1) *Iluminação Difusa*: os coeficientes K e S de Kubelka-Munk descrevem propriedades óticas do material sob condições de luz difusa. Então, a amostra deveria ser iluminada com luz difusa, o que significa que a luz incidente na superfície deveria ter a mesma intensidade em todas as direções. Na prática, esta condição pode ser satisfeita realizando as medidas da amostra em espectrômetros com esfera integrada.

2) *Reflexão Difusa*: o modelo de Kubelka-Munk assume que a luz é isotropicamente espalhada e, sob estas condições, metade do total de luz espalhada será direcionada para cima contribuindo com a refletância. Essa aceitação é uma possível fonte de imprecisões, especialmente se aplicada a um sistema tendo uma forte absorção [29].

3) *Composição das Camadas*: a teoria de Kubelka-Munk assume que a distribuição de luz angular é a mesma para fluxos de luz “de cima para baixo” e “de baixo para cima”, o que significa que os coeficientes K e S são dependentes diretos e lineares das propriedades do material. Então, para o modelo ser aplicado, é requerido que a superfície da amostra seja lisa, tenha uma grande área iluminada comparada com sua espessura e ter composição homogênea.

4) *Desconsideração da luz do meio*: a teoria de Kubelka-Munk admite luz uniforme atravessando um meio. Neste aspecto, não considera qualquer mudança no índice de refração quando a luz passa do ar para a superfície da amostra. Um modelo isolado é requerido quando se trata de reflexão e refração parcial que se origina da mudança no índice de refração ar-camada e vice-versa. Da mesma forma, ela também ignora o efeito da polarização.

Porém, a grande dificuldade encontrada durante o desenvolvimento deste trabalho foi a de se encontrar em literatura estudos sobre bases transparentes e translúcidas. A literatura consultada mostra apenas exemplos de casos onde uma base opaca é utilizada (ou uma base transparente com adição de opacificantes) [26].

2.10 Modelos de Cor

São sistemas utilizados para representar numérica e matematicamente informações cromáticas, que definem o número e o tipo de cores que compõem uma imagem. Alguns dos modelos de cores existentes são: preto-e-branco, tons de cinza, RGB, CMYK, sendo os dois últimos os mais utilizados.

O modelo RGB (Figura 2.10-a) é baseado no funcionamento do olho humano, onde as diversas cores são formadas pela combinação das três cores primárias da luz branca: **Red** (vermelho), **Green** (verde) e **Blue** (azul). O preto no modelo RGB significa total ausência de cor, enquanto o branco, a presença de todas as cores. É o modelo utilizado para descrever as cores de imagens a serem reproduzidas em dispositivos baseados em emissão de luz, como os que se utilizam de tubos de raios catódicos ou cristal líquido.

O modelo CMYK (Figura 2.10-b) utiliza-se de quatro componentes: **Cyan**, **Magenta**, **Yellow** (amarelo) e, uma complementar, preto (**Black**), que são cores secundárias resultantes da união de cada par de cor primária. Denomina-se modelo de síntese subtrativa porque se baseia na subtração dos elementos RGB da luz branca.

Teoricamente, a impressão de todas as cores em intensidade máxima resultaria na cor preta. Na prática, as impurezas nas tintas não possibilitam a absorção efetiva e total da luz, obtendo-se um marrom escuro. Por esse motivo, acrescenta-se mais uma tinta à impressão, o preto.

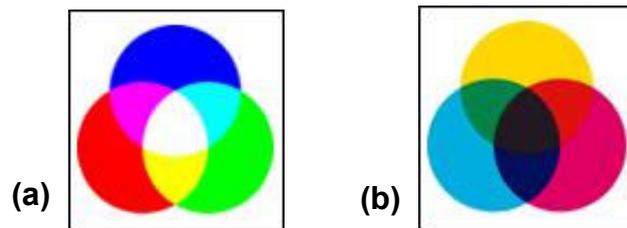


Figura 2.10 Modelos de cor: (a) RGB e (b) CMYK [19].

2.10.1 O Sistema Hunter Lab

Esse sistema, sugerido em 1942, propõe uma nova transformação retangular do espaço CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage* – Comissão Internacional de Iluminação). As equações que determinam as diferenças de cor são [8]:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (2.15)$$

$$L = 10\sqrt{Y} \quad (2.16)$$

$$a = \frac{17,5[(1,02X) - Y]}{\sqrt{Y}} \quad (2.17)$$

$$e \quad b = \frac{7,0(Y - 0,8472)}{\sqrt{Y}} \quad (2.18)$$

Nessas equações, o parâmetro L mede a claridade (luminosidade) e varia de 0 a 100 (preto a branco); o parâmetro a mede o valor vermelho de uma cor se for positivo, cinza se for igual a zero e verde se for negativo; o parâmetro b mede a cor amarela, se for positivo, cinza se for igual a zero e azul se for negativo [9]. A variação desses parâmetros pode ser melhor visualizada por meio da Figura 2.11.

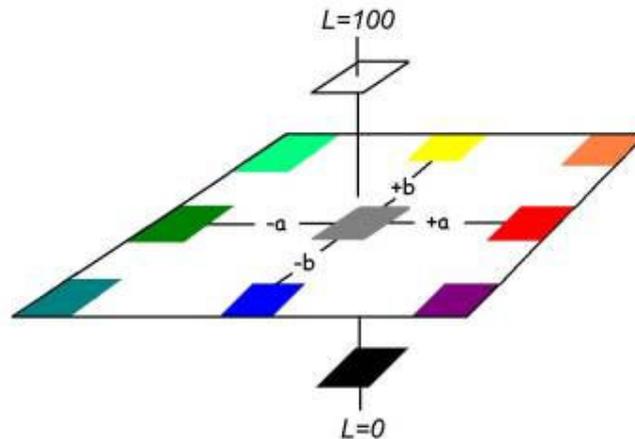


Figura 2.11 Cores no sistema L, a, b (Hunter Associates Laboratory Inc, Faifers, Virginia, USA).

2.10.2 Sistema CIE-L*a*b*

Neste sistema, que precedeu o modelo Hunter Lab, o espaço de cores é um sistema coordenado cartesiano definido por três coordenadas (ângulos): L^* , a^* e b^* , que são calculadas por meio de fórmulas matemáticas [8].

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - 16 \quad (2.19)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} \right] \quad (2.20)$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{1/3} \right] \quad (2.21)$$

Onde X_0 , Y_0 e Z_0 são os valores referentes ao branco absoluto.

Na Figura 2.12 é apresentada a distribuição espacial para as coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* [14].

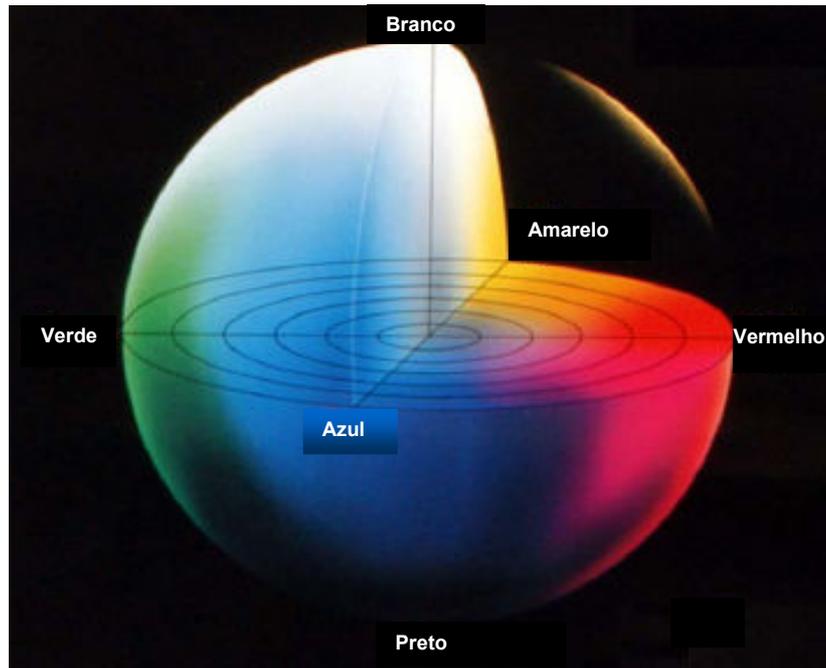


Figura 2.12 Espaço de cor L*a*b* [14].

O conjunto (a^* e b^*) recebe o nome de cromaticidade e, juntamente com a luminosidade, definem a cor de um estímulo. Por meio destas três coordenadas, pode-se posicionar uma cor no espaço. Ao obter-se o valor de L^* a^* b^* do padrão e L^* a^* b^* da amostra, é possível calcular as diferenças entre padrão e amostra em cada coordenada, e também uma diferença total [21]. A diferença de cor total é calculada por meio da equação:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2.22)$$

2.11 Design

É difícil pensar em decoração e variação de tonalidade sem ter em conta a opinião de um *designer* cerâmico. O *designer* é um elemento fundamental para agregar valor e criar identidades visuais para produtos, serviços e empresas.

O aspecto visual é o elemento essencial para o sucesso de um produto cerâmico. A cor da massa, classe de absorção de água, por exemplo, assim como outros aspectos técnicos, raramente pesam tanto na escolha de um revestimento cerâmico como o seu aspecto visual (superfície esmaltada, decoração, entre outros).

Na concepção de um *design* cerâmico, alguns dos aspectos considerados são: inovação, confiabilidade, evolução tecnológica, valor estético, função e uso do produto, características sócio-econômicas e culturais do usuário, e racionalização. O objetivo é estabelecer as propriedades formais dos produtos cerâmicos. Por propriedades formais não se deve entender as características exteriores, mas, sobretudo, as relações estruturais e funcionais que fazem de um produto cerâmico uma unidade coerente, tanto do ponto de vista do produtor como do consumidor.

O *design* cerâmico abrange todos os aspectos do ambiente humano condicionado pela produção industrial. A partir de um esboço, idéia, tendência, etc., é criado um original. Este original, desde o início, deve ser concebido quanto à qualidade de imagem, compensação, resolução, etc. Deve ser apresentado ao cliente com uma arte final que mostre fielmente aquilo que, por meios computacionais, deva ser reproduzido em uma peça cerâmica.

Da idéia original, são feitos os fotolitos para que as matrizes serigráficas sejam reveladas [30]. Os meios mais utilizados pelas empresas cerâmicas para a decoração são a serigrafia (plana ou rotativa) e rolos de silicone gravados a laser.

2.11.1 Visualização da imagem

Durante a manipulação da imagem, esta passa por uma série de dispositivos para ser visualizada, conferida e trabalhada, com diferentes modos de reprodução das características cromáticas do trabalho. Na sua visualização no computador, as imagens são mostradas num dispositivo de raios catódicos ou em um display digital, o monitor. Outra forma de visualização da imagem é a cópia impressa.

Como a utilização de imagens digitais se destina geralmente a algum tipo de processo de reprodução, a sua visualização deveria corresponder perfeitamente ao resultado final da imagem impressa, reproduzindo as características do processo, principalmente em relação às cores [3]. A Figura 2.13 representa esquematicamente este processo.



Figura 2.13 Esquema do processo de digitalização de imagem e seus diferentes modelos de cor [18].

2.11.2 Característica da Decoração Cerâmica

Os sistemas e as ferramentas para design digital se beneficiaram da demanda relativa ao mercado editorial e de divulgação, que utilizam muito da impressão em papel.

Apesar de terem suportes diferentes, o *design* gráfico digital para papel e cerâmica pode utilizar as mesmas ferramentas, considerando também que se utilizaram as mesmas ferramentas manuais em seus primórdios. Entretanto, limitações e adaptações são necessárias.

Apesar da quadricromia (impressão a quatro cores) existir como processo de obtenção de cor na decoração cerâmica, esta possui características e limitações próprias, determinadas pelo processo de impressão e pelas limitações físicas dos pigmentos utilizados para confeccionar suas tintas. Esta forma, que vem sendo estudada atualmente, ainda não é muito utilizada em cerâmica.

O método mais comum utiliza cores desenvolvidas especialmente para a obtenção da característica visual cromática desejada. Para cada projeto de decoração, estudam-se composições de tintas misturando-se pigmentos diversos, criando tintas ou pastas específicas para a impressão do mesmo.

As tintas cerâmicas não respondem ao chamado “modelo de cores”, pois não são cores de processo (quadricromia) e também não se encaixam totalmente na classificação de cores especiais gráficas. Isto porque variam de opacidade, espessura e características de reflexão e transmissão de comprimento de onda entre si, principalmente pelas reações químicas e alterações físicas que ocorrem durante a queima, definindo a forma como a tinta se comportará em relação à luz [2].

Outro impedimento para a utilização das cores é que a impressão cerâmica, principalmente por meio de serigrafia, necessita de matrizes mais “grosseiras” quando comparadas às utilizadas para a impressão em papel, devido às características físicas/reológicas dos fluxos.

Por essas e outras razões, a decoração cerâmica possui um processo singular de composição de cores, espaço de cor e representação visual. O resultado somente poderá ser avaliado por meio da observação da peça final, verificando se o comportamento das tintas corresponde à aparência desejada.

Para realizar a separação de cores para cerâmica, devem-se ter conhecimentos relacionados aos sistemas de computadores, conceitos gerais de reprodução, teoria das cores, matrizes e outros, sustentados pelo *feeling* e pela experiência em desenvolvimento de projetos para decoração cerâmica. Pretende-se, assim, buscar antecipar o comportamento e explorar efeitos possíveis de serem visualizados na tela do computador e impressora.

Faz-se necessário conhecer a influência sobre variações de tonalidade e as condições de preparação do fotolito, tela serigráfica, comportamento dinâmico dos veículos utilizados e a operação de serigrafia, para poder buscar a resolução de um problema que afeta a qualidade final, a logística, a gestão da produção e, definitivamente, o custo [31]. Relacionada a toda essa problemática, uma série de trabalhos são relatados na literatura, buscando sempre o entendimento deste tema [32–47].

Por tudo isso que foi exposto anteriormente, seria muito importante se existisse uma maior cooperação, colaboração, pesquisa e intercâmbio de métodos, sistemas e tecnologias, para que haja uma unificação de critérios e padronização de aspectos comuns do processo de decoração em cerâmica.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Principal

Esse projeto de pesquisa objetivou contribuir para o estudo da racionalização do uso e previsão da tonalidade na execução da decoração em vidrados, visando auxiliar no desenvolvimento de uma ferramenta capaz de correlacionar uma imagem criada e impressa com as características visuais ou de decoração de um produto cerâmico desenvolvido. Com isso, por meio dos mecanismos de correlação já existentes (captação de imagem por meio de *scanner*, imagem em monitor e imagem impressa), desejou-se gerar uma contribuição técnica e científica para o setor, sobretudo no estudo de vidrados transparentes, cuja literatura é bastante escassa.

3.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo principal, algumas metas foram buscadas:

- 1) Criação de um banco de dados de cores em vidrados cerâmicos transparentes (sistema CIE-L*a*b* e curvas de refletância), prevendo variações nas formulações de vidrados e condições de processamento;
- 2) Detecção, conceituação e correlação das cores cerâmicas nas criações gráficas RGB e impressão, CMYK, sobretudo, CIE- L*a*b*;
- 3) Estruturar um roteiro de estudo em vidrados transparentes, utilizando-se da Teoria de Kubelka-Munk e suas adaptações, a fim de se aproximar as cores medidas com as cores calculadas pelas curvas de refletância.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental foi dividido em etapas de acordo com o desenvolvimento da pesquisa e também para melhor entendimento.

4.1 Caracterização das Matérias-primas

Inicialmente, foi realizada a seleção das matérias-primas a serem utilizadas. Foram adotados materiais que são comumente empregados na indústria de revestimentos cerâmicos. Na Tabela 4.1 são apresentados os pigmentos selecionados:

Tabela 4.1 Pigmentos utilizados na execução do trabalho.

Pigmentos	Óxidos	Cor Característica
JMCM 6906	Cromo, ferro e zinco	Marrom tijolo
JMCM 6918	Cromo, ferro e zinco	Marrom
CT 1971	Cobalto, zircônio e níquel	Cinza
CMM 4900	Cromo, ferro e níquel	Preto
CMM 3936	Zircônio e praseodímio	Amarelo
JMCM 2997	Cobalto, alumínio e silício	Azul cobalto
CMM 2996	Zircônio e vanádio	Azul
CMM 1920	Cromo e silício	Verde
CMM 7945	Cálcio, cromo e estanho	Rosa
JMCM 2999	Cobalto e silício	Lilás
CT 1119	Zircônio, ferro e silício	Marrom avermelhado
CT 1200	Zircônio, ferro, titânio e vanádio	Mostarda

Nota: os pigmentos são procedentes da Colorminas - Colorifício e Mineração.

Na Figura 4.1 é mostrado o posicionamento das coordenadas cromáticas dos pigmentos estudados (pontos brancos) no espaço de cor CIE-L*a*b*.

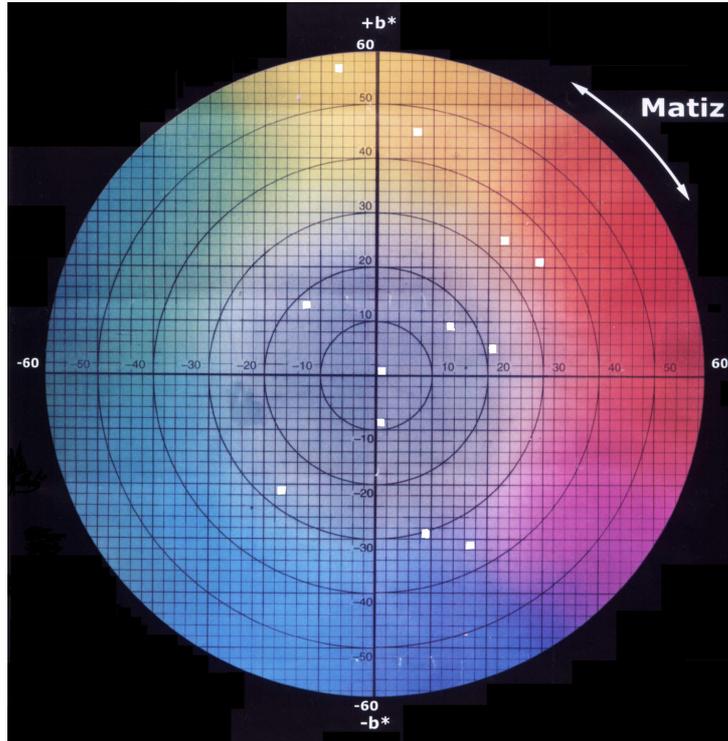


Figura 4.1 Ilustração do posicionamento das coordenadas cromáticas (pontos brancos) dos pigmentos estudados.

Na Tabela 4.2 são apresentadas as matérias-primas utilizadas nas bases das tintas estudadas.

Tabela 4.2 Matérias-primas empregadas como base das tintas estudadas.

Matéria-prima	Composição	Aspecto
Fluxo vítreo transparente	Silício, alumínio e cálcio	Pó
Veículo	Orgânico	Líquido viscoso

Nota: As matérias-primas são procedentes da Esmalglass-Itaca

Aliado ao emprego dos diferentes pigmentos, esse estudo avaliou a influência da quantidade de pigmento adicionada.

As demais características foram mantidas fixas:

- A) Tipo de substrato: obtido por via úmida;
- B) Tipo de engobe: típico para revestimentos da classe B11b;
- C) Tipo de esmalte de fundo utilizado: brilhante;

- D) Tipo de fluxo utilizado na composição da tinta serigráfica: brilhante transparente;
- E) Tipo de veículo usado na formulação das tintas: veículo para decoração por rolos de silicone;
- F) Atmosfera do forno: tal como utilizada industrialmente;
- G) Temperatura de queima: curva de queima típica para produtos da classe B11b obtidos por via úmida.

As matérias-primas foram caracterizadas por meio da determinação da distribuição do tamanho de partículas (sedimentação), difração de raios X, determinação da densidade real e análise química. Utilizaram-se, também, fundamentos de planejamento estatístico de experimentos na preparação das amostras.

A) Distribuição do Tamanho de Partículas

A distribuição do tamanho de partículas dos pós foi obtida por meio da técnica baseada na sedimentação de partículas. Essa técnica consiste na determinação da fração de partículas em um plano de determinada profundidade em uma suspensão homogênea diluída (< 4% vol).

Partículas de todos os tamanhos podem se depositar através do plano, mas somente aquelas menores que um determinado tamanho, de acordo com a Lei de Stokes, permanecerão nesse plano ou acima dele após um certo tempo. A concentração em suspensão é normalmente determinada a partir da intensidade relativa I/I_0 da luz transmitida ou de raios X [32].

Foram, primeiramente, preparadas soluções com os pós, utilizando como meio líquido a água e adicionando-se a seguir o defloculante poliacrilato de amônio (*DREW*). Essas soluções foram dispersas em ultra-som com uma amplitude de 15 μm (pico-a-pico), por 2 minutos, e posteriormente analisadas em equipamento *Sedigraph 5000 D*. Os resultados foram obtidos em termos de massa acumulada (em porcentagem) versus diâmetro esférico equivalente das partículas, fornecendo as curvas de distribuição de tamanho de partículas.

B) Picnometria de Hélio

A picnometria de hélio consiste na determinação da densidade real de materiais sólidos e particulados. O valor de densidade é considerado real se a amostra não apresentar poros fechados oclusos, caso contrário o valor obtido é da densidade aparente. Para o cálculo da densidade real das matérias-primas, foi utilizada a técnica de Picnometria de Hélio. (equipamento Accupyc 1330 – Micromeritics).

C) Difração de Raios X (DRX)

A identificação por raios X das fases cristalinas dos materiais baseou-se na incidência de um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda λ , o qual é difratado por planos de alta concentração atômica, periodicamente distribuídos, ocorrendo interferências destrutivas ou construtivas entre as ondas difratadas. As interferências construtivas produziram reflexões em certas direções definidas pela lei de Bragg ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \phi$, onde n é um número inteiro correspondendo à ordem de difração, d é a distância interplanar e ϕ o ângulo de incidência), fornecendo com isso informações referentes às distâncias interplanares e à intensidade de reflexão, o que possibilita a caracterização da fase sólida ordenada reticularmente [33].

A caracterização dos pós por difratometria de raios X foi realizada utilizando-se um difratômetro *Siemens*, modelo *D5000*, com tubo de alvo de cobre a 40 kV e 40 mA, e sistema de filtragem de monocromador secundário de grafite curvo. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 10° a 80° , modo contínuo a $2^\circ/\text{min}$.

As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do *software* DIFFRACplus - EVA, com a base de dados centrada no sistema JCPDS.

D) Análise Química por “Fluorescência” de Raios X

A fluorescência tem características próprias de cada elemento e, portanto, é possível identificar elementos químicos por meio de seu espectro de emissão fluorescente.

A análise química por fluorescência pode ser qualitativa e/ou quantitativa. A análise qualitativa resume-se na obtenção do espectrograma, identificação da posição angular de cada linha, e comparação com tabelas padronizadas, identificando, assim, os elementos químicos que compõem a amostra.

A análise química quantitativa envolve a seqüência análoga à análise qualitativa. Depois de identificados os elementos existentes na amostra, podem-se medir as quantidades relativas de cada elemento (em geral em porcentagem) por meio de comparação com amostras padrões de composição química conhecida.

Para isto, leva-se em conta a intensidade das linhas, a qual está intimamente ligada com a quantidade daquele elemento químico presente na amostra.

E) Planejamento Estatístico de Experimentos

A técnica de planejamento e análise estatística de experimentos credita a eficiência de uma pesquisa tecnológica ou científica ao planejamento de seu experimento. É uma ferramenta utilizada para que as informações apropriadas sejam coletadas e, quando analisadas por métodos estatísticos, resultem em conclusões válidas e objetivas. Esta técnica otimiza a coleta de informações nos experimentos, enquanto as técnicas não-estatísticas de experimentação não possibilitam a análise simultânea de diversas variáveis [34].

O planejamento de um experimento pode ser iniciado pelas seguintes etapas:

i) identificar as propriedades (respostas) que precisam ser avaliadas ou medidas e as variáveis (da mistura ou do processo) que podem influenciá-las;

ii) definir o experimento, selecionando um planejamento que utilize um número apropriado de variáveis e níveis para investigar as respostas de interesse;

iii) realizar testes de significância para identificar, entre as variáveis independentes, quais são as variáveis significantes e as possíveis interações;

iv) analisar os resultados, por meio de modelagem e plotagem das respostas empíricas como função das variáveis significantes (teor de pigmentos);

v) identificar condições da mistura ou do processo que resultem em uma combinação ótima das respostas próximas ao valor-objetivo.

Identificadas as variáveis de estudo, o planejamento a ser utilizado e as condições em que o experimento será realizado, a experimentação propriamente dita é realizada e, após etapa de coleta dos dados experimentais, as respostas medidas são avaliadas por meio do método de análise de planejamento proposto, permitindo a identificação das variáveis e interações críticas, auxiliando na compreensão e análise dos resultados [34].

As amostras elaboradas foram enumeradas segundo a seqüência de preparação e aplicação, conforme fornecido pelo programa de planejamento de experimentos.

4.2 Preparação das Amostras

As amostras cerâmicas, para as diferentes etapas deste trabalho, foram preparadas conforme descrito a seguir:

A) Preparação das tintas em laboratório

Numa primeira etapa, foram preparadas tintas utilizando os pigmentos (apresentados na Tabela 4.1), nos seguintes teores de: 1%, 3% e 5% em massa. Todas as tintas continham, além dos pigmentos, fluxo (base vítrea, com densidade real igual a $2,82\text{g/cm}^3$) brilhante transparente e veículo orgânico (com densidade de $1,06\text{g/cm}^3$).

Paralelamente adotou-se 2 pigmentos, sendo um com a menor e o outro com a maior densidade real de todos os pigmentos elencados, a fim de realizar um estudo para se determinar a melhor forma de adição de pigmentos em tintas cerâmicas: em porcentagem mássica ou volumétrica. Esses foram, respectivamente, os pigmentos JMCM 2997 e CT 1200 da Tabela 4.1. A relação (em massa) de sólidos (fluxo e pigmentos) e líquido (veículo) foi mantida constante em 60% em peso. Os experimentos foram realizados em uma seqüência aleatória para minimizar erros sistemáticos (segundo planejamento de experimentos).

As dosagens adotadas foram:

- 1%, 3% e 5% de pigmento total na tinta;
- Relações entre os pigmentos: 100% azul-0% mostarda, 95% azul-5% mostarda, 80% azul-20% mostarda, 50% azul-50% mostarda, 20% azul-80% mostarda, 5% azul-95% mostarda e 0% azul-100% mostarda.

Após a pesagem de cada matéria-prima, as tintas foram misturadas em um agitador mecânico, com pá em forma de hélice, até completa homogeneização.

Na seqüência, serão apresentadas as Tabelas (de 4.3 a 4.9), com as composições de cada tinta estudada. Nas Tabelas 4.4 a 4.6, são apresentadas as composições baseadas em porcentagem em massa. Nas Tabelas 4.7 a 4.9, as quantidades das matérias-primas foram calculadas baseadas na dosagem em porcentagem volumétrica.

Tabela 4.3 Composições básicas das tintas preparadas para a primeira etapa do projeto (aplicação por binil).

Tinta	Fluxo (g)	Veículo (g)	Pigmento (g)
1,0	59,40	30,90	0,69
3,0	58,20	30,90	1,39
5,0	57,00	30,90	3,00

Tabela 4.4 Composições das tintas preparadas a partir da dosagem por porcentagem mássica a partir da mistura de dois pigmentos, no teor total de 1% de pigmento (aplicação por binil).

	Massa de veículo (g)	Massa de fluxo (g)	Massa de pigmento 1 (g)	Massa de pigmento 2 (g)	Total de sólidos (g)
100 – 0	40,00	59,40	0,60	0,00	60,00
95 – 5	40,00	59,40	0,57	0,03	60,00
80 – 20	40,00	59,40	0,48	0,12	60,00
50 – 50	40,00	59,40	0,30	0,30	60,00
20 – 80	40,00	59,40	0,12	0,48	60,00
5 – 95	40,00	59,40	0,03	0,57	60,00
0 – 100	40,00	59,40	0,00	0,60	60,00

Tabela 4.5 Composições das tintas preparadas a partir da dosagem por porcentagem mássica a partir da mistura de dois pigmentos, no teor total de 3% de pigmento (aplicação por binil).

	Massa de veículo (g)	Massa de fluxo (g)	Massa de pigmento 1 (g)	Massa de pigmento 2 (g)	Total de sólidos (g)
100 – 0	40,00	58,20	1,80	0,00	60,00
95 – 5	40,00	58,20	1,71	0,09	60,00
80 – 20	40,00	58,20	1,44	0,36	60,00
50 – 50	40,00	58,20	0,90	0,90	60,00
20 – 80	40,00	58,20	0,36	1,44	60,00
5 – 95	40,00	58,20	0,09	1,71	60,00
0 – 100	40,00	58,20	0,00	1,80	60,00

Tabela 4.6 Composições das tintas preparadas a partir da dosagem por porcentagem mássica a partir da mistura de dois pigmentos, no teor total de 5% de pigmento (aplicação por binil).

	Massa de veículo (g)	Massa de fluxo (g)	Massa de pigmento 1 (g)	Massa de pigmento 2 (g)	Total de sólidos (g)
100 – 0	40,00	57,00	3,00	0,00	60,00
95 – 5	40,00	57,00	2,85	0,15	60,00
80 – 20	40,00	57,00	2,40	0,60	60,00
50 – 50	40,00	57,00	1,50	1,50	60,00
20 – 80	40,00	57,00	0,60	2,40	60,00
5 – 95	40,00	57,00	0,15	2,85	60,00
0 – 100	40,00	57,00	0,00	3,00	60,00

Tabela 4.7 Composições das tintas preparadas a partir da dosagem por porcentagem volumétrica a partir da mistura de dois pigmentos (relação P1:P2), teor total de 1% de pigmento (aplicação por binil).

0,6	X=	100	Massa (g)				
0,01 1%	Relação P1:P2		Massa de veículo	Massa de fluxo	Massa de pigmento 1	Massa de Pigmento 2	Total de sólidos
	100 – 0	1	40,00	58,89	1,11	0,00	60,00
	95 – 5	0,95	40,00	58,91	1,05	0,04	60,00
	80 – 20	0,8	40,00	58,96	0,89	0,15	60,00
	50 – 50	0,5	40,00	59,05	0,56	0,39	60,00
	20 – 80	0,2	40,00	59,15	0,22	0,62	60,00
	5 – 95	0,05	40,00	59,20	0,06	0,74	60,00
	0 – 100	0	40,00	59,23	0,00	0,78	60,00

Tabela 4.8 Composições das tintas preparadas a partir da dosagem por porcentagem volumétrica a partir da mistura de dois pigmentos (relação P1:P2), teor total de 3% de pigmento (aplicação por binil).

0,6	X=	100	Massa (g)				
0,03 3%	Relação P1:P2	k	Massa de veículo	Massa de fluxo	Massa de pigmento 1	Massa de pigmento 2	Total de sólidos
	100 – 0	1	40,00	56,73	3,27	0,00	60,00
	95 – 5	0,95	40,00	56,77	3,11	0,11	60,00
	80 – 20	0,8	40,00	56,90	2,64	0,46	60,00
	50 – 50	0,5	40,00	57,16	1,68	1,17	60,00
	20 – 80	0,2	40,00	57,43	0,68	1,89	60,00
	5 – 95	0,05	40,00	57,61	0,17	2,22	60,00
	0 – 100	0	40,00	57,69	0,00	2,31	60,00

Tabela 4.9 Composições das tintas preparadas a partir da dosagem por porcentagem volumétrica a partir da mistura de dois pigmentos (relação P1:P2), teor total de 5% de pigmento (aplicação por binil).

0,6	X=	100	Massa (g)				
0,05 5%	Relação P1:P2	K	Massa de veículo	Massa de fluxo	Massa de pigmento 1	Massa de pigmento 2	Total de sólidos
	100 – 0	1	40,00	54,65	5,35	0,00	60,00
	95 – 5	0,95	40,00	54,70	5,11	0,19	60,00
	80 – 20	0,8	40,00	54,88	4,36	0,76	60,00
	50 – 50	0,5	40,00	55,26	2,79	1,94	60,00
	20 – 80	0,2	40,00	55,70	1,14	3,16	60,00
	5 – 95	0,05	40,00	56,09	0,27	3,63	60,00
	0 – 100	0	40,00	56,17	0,00	3,83	60,00

Paralelamente, foi adquirida uma tinta industrial e, baseada nela, foram elaboradas em laboratório, tintas nas quais foram utilizados pigmentos responsáveis pelas colorações Amarelo, Preto e Caramelo (Tabela 4.10).

Tabela 4.10 Pigmentos utilizados na tinta industrial.

Matéria-Prima	Óxidos	Cor Característica
CE 4501	Zircônio e praseodímio	Amarelo
CE 5229	Cromo, ferro e cobalto	Preto
CE 8818	Zinco, cromo e ferro	Caramelo

Nota: Os pigmentos são procedentes da Esmalglass-Itaca

Na Tabela 4.11 são apresentadas as composições das tintas elaboradas com os pigmentos utilizados na tinta industrial. Manteve-se a mesma densidade e a mesma viscosidade utilizadas na indústria.

Tabela 4.11 Composições das tintas preparadas a partir dos pigmentos (Amarelo – CE 4501, Preto – CE 5229 e Caramelo – CE 8818) isolados utilizados na tinta industrial, baseadas em condições industriais (aplicação por tela serigráfica).

Tinta	Fluxo (g)	Veículo (g)	Pigmento (g)
0,5%	46,12	53,65	0,23
1,0%	45,89	53,65	0,46
3,0%	44,96	53,65	1,39
5,0%	44,03	53,65	2,32
7,0%	43,11	53,65	3,24

Relação sólido:veículo: 0,86

Densidade: de 1,32 a 1,36 g/cm³ (tolerância industrial)

Viscosidade: 20s a 25s (tolerância industrial)

A reprodução da tinta industrial foi preparada segundo a formulação apresentada na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Formulação da tinta industrial (% mássica), baseadas em condições industriais (aplicação por tela serigráfica).

Tinta	Fluxo (g)	Veículo (g)	Pigmento A (g)	Pigmento P (g)	Pigmento C (g)
Formulação	35,77	53,65	5,33	1,46	2,50

Relação sólido:veículo: 0,86

Densidade: de 1,32 a 1,36 g/cm³ (tolerância industrial)

Viscosidade: 20s a 25s (tolerância industrial)

B) Aplicação das Tintas

Foram coletadas amostras, produzidas por via úmida, já engobadas e esmaltadas diretamente da linha de decoração industrial. O esmalte base, para maior compatibilidade com as tintas preparadas, era de aspecto brilhante.

A aplicação das tintas de laboratório sobre a superfície esmaltada foi realizada por meio de binil, com uma abertura correspondente a 0,4mm.

Posteriormente, para as tintas industriais, as amostras foram coletadas e reproduzidas com os pigmentos isolados. Foram aplicadas por meio de tela serigráfica plana, a fim de simular uma condição mais próxima a das fábricas.

C) Queima e Caracterização das Amostras

Após a aplicação das tintas (de laboratório e industrial), as peças foram secas em estufa e queimadas em forno industrial. O ciclo de queima utilizado foi de 35 minutos, com temperatura máxima em torno de 1160°C. Essa é a curva utilizada na queima de revestimentos cerâmicos do grupo de absorção de água B11b (de 6 a 10%). A seguir é apresentado o fluxograma (Figura 4.2) das principais etapas envolvidas na execução da pesquisa:

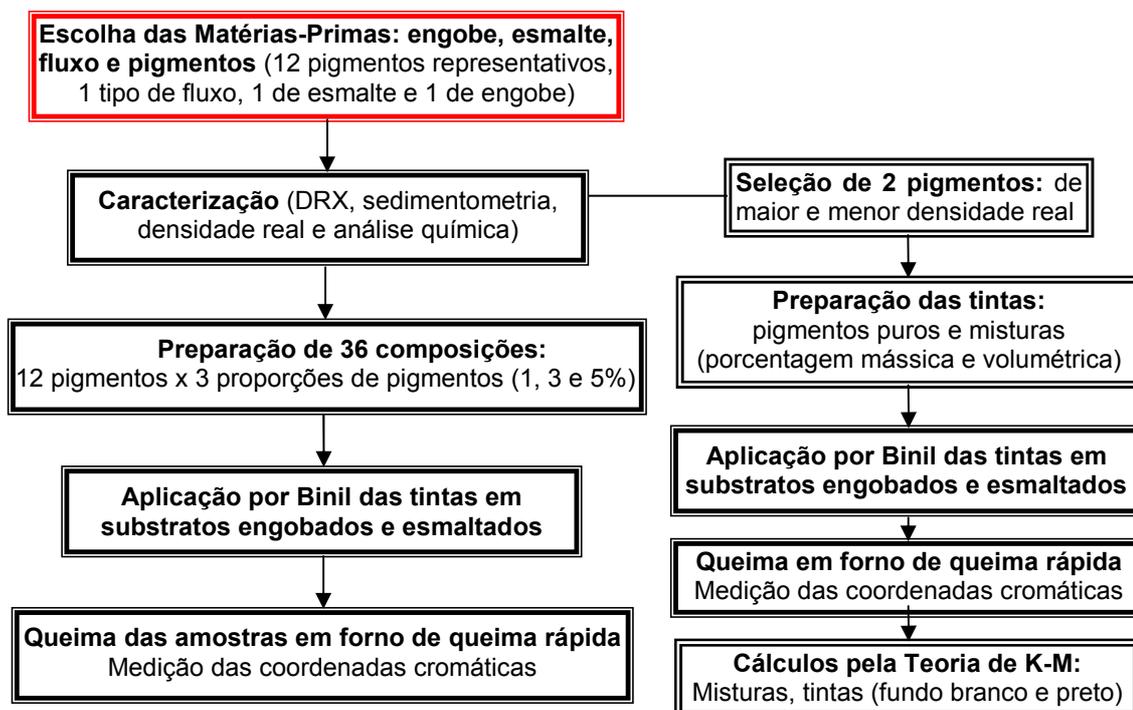


Figura 4.2 Fluxograma das atividades envolvidas na execução da primeira etapa do trabalho.

O fluxograma apresentado na Figura 4.3 ilustra as etapas do estudo das coordenadas cromáticas de amostras comerciais monocromáticas de cores “vivas”. Esta etapa visou analisar a diferença de tonalidade observada nas diversas etapas gráficas (tratamento da imagem em monitor e posterior impressão em diferentes tipos de papel) e a amostra cerâmica em si.

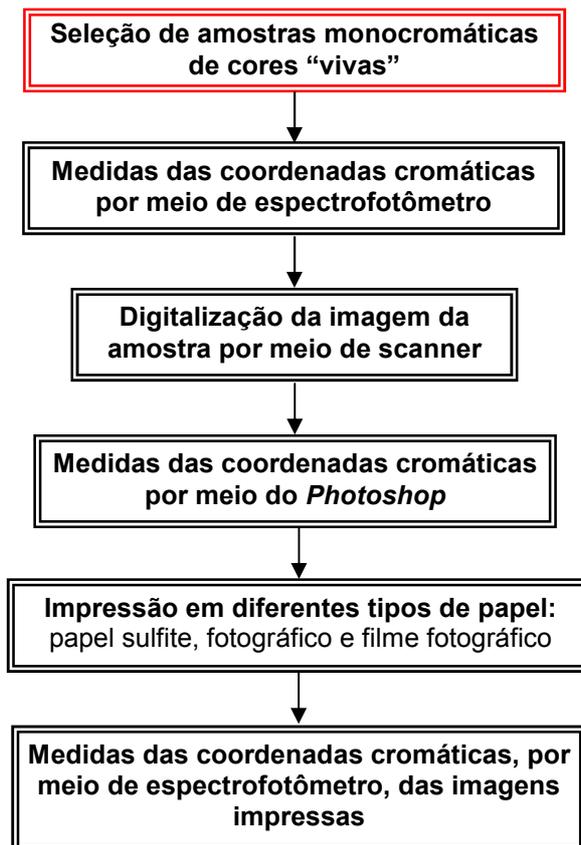


Figura 4.3 Fluxograma das atividades envolvidas na execução da segunda etapa do trabalho.

D) Coleta de dados

Após a etapa de queima, as coordenadas cromáticas das amostras foram medidas por meio de espectrofotômetro de refletância *Minolta – modelo 2600c* e do uso do *Software Spectramagic 3.61*. Foram determinadas as curvas de refletância, valores de K/S e das coordenadas L^* , a^* e b^* . Foram realizadas três medidas por amostra, e, para os cálculos, as médias foram adotadas.

Para a criação do banco de dados digital das cores de trabalho, os valores de L^* , a^* e b^* foram transportados para o *Software Adobe Photoshop*, gerando as cores correspondentes à leitura. Uma das limitações dessa etapa foi o uso somente de números inteiros, por parte do software, o que pode gerar um pequeno desvio da cor observada.

Para análise dos valores de L^* , a^* e b^* , foram levadas em conta as medidas com especular inclusa. Para a construção das curvas de refletância, por sua vez, foram adotados os valores medidos com a especular exclusiva.

Além das etapas mencionadas anteriormente, foram coletadas amostras monocromáticas produzidas industrialmente. Cada amostra teve sua imagem digitalizada e foram realizadas impressões em papel fotográfico, filme fotográfico e papel comum (sulfite). As coordenadas cromáticas e curvas de refletância foram determinadas para cada impressão.

Esquemáticamente, a Figura 4.4 ilustra o procedimento global adotado na realização deste trabalho.

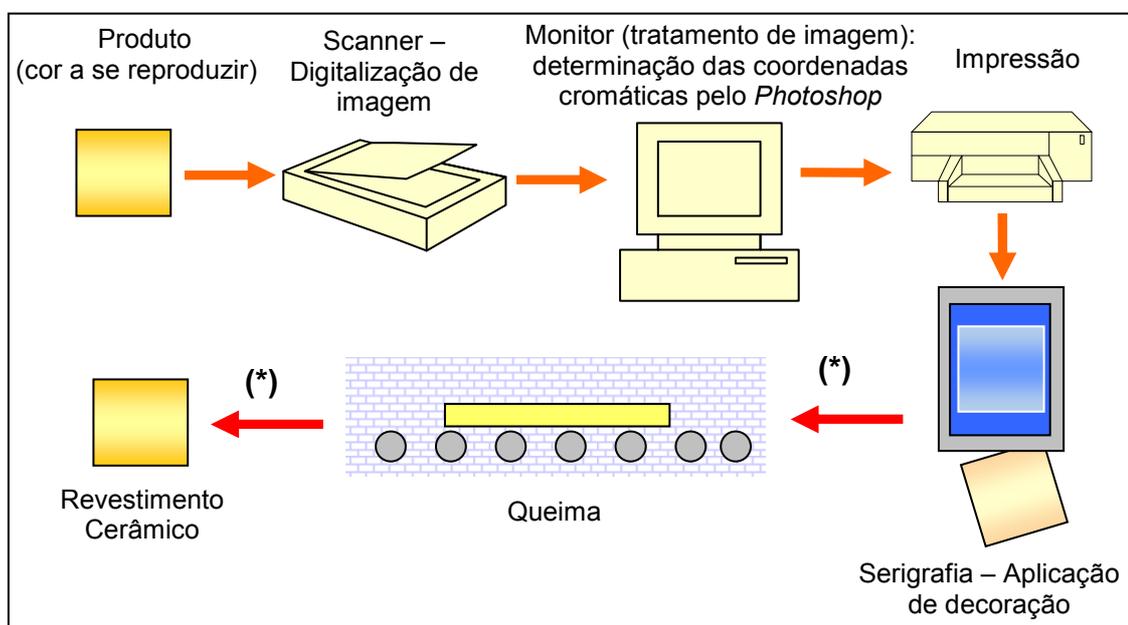


Figura 4.4 Correlações na decoração cerâmica: (*) processo cerâmico.

A Figura 4.4 pode ser melhor detalhada por meio das seguintes etapas:

1. A partir da seleção de revestimentos cerâmicos foi realizada a digitalização da imagem, por meio de *scanner* e tratamento computacional;
2. Calibração da imagem do monitor (Figura 4.5) e impressão, em diferentes tipos de papel, das imagens adquiridas;

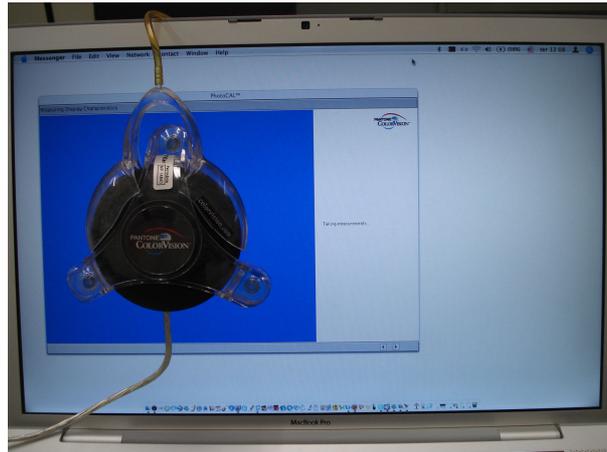


Figura 4.5 Imagem fotográfica ilustrando a etapa de calibração do monitor (calibrador *ColorVision Pantone*).

3. Preparação e aplicação das tintas cerâmicas e queima das amostras confeccionadas;
4. Medição das coordenadas cromáticas das amostras com a utilização de um espectrofotômetro (Figuras 4.6-a e 4.6-b).

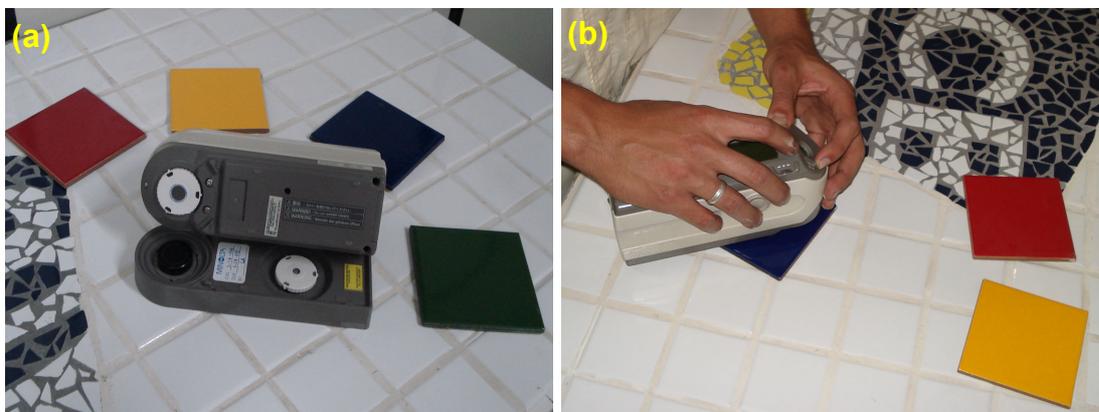


Figura 4.6 Imagens fotográficas de (a) espectrofotômetro de refletância e (b) medida das coordenadas cromáticas.

E) Cálculos envolvidos na Teoria de Kubelka-Munk para Materiais Transparentes e Semi-transparentes

Devido à grande dificuldade dos cálculos envolvidos na previsão de cores de amostras transparentes e semi-transparentes, foi necessária a realização de uma nova etapa experimental. Para a determinação de K/S da mistura, foram preparadas seis tintas puras dos pigmentos Azul e Mostarda (1%, 3% e 5% para cada pigmento), além de uma tinta sem pigmento (somente o fluxo vítreo) e uma última com 15% de pigmento Preto. Aplicou-se uma faixa, por meio de binil, da tinta preta sobre uma peça crua, previamente engobada e, em cruzamento por cima dessa faixa, as demais tintas também foram uma a uma aplicadas. Na Figura 4.7 é apresentado um exemplo da amostra cerâmica confeccionada para determinar as variáveis necessárias para o cálculo de K/S da mistura em amostras transparentes e semi-transparentes.

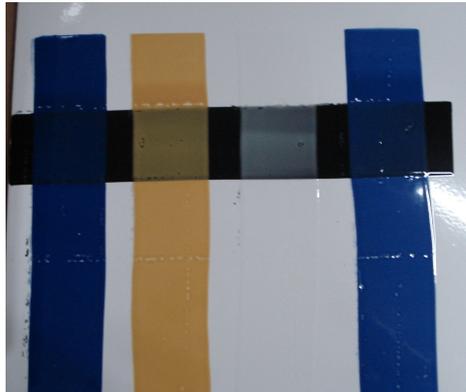


Figura 4.7 Imagem fotográfica de uma amostra cerâmica confeccionada para a determinação dos valores de R em fundo negro e fundo branco.

As coordenadas cromáticas foram determinadas pelo uso de espectrofotômetro. Foram determinadas as variáveis utilizadas nas equações 4.1 a 4.4. A equação 4.1 é necessária para converter a refletância do corpo para todos os cálculos envolvendo a Teoria de K-M [26].

$$R_{KM} = \frac{R_M - r_e}{1 - r_e - r_i + r_i R_M} \quad 4.1$$

$$\beta = \left(\frac{R_{g,p} - R_p}{R_p - R_\infty} \right) \left(\frac{1 - R_\infty^2}{1 - R_{g,p} R_\infty} \right) \quad 4.2$$

$$R_{\infty} = A - (A^2 - 1)^{1/2} \quad 4.3$$

$$\text{Onde } A = \frac{(1 + R_p R_b)(R_{g,b} - R_{g,p}) - (1 + R_{g,p} R_{g,b})(R_b - R_p)}{2(R_p R_{g,b} - R_{g,p} R_b)} \quad 4.4$$

Onde: R_{KM} é a refletância do corpo;
 r_e é o coeficiente de reflexão de Fresnel para luz colimada;
 r_i é o coeficiente de reflexão de Fresnel para luz difusa;
 R_{∞} é a refletância do sistema opaco;
 R_b é a refletância da amostra sobre fundo branco;
 $R_{g,b}$ é a refletância do substrato branco;
 R_p é a refletância da amostra sobre fundo negro;
 $R_{g,p}$ é a refletância do substrato negro.

O coeficiente de reflexão de Fresnel para luz difusa colidindo na superfície da amostra pode variar de 0,4 a 0,6. Nos cálculos envolvidos neste trabalho, será adotado o valor médio (0,5).

Na seqüência, são calculados os valores de K e S para a amostra semi-transparente:

$$z = \frac{1}{2} \ln(\beta + 1) \quad 4.5$$

$$K = \frac{z}{D} \left(\frac{1 - R_{\infty}}{1 + R_{\infty}} \right) \quad 4.6$$

$$S = \frac{z}{D} \left(\frac{2R_{\infty}}{1 - R_{\infty}^2} \right) \quad 4.7$$

$$\left(\frac{K}{S} \right)_M = \frac{c_1 K_1 + c_2 K_2 + c_3 K_3 + \dots}{c_1 S_1 + c_2 S_2 + c_3 S_3 + \dots} \quad 4.8$$

Onde: z é a espessura ótica da camada;
 D é a espessura física da camada de tinta;
 K é o coeficiente de absorção;
 S é o coeficiente de espalhamento.

Os cálculos realizados por meio das Equações 4.1 a 4.8 não se mostraram adequados. Muitas dúvidas persistiram, sobretudo, devido à falta de clareza e detalhamento das informações encontradas na literatura. Uma curva com valores de K/S medido e K/S calculado (por meio das equações acima) em função do comprimento de onda, para a tinta com 3% de pigmento total e proporção de 95% de pigmento Mostarda e 5% de pigmento Azul, encontra-se no **Apêndice A**, assim como exemplo das planilhas com os dados e cálculos utilizados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para maior clareza, análise e entendimento das etapas realizadas e da discussão sobre os resultados obtidos, este capítulo foi dividido em tópicos. São apresentados resultados referentes à caracterização das matérias-primas utilizadas e das amostras obtidas por meio da aplicação das tintas estudadas com os respectivos resultados das análises das coordenadas colorimétricas.

5.1 Caracterização das Matérias-Primas

Neste tópico, serão apresentados os resultados referentes à caracterização das matérias-primas utilizadas durante a execução da tese. Nas Tabelas 5.1 e 5.2 são mostrados os resultados da análise química por fluorescência de raios X das matérias-primas empregadas. A perda ao fogo (PF) foi determinada por gravimetria.

Tabela 5.1 Composição dos pigmentos utilizados obtida por meio de fluorescência de raios X (% em peso).

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Pr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	HfO ₂	SnO	ZnO	CoO	MnO	PF
CT 1119	24,0	0,92	17,8	50,1	-	-	-	0,70	-	-	-	-	0,91
CMM 3936	45,2	0,41	0,05	44,5	2,54	-	-	-	-	-	-	-	3,05
CMM 4900	11,4	0,79	32,8	-	-	30,8	21,6	-	-	-	-	-	1,09
CMM 1920	24,5	0,35	0,15	-	-	74,0	-	-	-	-	-	-	0,15
JMCM 6918	13,0	15,0	14,1	-	-	14,9	-	-	-	41,9	-	-	0,29
CMM 7945	37,3	2,70	0,03	-	-	0,23	-	-	41,3	-	-	-	0,56
CMM 2996	45,9	1,03	0,07	51,1	-	-	-	0,99	-	-	-	-	0,17
JMCM 2997	28,1	40,1	0,06	-	-	-	-	-	-	0,17	30,3	-	0,42
JMCM 2999	54,9	0,74	0,10	-	-	-	-	-	-	-	42,7	-	0,65
JMCM 6906	6,6	0,18	30,4	-	-	29,0	-	-	-	33,0	-	-	0,19
CT 1971	33,2	3,60	1,03	39,3	-	0,75	5,7	0,65	-	-	6,2	0,27	0,40
CT 1200	5,1	1,7	1,33	83,8	-	-	-	1,47	-	-	-	-	0,40
CE 8818	20,0	9,6	11,8	-	-	11,8	-	-	-	44,9	-	-	0,17
CE 4501	35,9	0,37	0,04	54,2	7,40	-	-	0,90	-	-	-	-	0,50
CE 5229	13,3	3,6	27,6	-	-	27,4	6,5	-	-	-	13,3	6,8	0,32

Obs – Outros óxidos acessórios (com participação menor do que 1% em todos os pigmentos): P₂O₅, Na₂O, K₂O (exceto em CMM 3936, com 3,15%), CaO (exceto em CMM 7945, com 13,6%), TiO₂ (exceto em CT 1200, com 4,7%), MgO (exceto em CT 1119, com 2,4%) e BaO (presente apenas em CT 1119, com 2,4%).

Tabela 5.2 Composição química das matérias-primas utilizadas (base) (% em peso).

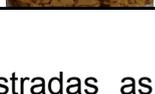
Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	ZrO ₂	ZnO	BaO	PbO	PF
Fluxo	61,50	11,62	0,15	14,40	0,65	1,41	1,35	0,05	5,70	0,51	0,26	1,60
Engobe	59,83	11,19	0,20	1,51	2,68	2,66	0,75	17,24	0,09	-	0,04	2,58
Esmalte	53,35	9,93	0,10	9,38	0,83	3,25	1,54	3,90	9,10	0,66	0,22	2,29

Obs – Outros óxidos acessórios (com participação menor do que 1% em todas as matérias-primas): P₂O₆, TiO₂ e HfO₂

Na Tabela 5.3 são exibidos os pigmentos utilizados, com os respectivos valores de densidade real e diâmetro médio de partículas. Também são apresentadas as imagem fotográficas dos pigmentos em pó. Cabe ressaltar que a cor do pó não necessariamente é a mesma resultante no vidro após a queima.

Com exceção do pigmento Preto, os demais materiais estudados apresentam diâmetro médio de partículas próximo. Com relação à densidade real, o pigmento Azul Cobalto (JMCM 2997) apresentou a menor densidade (3,65 g/cm³) e o pigmento Mostarda (CT 1200) a maior densidade real (5,25 g/cm³). Por causa dessa diferença, esses dois pigmentos foram selecionados para um estudo paralelo, onde se pretendeu verificar qual a melhor forma de se adicionar um pigmento em vidrados cerâmicos: dosagem por porcentagem mássica ou por porcentagem volumétrica.

Tabela 5.3 Pigmentos utilizados, com a respectiva cor característica do pó e valores de densidade real e diâmetro médio das partículas.

Código	Cor		Densidade real
			Diâmetro médio
CT 1119	Marrom avermelhado		4,72 g/cm ³
			4,20 µm
CMM 3936	Amarelo		3,77 g/cm ³
			4,35 µm
CMM 4900	Preto		4,80 g/cm ³
			17,50 µm
CMM 1920	Verde		4,32 g/cm ³
			4,20 µm
JMCM 6918	Marrom		4,57 g/cm ³
			4,60 µm
CMM 7945	Rosa		3,89 g/cm ³
			3,40 µm
CMM 2996	Azul		4,04 g/cm ³
			5,60 µm
JMCM 2997	Azul cobalto		3,65 g/cm ³
			4,50 µm
JMCM 2999	Lilás		3,66 g/cm ³
			4,20 µm
JMCM 6906	Marrom tijolo		5,19 g/cm ³
			2,50 µm
CT 1971	Cinza		4,53 g/cm ³
			4,00 µm
CT 1200	Mostarda		5,25 g/cm ³
			7,60 µm

Nas Figuras 5.1 a 5.13 são ilustradas as curvas de distribuição de tamanho de partículas dos 12 pigmentos primeiramente empregados e do fluxo vítreo transparente utilizado na preparação das tintas.

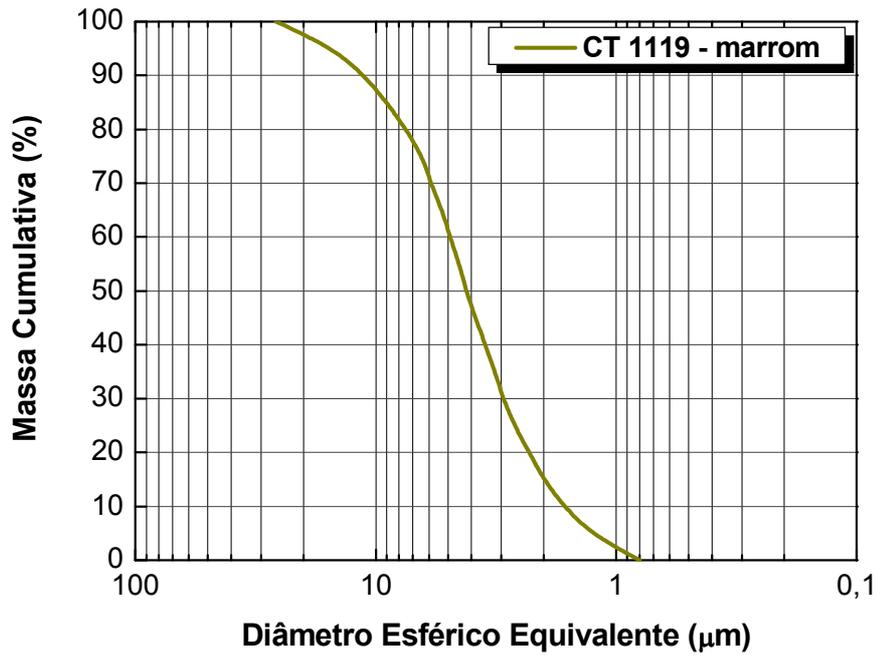


Figura 5.1 Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Marrom – CT 1119.

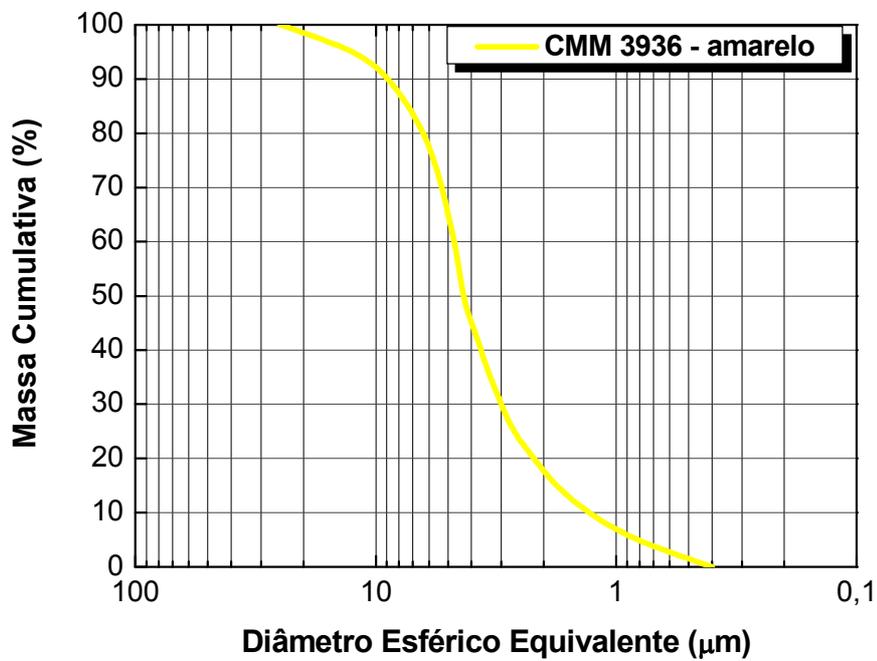


Figura 5.2 Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Amarelo – CMM 3936.

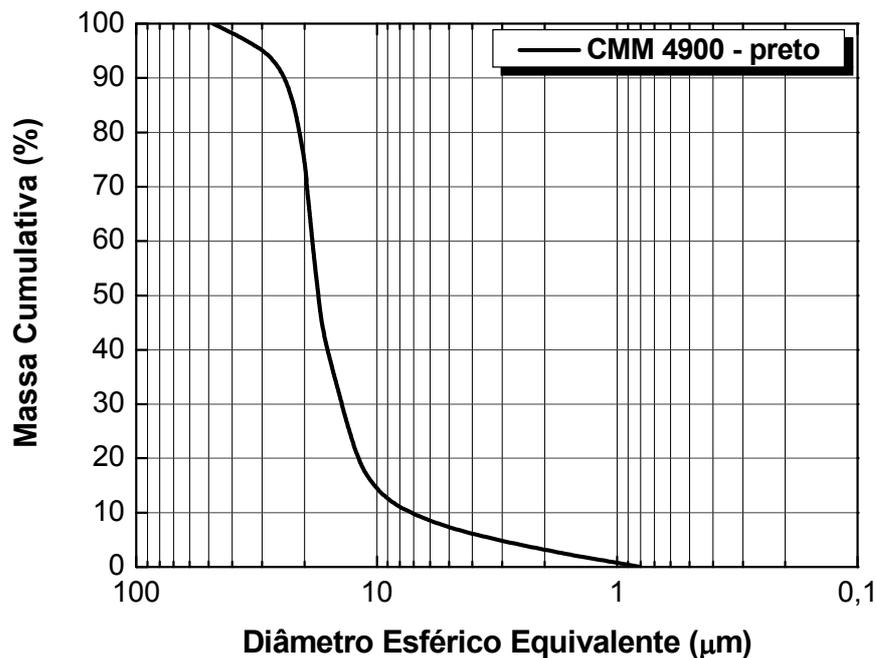


Figura 5.3 Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Preto – CMM 4900.

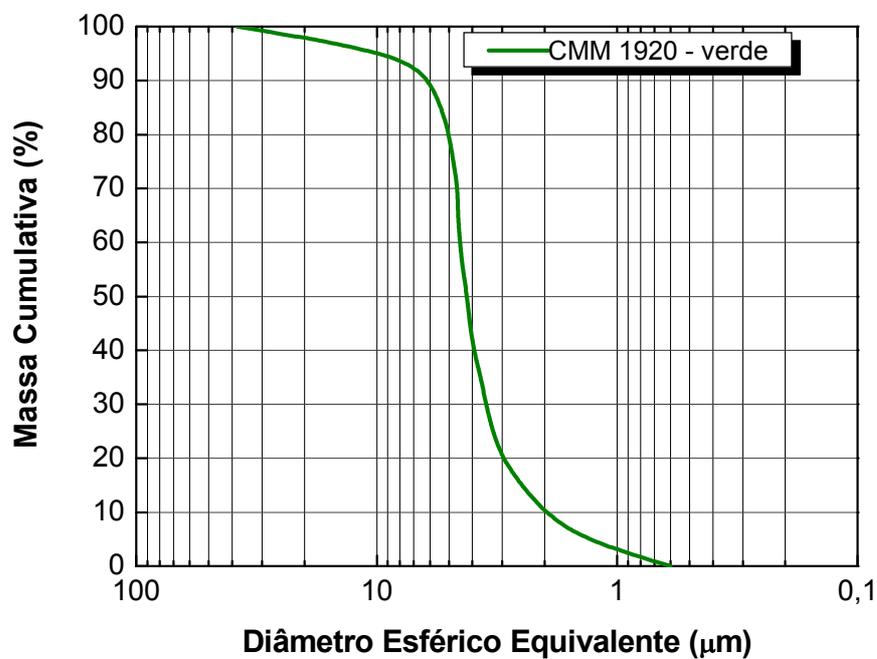


Figura 5.4 Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Verde – CMM 1920.

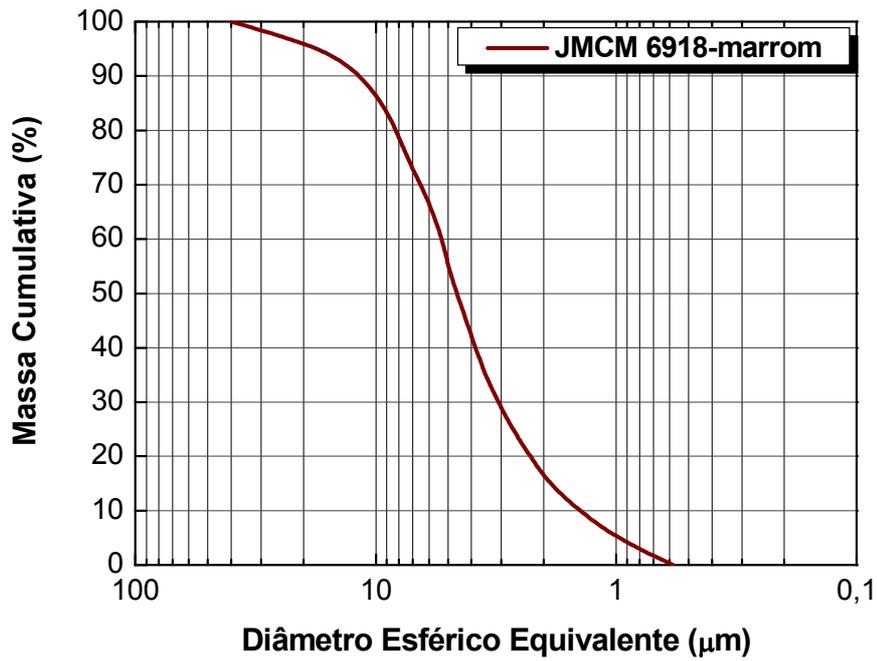


Figura 5.5 Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Marrom – JMCM 6918.

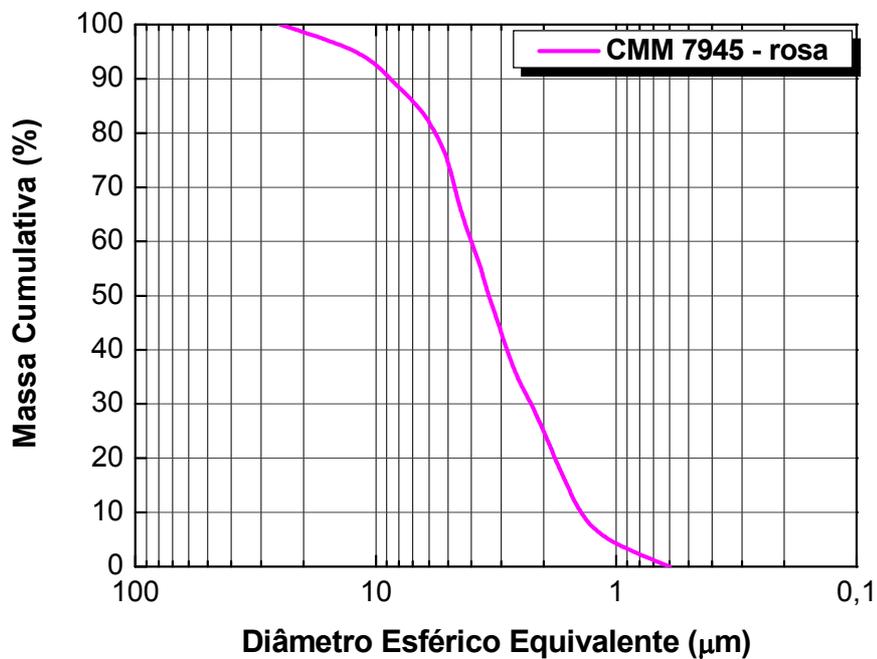


Figura 5.6 Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Rosa – CMM 7945.

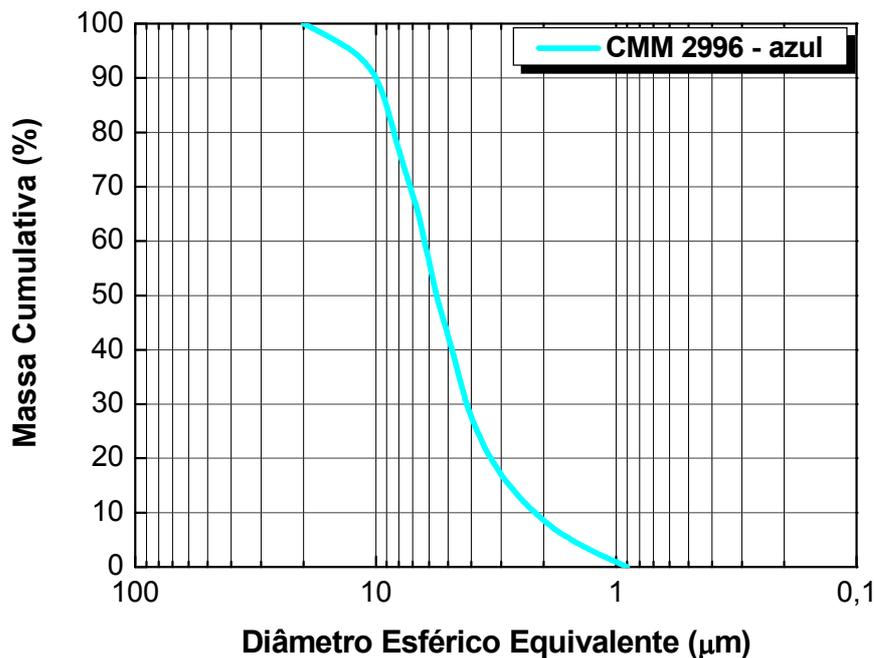


Figura 5.7 Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Azul – CMM 2996.

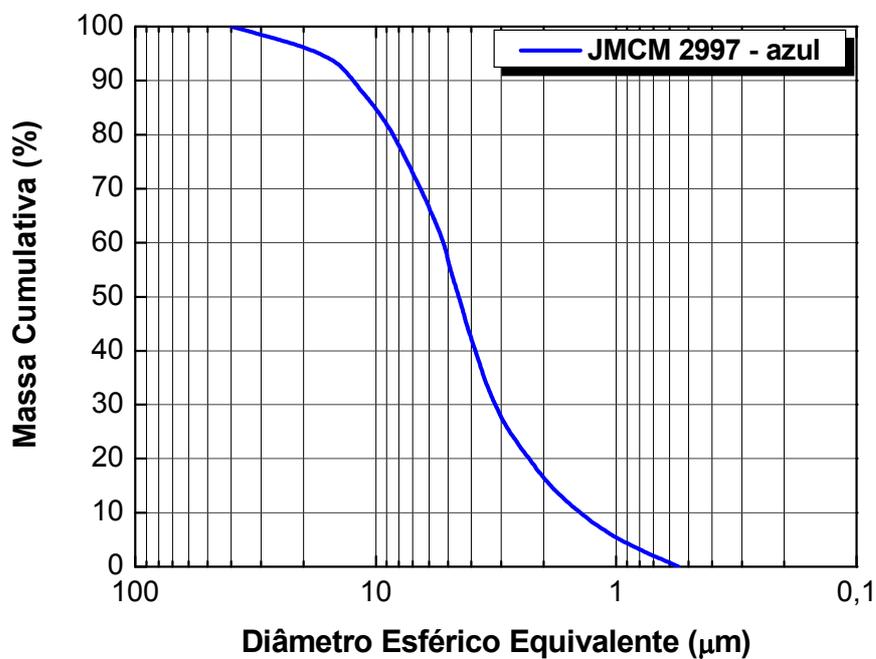


Figura 5.8 Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Azul Cobalto– JMCM 2997.

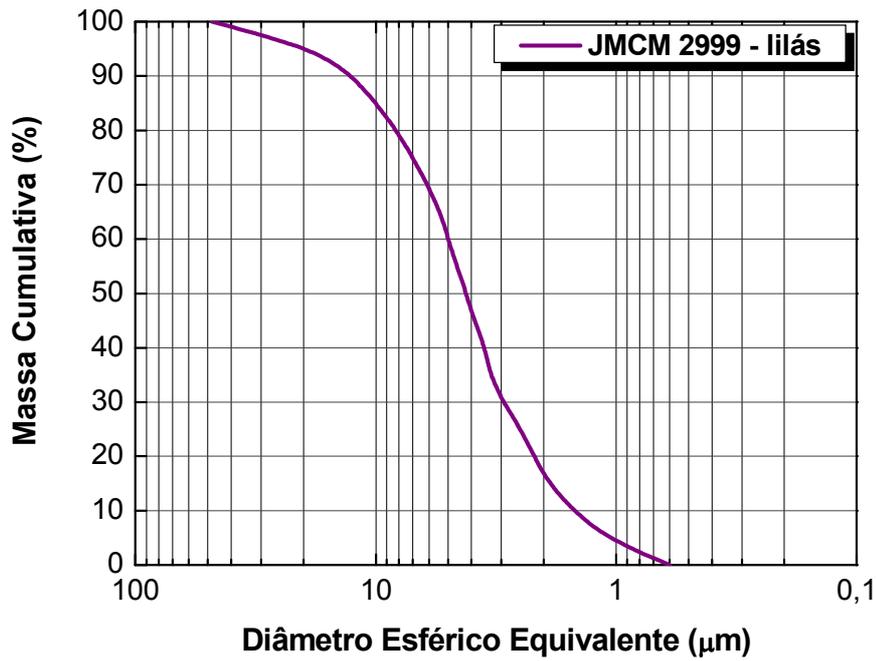


Figura 5.9 Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Lilás – JMCM 2999.

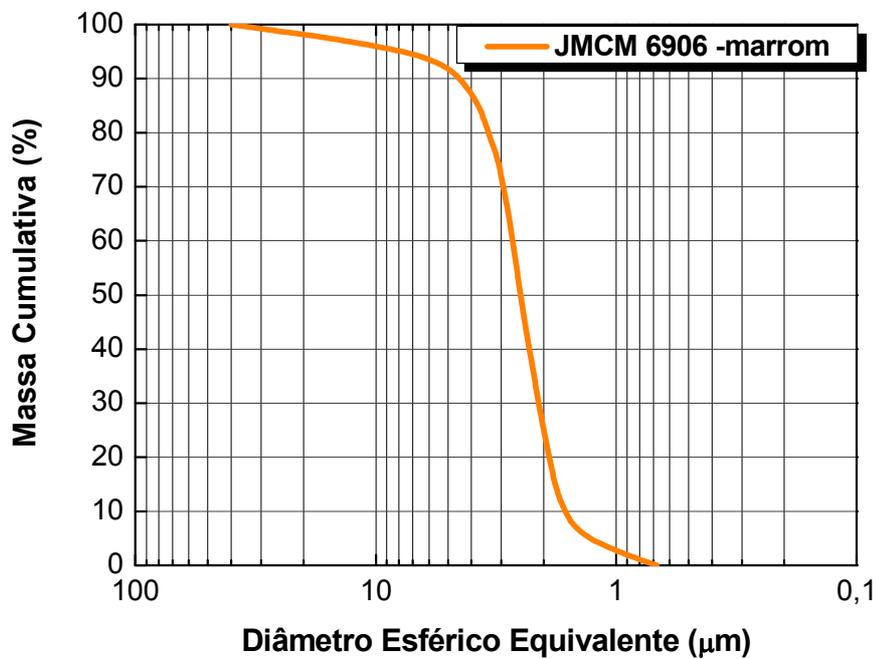


Figura 5.10 Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Marrom Escuro – JMCM 6906.

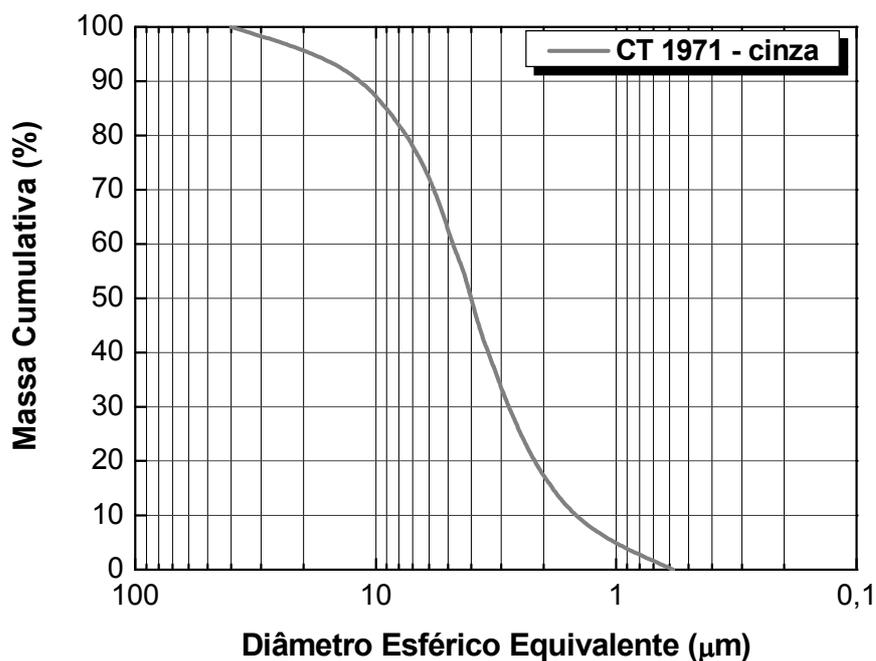


Figura 5.11 Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Cinza – CT 1971.

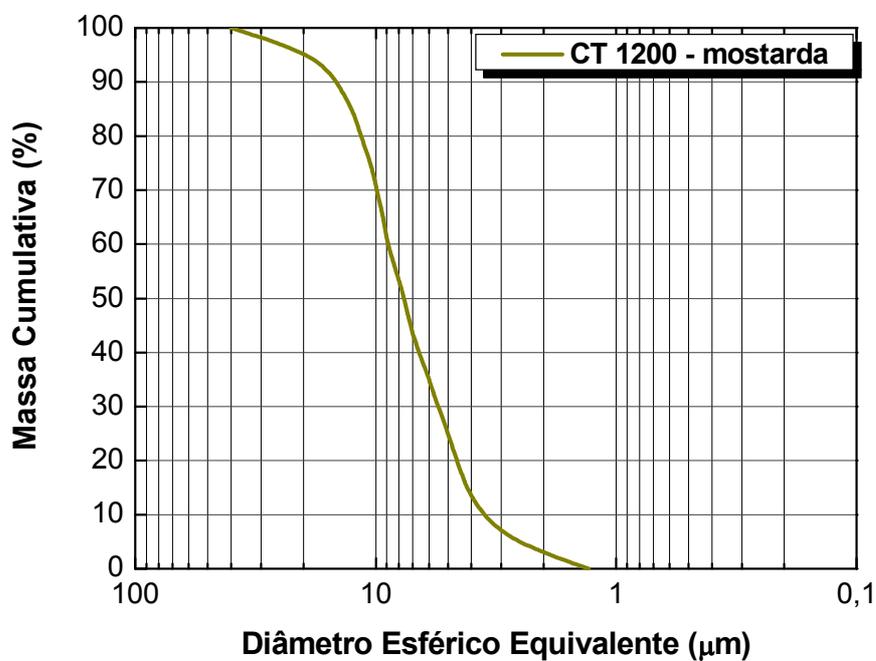


Figura 5.12 Distribuição de tamanho de partículas do pigmento Mostarda – CT 1200.

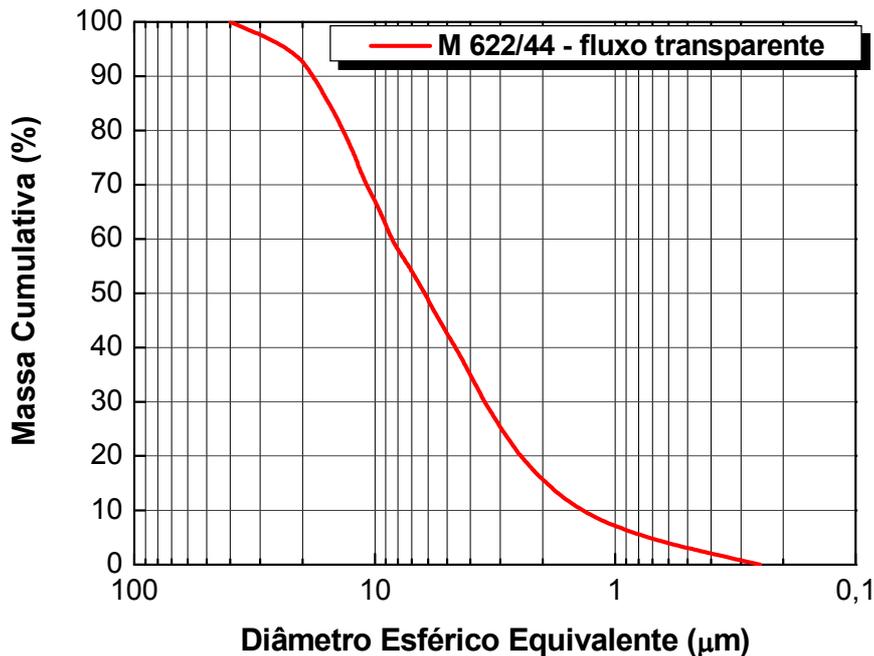


Figura 5.13 Distribuição de tamanho de partículas da matéria-prima fluxo (base) vítreo transparente (diâmetro médio igual a 6 μm).

Como se pode observar, todos os pigmentos fornecidos como pós micronizados apresentaram tamanho médio de partículas inferior a 8 μm , que garante uma melhor dispersão na tinta [4].

A seguir, serão apresentados os difratogramas obtidos por difração de raios X dos pigmentos utilizados durante a execução do projeto.

O difratograma apresentado na Figura 5.14, referente ao pigmento Preto (CMM 4900), mostra fases compatíveis com a composição química apresentada na Tabela 5.1. As fases presentes são: $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, SiO_2 e $3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Para o pigmento Marrom (JMCM 6918), no difratograma da Figura 5.15 são mostradas as fases willemita (Zn_2SiO_4), magnetita (Fe_3O_4), quartzo (SiO_2) e cromato de zinco (ZnCr_2O_4). A composição química das fases é compatível com o esperado pela análise química do pigmento.

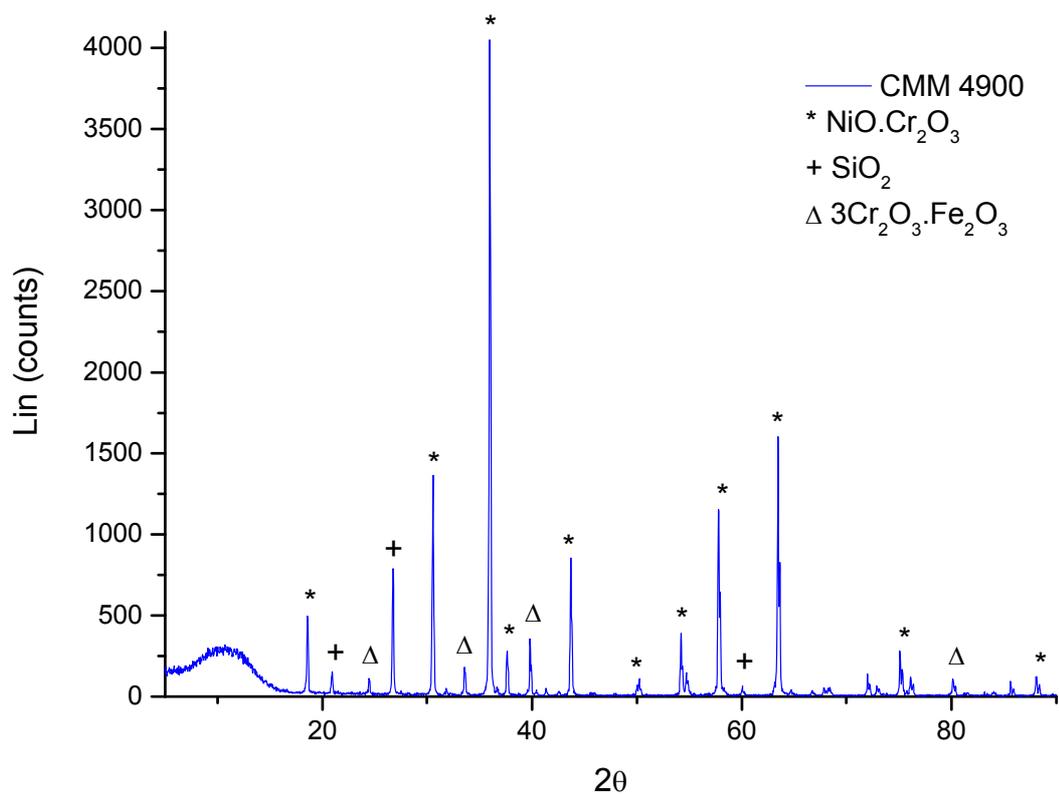


Figura 5.14 Difratoograma de raios X do pigmento CMM 4900 (Preto).

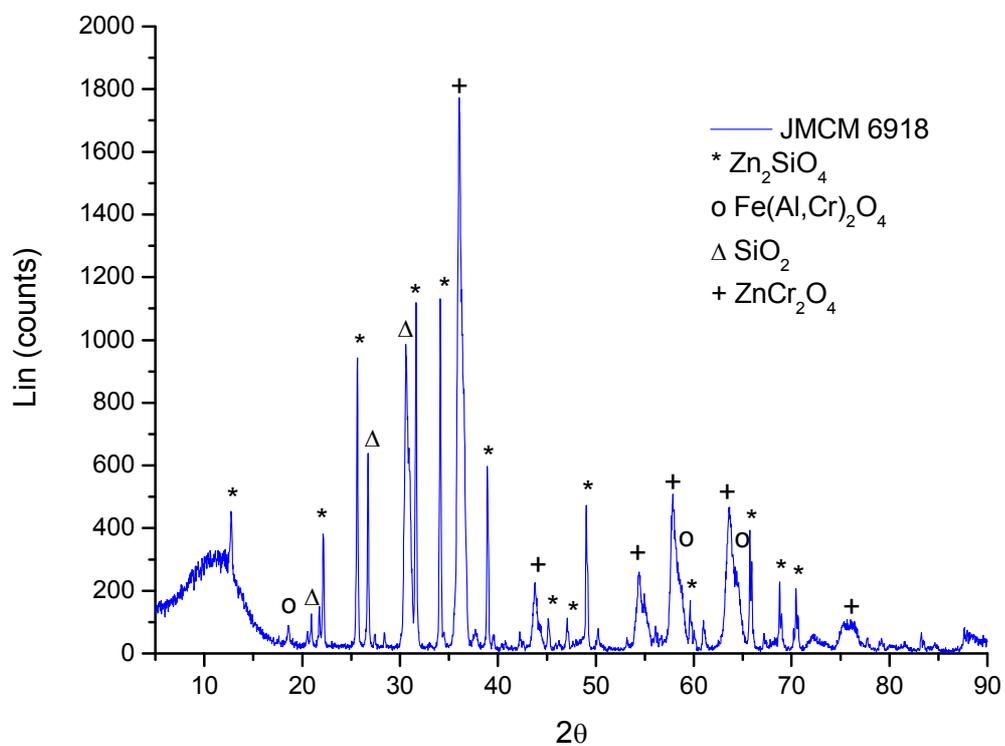


Figura 5.15 Difratoograma de raios X do pigmento JMCM 6918 (Marrom).

O pigmento Verde (CMM 1920), cujo difratograma é mostrado na Figura 5.16, contém as fases quartzo (SiO_2) e óxido de cromo (Cr_2O_3).

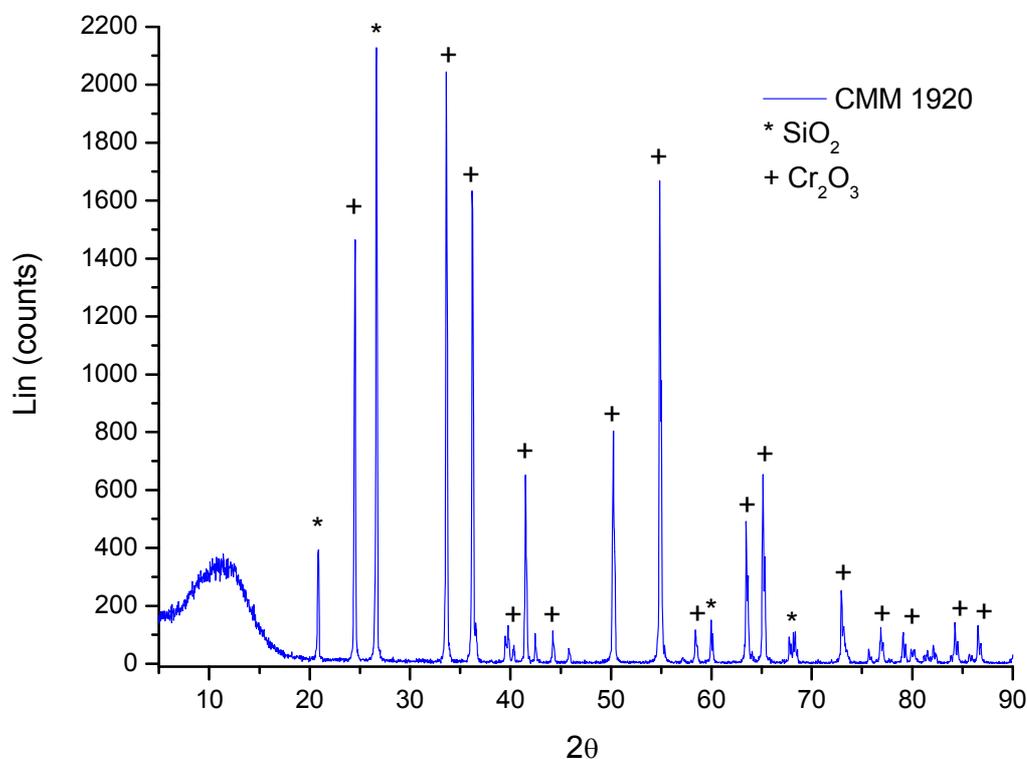


Figura 5.16 Difratograma de raios X do pigmento CMM 1920 (Verde).

Para o pigmento Marrom Escuro (JMCM 6906), cujas fases presentes são mostradas por meio do difratograma da Figura 5.17, foram identificadas as reflexões basais referentes às fases cromita (FeCr_2O_4), quartzo (SiO_2) e óxido de zinco (ZnO). Auxiliado pela análise química, esperava-se a presença de fases contendo os elementos Fe (ferro), Cr (cromo), Si (silício) e Zn (zinco).

Na Figura 5.18 é apresentado o difratograma de raios X do pigmento Rosa (CMM 7945). As fases encontradas foram malayaita [$\text{CaSn}(\text{SiO}_4)\text{O}$], quartzo (SiO_2), óxido de estanho (SnO), cassiterita (SnO_2) e uvarovita ($3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$). A análise química indicava a presença de Ca (cálcio, 13,6%), Sn (estanho, 41,3%) e Cr (cromo, 0,23%).

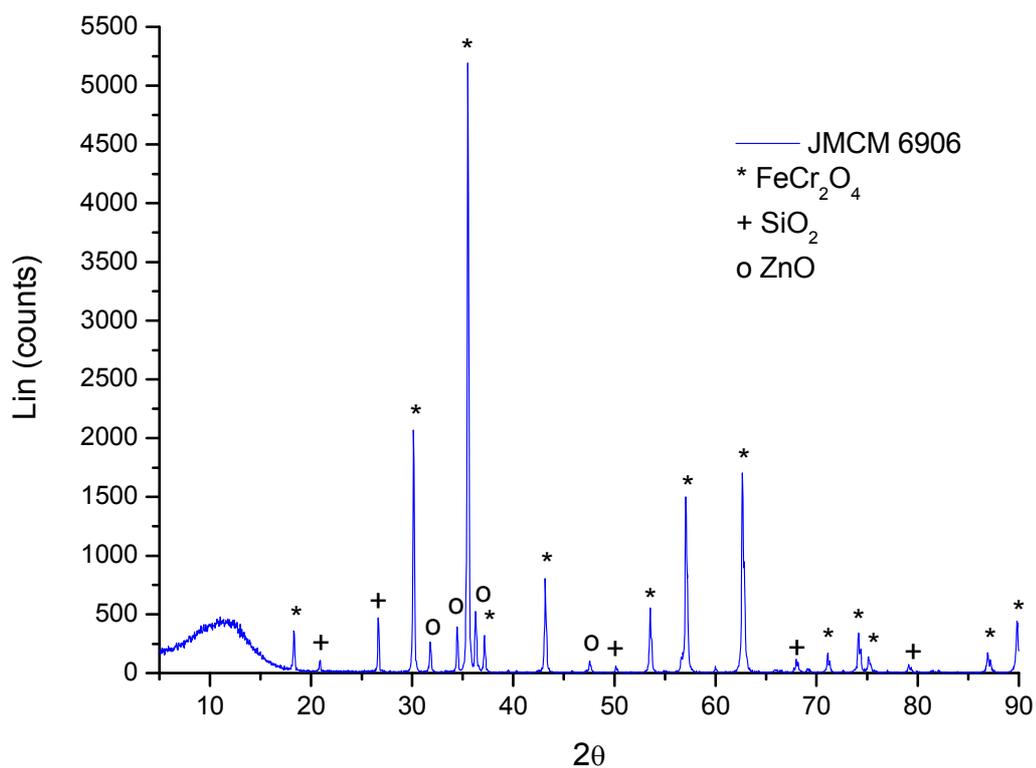


Figura 5.17 Difratoograma de raios X do pigmento JMCM 6906 (Marrom Escuro).

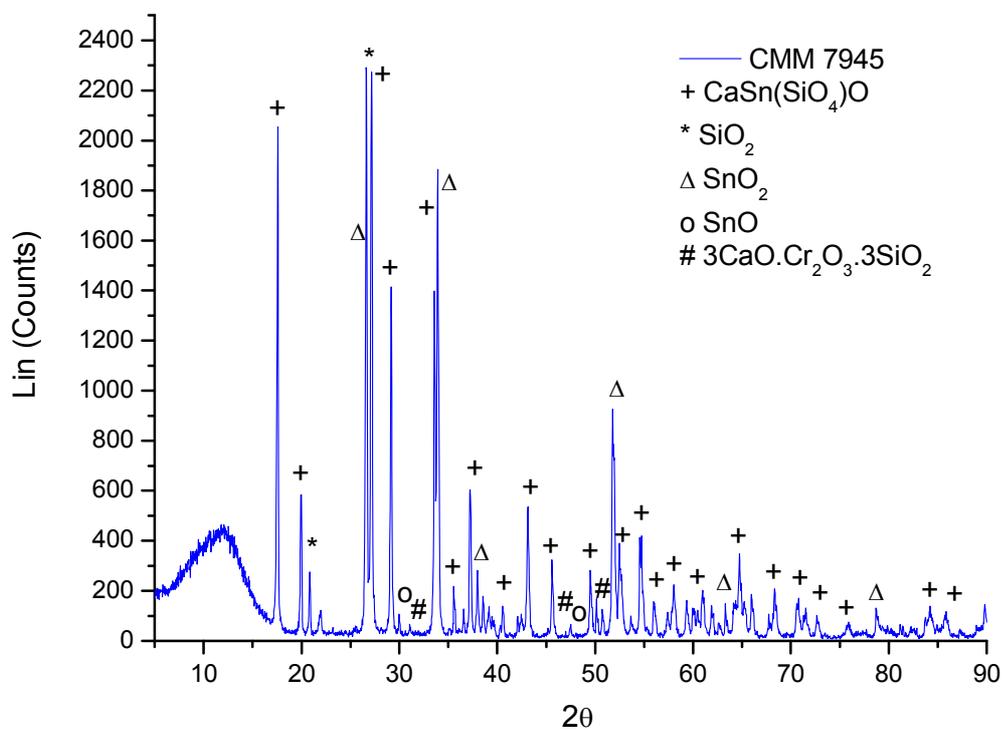


Figura 5.18 Difratoograma de raios X do pigmento CMM 7945 (Rosa).

O pigmento Marrom (CT 1119), cujo difratograma é apresentado na Figura 5.19, contém as fases zirconita (ZrSiO_4) e hematita (Fe_2O_3).

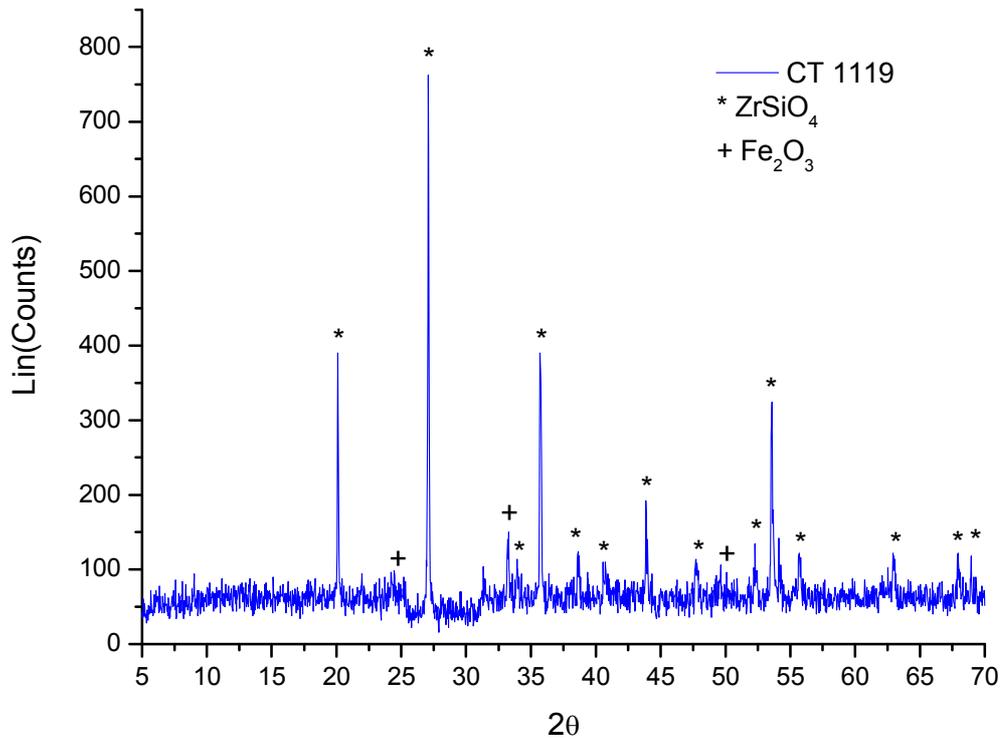


Figura 5.19 Difratograma de raios X do pigmento CT 1119 (Marrom).

Como esperado, por se tratar de um fluxo vítreo, o difratograma mostrado na Figura 5.20 não mostra fases cristalinas difratadas.

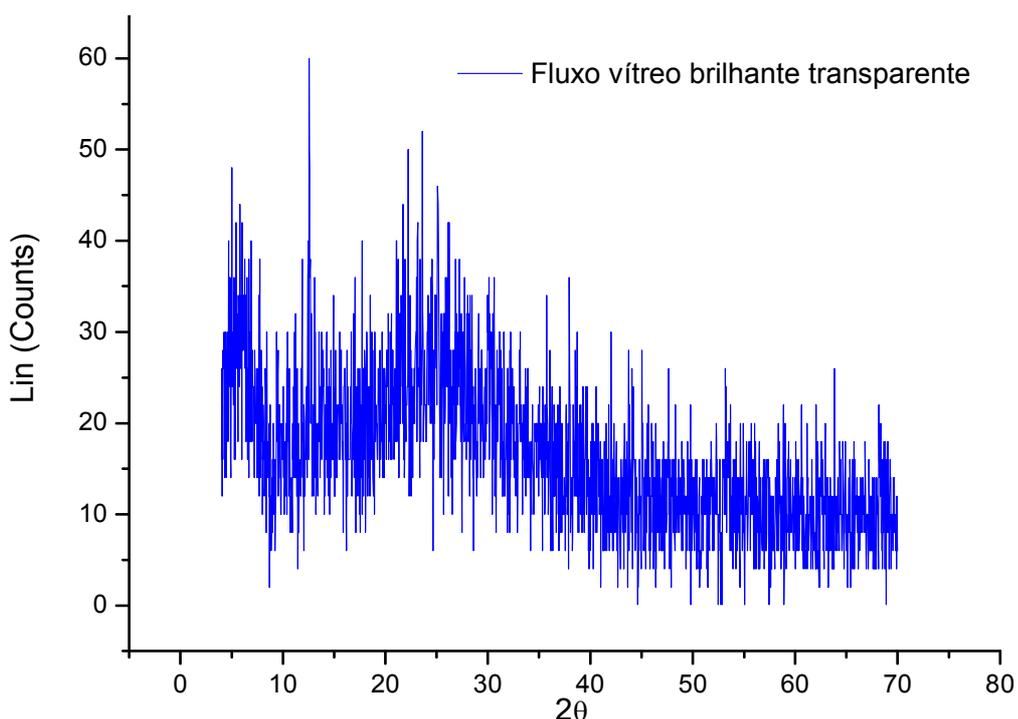


Figura 5.20 Difratoograma de raios X do Fluxo Vítreo Brilhante Transparente.

A etapa de caracterização dos pigmentos foi importante para se verificar a veracidade das informações fornecidas pelos fabricantes, mas, sobretudo, para se conhecer as características físicas e químicas dos materiais, de forma a se assegurar a reprodutibilidade de experimentos que possam vir a ser realizados.

5.2 Estudo dos Pigmentos Utilizados em Função da Porcentagem Adicionada em Tintas Transparentes Monocromáticas

Adotando-se a dosagem baseada na porcentagem em massa, utilizada nas empresas cerâmicas, foi realizada a etapa de aquisição de medidas para a criação do banco de dados de coordenadas cromáticas. Foram estudados os 12 pigmentos selecionados (Tabela 4.1), com teores variando de 1%, 3% e 5%, em fluxo transparente. Os valores de L^* , a^* e b^* são apresentados na Tabela 5.4. São ilustradas as cores referentes às leituras das coordenadas $L^*a^*b^*$, utilizando-se, para isso, o *software Adobe Photoshop*, além das imagens fotográficas das amostras. Os valores de ΔE foram calculados adotando-se as medidas das amostras com 1% de pigmento como padrão.

Tabela 5.4 Valores de L*, a* e b* para as amostras, após a queima, obtidas a partir da aplicação das tintas com teores iguais a 1%, 3% e 5% (em massa) de pigmentos adicionados a uma base transparente e imagens fotográficas das amostras obtidas.

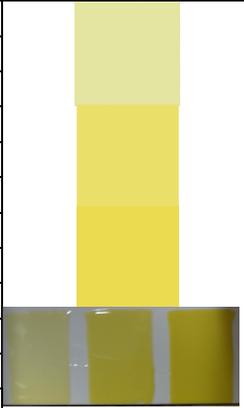
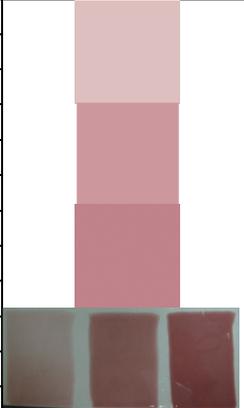
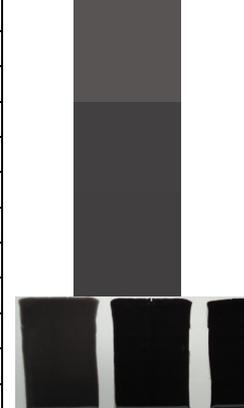
Corante	Composição	L*	a*	b*	ΔE	
CMM 3936	1%	89,89	-7,89	32,09		
		89,69	-7,66	32,86		
		89,34	-7,67	32,83		
	Médias	89,64	-7,74	32,59		
	3%	87,53	-5,24	59,51		
		87,85	-7,65	57,03		
		87,6	-7,71	56,91		
	Médias	87,66	-6,87	57,82	25,32	
	5%	87,69	-5,41	68,61		
		87,08	-5,53	67,12		
		86,86	-5,61	66,62		
Médias	87,21	-5,52	67,45	9,73		
CMM 7945	1%	79	11,9	3,81		
		80,05	11,31	3,91		
		81,89	9,03	3,35		
	Médias	80,31	10,75	3,69		
	3%	68	20,79	4,8		
		68,93	20,16	4,68		
		67,87	20,74	4,79		
	Médias	68,27	20,56	4,76	15,57	
	5%	59,84	25,3	5,34		
		60,8	24,88	5,35		
		61,05	24,84	5,38		
Médias	60,56	25,01	5,36	8,92		
CMM 4900	1%	36,02	1,25	0,82		
		36,61	1,41	1,26		
		36,18	1,34	1,01		
	Médias	36,27	1,33	1,03		
	3%	28,11	0,85	0,10		
		28,36	0,83	-0,03		
		28,39	0,85	-0,05		
	Médias	28,29	0,84	0,01	8,06	
	5%	27,41	0,76	0,02		
		27,46	0,75	-0,03		
		27,48	0,75	-0,02		
Médias	27,45	0,75	-0,01	0,85		

Tabela 5.4 (continuação)

Corante	Composição	L*	a*	b*	ΔE	
JMCM 2997	1%	49,83	6,84	-31,63		
		50,73	6,41	-31,56		
		49,82	6,51	-31,67		
	Médias	50,13	6,59	-31,62		
	3%	35,38	9,46	-29,29		
		35,54	9,9	-29,98		
		35,27	9,44	-29,00		
	Médias	35,40	9,60	-29,42	15,20	
	5%	31,62	8,17	-24,21		
		31,70	8,08	-24,28		
	31,69	7,61	-23,44			
Médias	31,67	7,95	-23,98	6,80		
CT 1971	1%	60,40	-0,46	-7,38		
		63,09	-0,52	-7,10		
		61,62	-0,52	-7,36		
	Médias	61,70	-0,50	-7,28		
	3%	51,44	0,01	-8,90		
		51,42	0,00	-8,88		
		50,46	0,02	-8,83		
	Médias	51,11	0,01	-8,87	10,72	
	5%	46,00	0,18	-8,69		
		45,94	0,18	-8,71		
	45,77	0,16	-8,60			
Médias	45,90	0,17	-8,67	5,22		
CMM 1920	1%	44,08	-13,42	14,55		
		44,94	-14,26	15,85		
		44,53	-14,05	15,46		
	Médias	44,52	-13,91	15,29		
	3%	39,11	-12,09	12,88		
		38,97	-12,09	12,87		
		39,06	-12,10	12,87		
	Médias	39,05	-12,09	12,87	6,25	
	5%	38,24	-11,77	12,33		
		38,18	-11,73	12,28		
	38,22	-11,71	12,30			
Médias	38,21	-11,74	12,30	1,07		
CMM 2996	1%	77,77	-13,07	-12,40		
		79,88	-11,81	-10,55		
		79,06	-11,71	-10,91		
	Médias	78,90	-12,20	-11,29		
	3%	64,64	-16,24	-22,36		
		66,92	-16,63	-21,46		
		66,81	-16,57	-21,48		
	Médias	66,12	-16,48	-21,77	17,07	
	5%	60,34	-16,64	-24,80		
		61,12	-16,90	-24,59		
	60,73	-16,71	-24,56			
Médias	60,73	-16,75	-24,65	6,12		

Tabela 5.4 (continuação)

Corante	Composição	L*	a*	b*	ΔE	
JMCM 6918	1%	62,10	19,23	29,56		
		62,65	19,50	30,13		
		61,88	18,79	29,20		
	Médias	62,21	19,17	29,63		
	3%	47,44	22,63	25,43		
		47,86	23,14	26,13		
		47,40	22,38	25,27		
	Médias	47,57	22,72	25,61	15,60	
	5%	44,13	21,83	23,07		
		44,07	21,26	22,81		
		44,05	21,29	22,89		
Médias	44,08	21,46	22,92	4,58		
JMCM 2999	1%	42,17	14,78	-37,26		
		42,67	14,65	-37,41		
		42,38	14,85	-37,56		
	Médias	42,41	14,76	-37,41		
	3%	30,69	17,01	-32,27		
		30,53	16,07	-30,83		
		30,41	15,55	-30,01		
	Médias	30,54	16,21	-31,04	13,55	
	5%	28,35	12,90	-24,12		
		28,27	11,94	-22,82		
		28,27	11,92	-22,79		
Médias	28,30	12,25	-23,24	9,03		
CT 1119	1%	68,09	21,56	17,91		
		68,68	22,36	19,00		
		67,52	22,94	18,94		
	Médias	68,10	22,29	18,62		
	3%	55,96	28,50	21,88		
		56,26	28,48	21,80		
		55,34	28,24	21,17		
	Médias	55,85	28,41	21,62	14,02	
	5%	48,75	27,38	20,01		
		48,89	28,25	20,64		
		48,57	27,91	20,29		
Médias	48,74	27,85	20,31	7,25		
CT 1200	1%	85,85	-0,13	27,51		
		85,70	-0,04	28,11		
		85,80	-0,03	28,30		
	Médias	85,78	-0,07	27,97		
	3%	78,85	6,34	43,87		
		78,58	6,69	44,26		
		78,49	7,43	44,81		
	Médias	78,64	6,82	44,31	19,11	
	5%	73,90	12,05	48,00		
		74,70	11,05	48,26		
		74,41	11,15	47,88		
Médias	74,34	11,42	48,05	7,32		

Tabela 5.4 (continuação)

Corante	Composição	L*	a*	b*	ΔE
JMCM 6906	1%	39,53	16,80	12,49	
		39,78	17,11	12,75	
		39,44	17,05	12,49	
	Médias	39,58	16,99	12,58	
	3%	33,09	13,61	9,19	
		33,22	13,64	9,26	
		33,19	13,57	9,18	
	Médias	33,17	13,61	9,21	7,99
	5%	32,20	13,23	8,69	
		32,25	13,23	8,66	
		32,34	13,24	8,72	
	Médias	32,26	13,23	8,69	1,12



Nas curvas apresentadas a seguir (Figuras 5.21 a 5.32), foram plotadas as coordenadas cromáticas em função da porcentagem adicionada dos pigmentos cerâmicos. São mostradas, também, as equações obtidas por regressão linear, para cada uma das coordenadas: L*, a* e b*. Foi adotada a regressão linear devido à pequena quantidade de pontos analisados.

A maioria dos pigmentos estudados apresentou uma boa aproximação para a coordenada L* (luminosidade), com R² tendendo a 1. Os pigmentos JMCM 2997 (Azul) e JMCM 2999 (Lilás) apresentaram maior desvio nos valores da coordenada a* (verde-vermelho). Já os pigmentos Marrons JMCM 6918 e CT 1119 tiveram maior desvio na coordenada correspondente aos tons que variam entre azul-amarelo, ou seja, b*. Nestes quatro casos, os desvios são observados nas coordenadas secundárias das cores mencionadas.

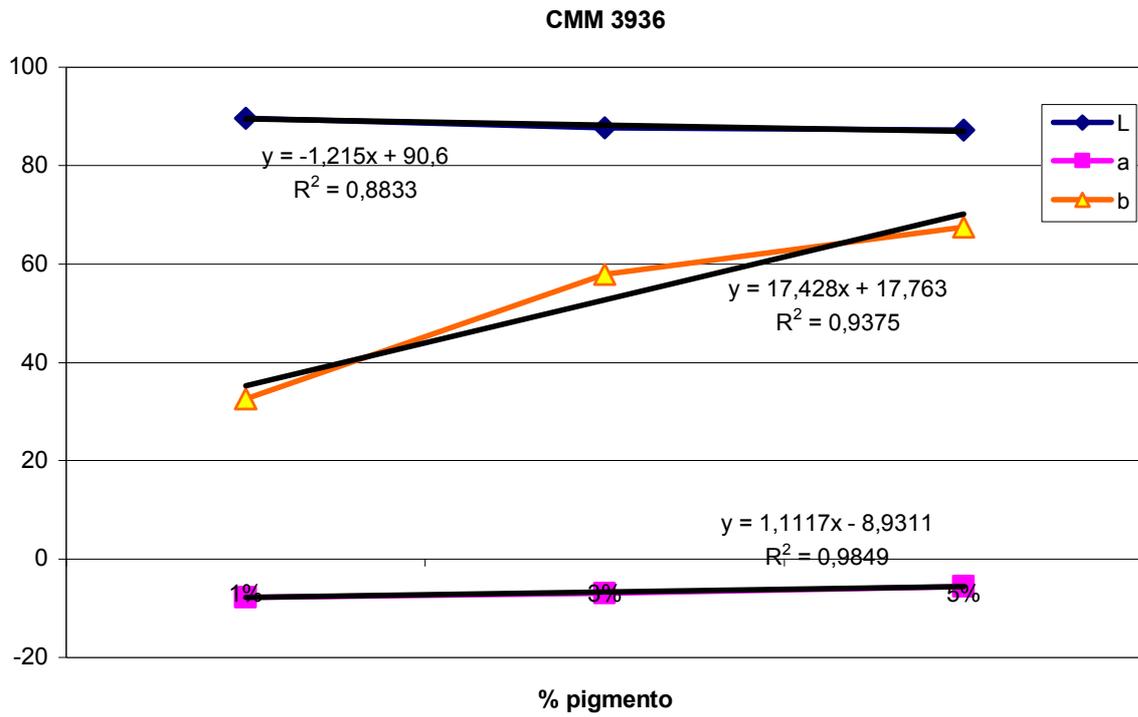


Figura 5.21 Curvas das coordenadas cromáticas L*, a* e b* versus % de pigmento CMM 3936 – Amarelo.

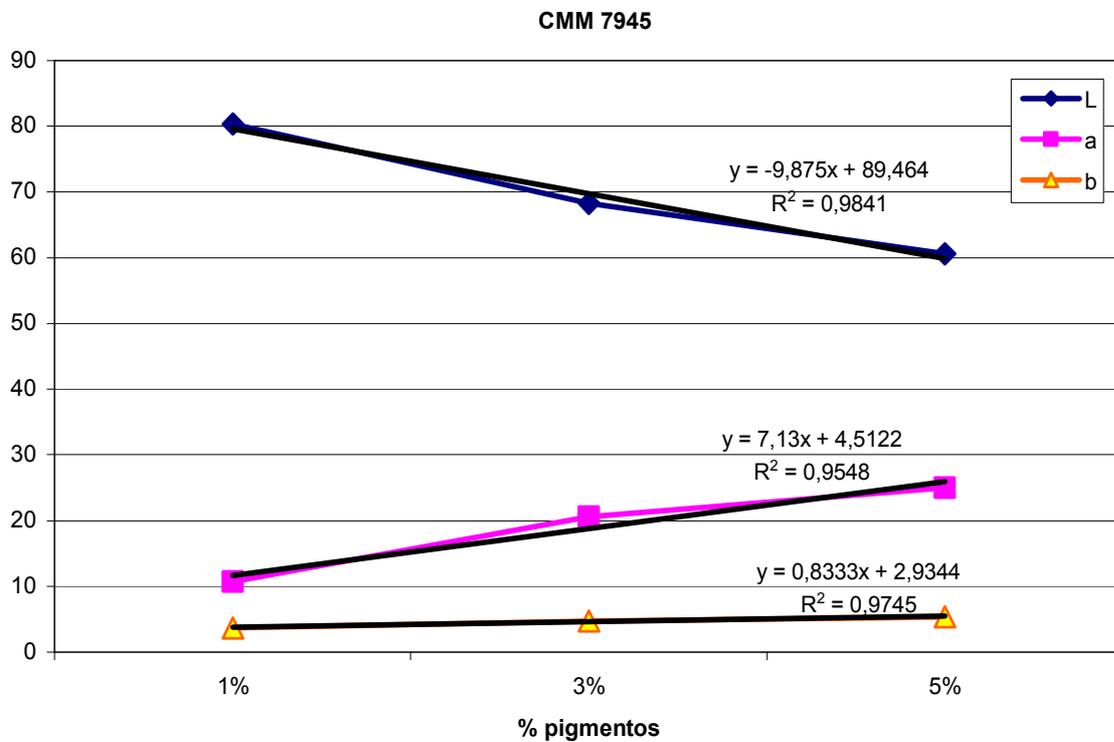


Figura 5.22 Curvas das coordenadas cromáticas L*, a* e b* versus % de pigmento CMM 7945 – Rosa.

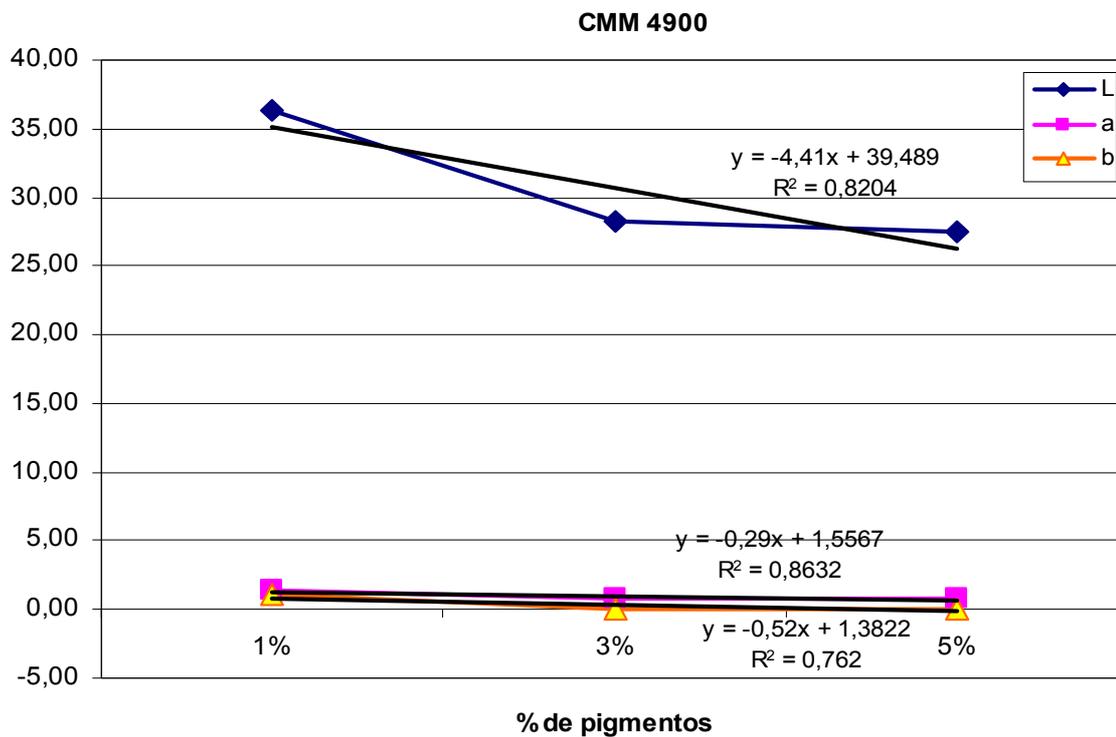


Figura 5.23 Curvas das coordenadas cromáticas L*, a* e b* versus % de pigmento CMM 4900 – Preto.

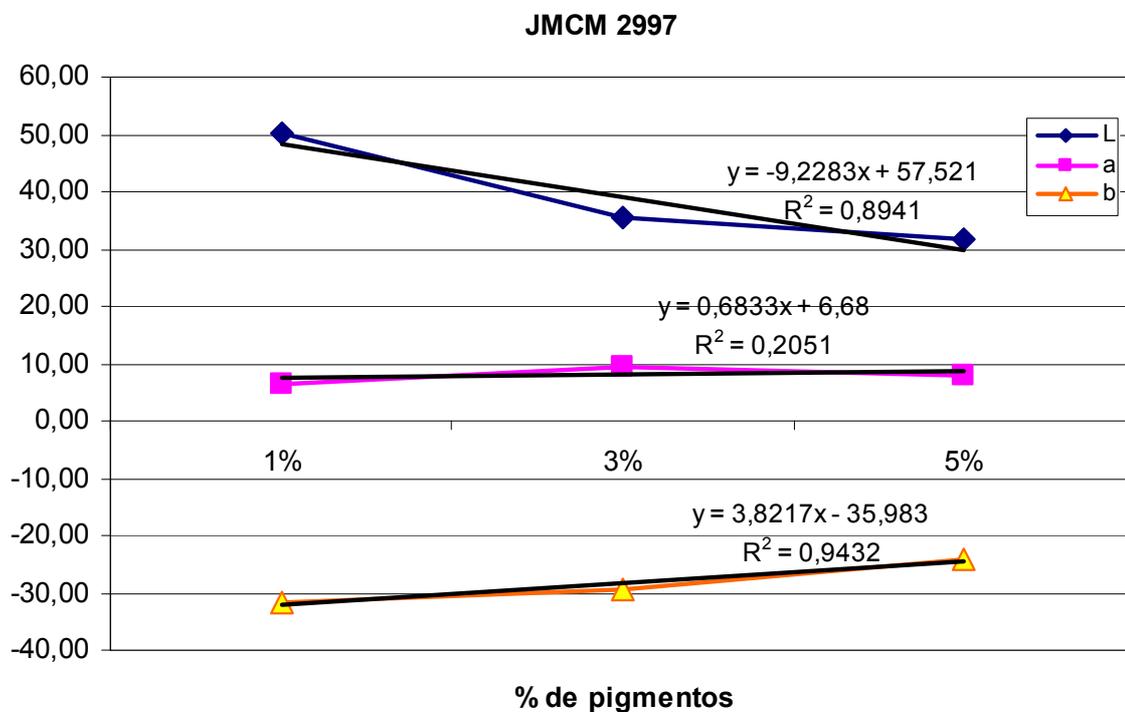


Figura 5.24 Curvas das coordenadas cromáticas L*, a* e b* versus % de pigmento JMCM 2997 – Azul Cobalto.

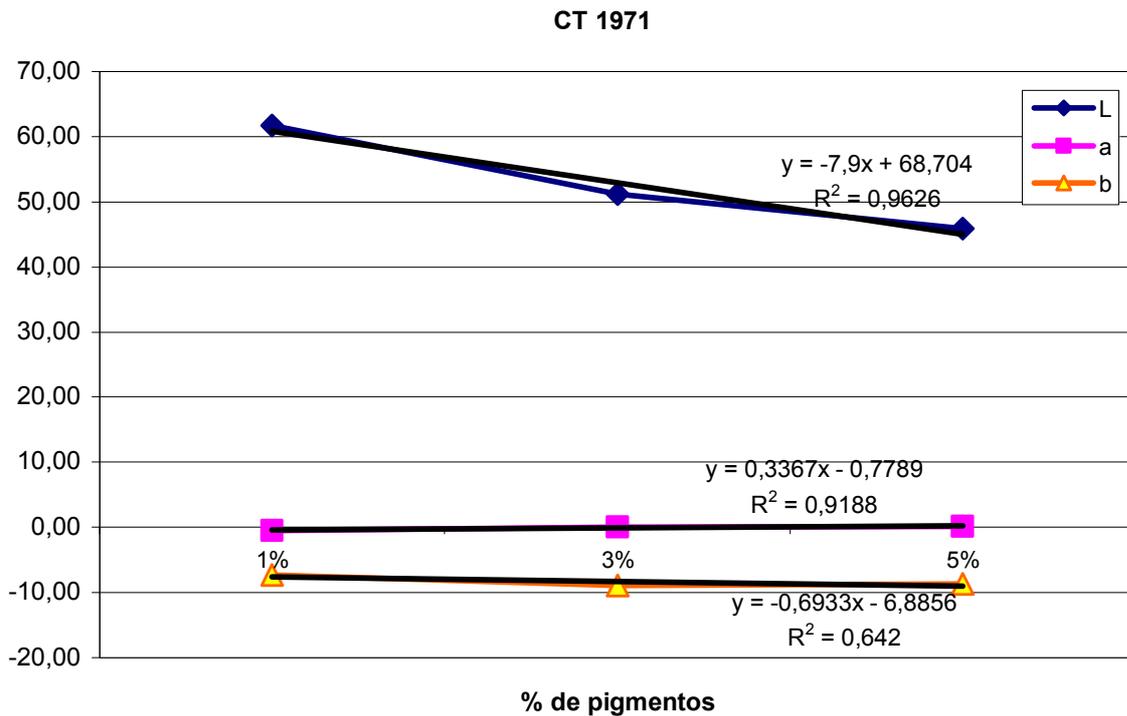


Figura 5.25 Curvas das coordenadas cromáticas L*, a* e b* versus % de pigmento CT 1971 – Cinza.

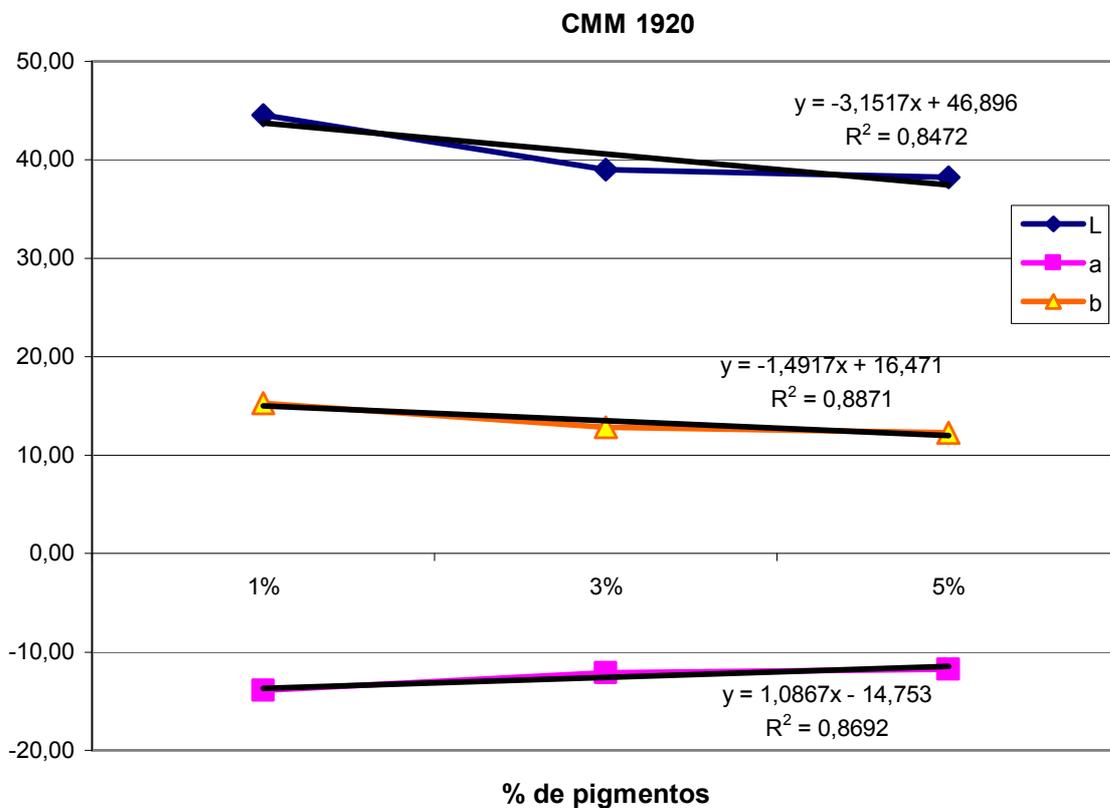


Figura 5.26 Curvas das coordenadas cromáticas L*, a* e b* versus % de pigmento CMM 1920 – Verde.

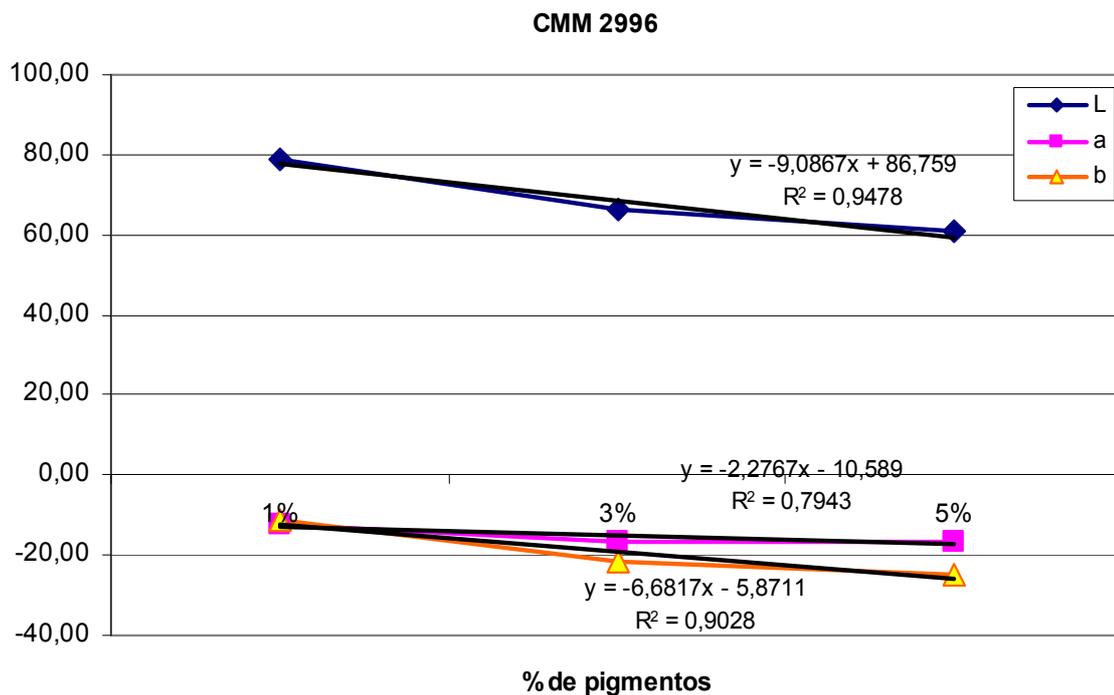


Figura 5.27 Curvas das coordenadas cromáticas L*, a* e b* versus % de pigmento CMM 2996 – Azul.

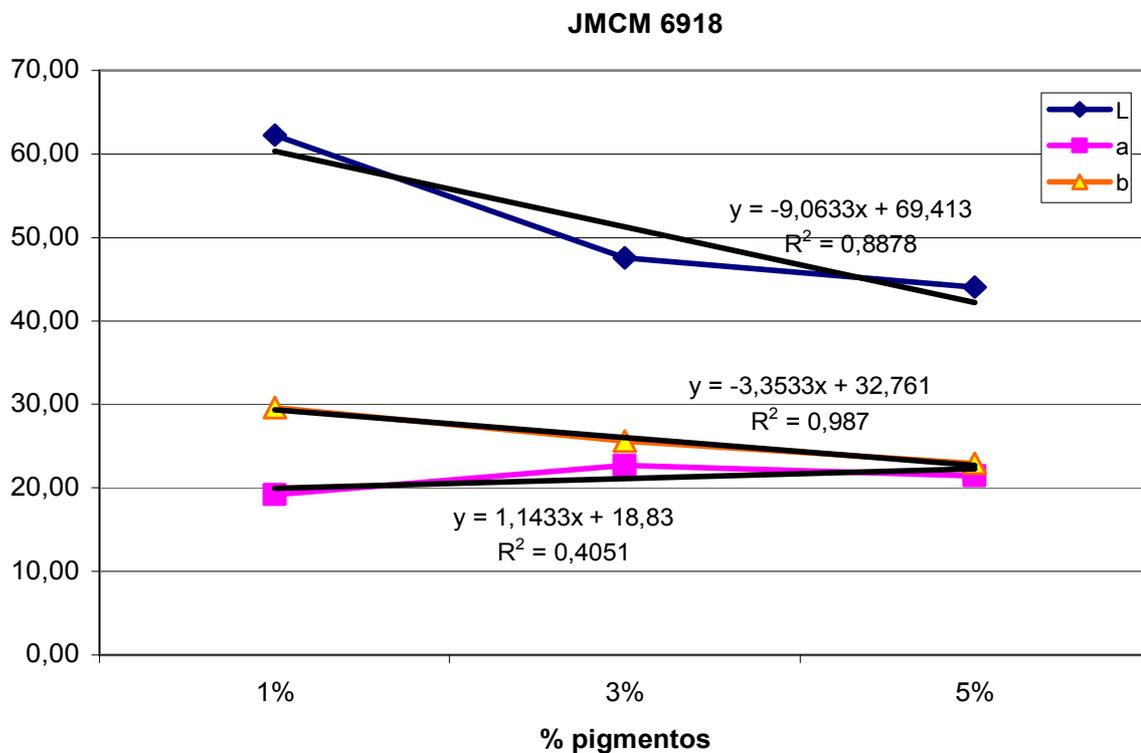


Figura 5.28 Curvas das coordenadas cromáticas L*, a* e b* versus % de pigmento JMCM 6918 – Marrom.

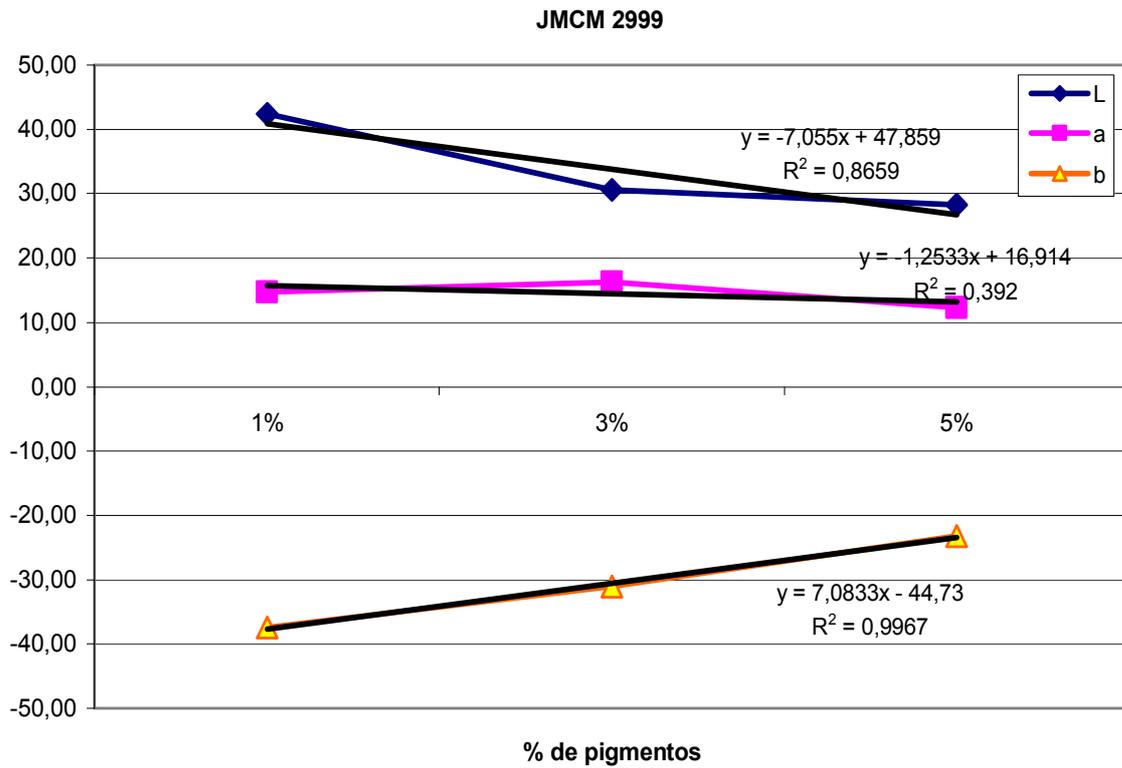


Figura 5.29 Curvas das coordenadas cromáticas L*, a* e b* versus % de pigmento JMCM 2999 – Lilás.

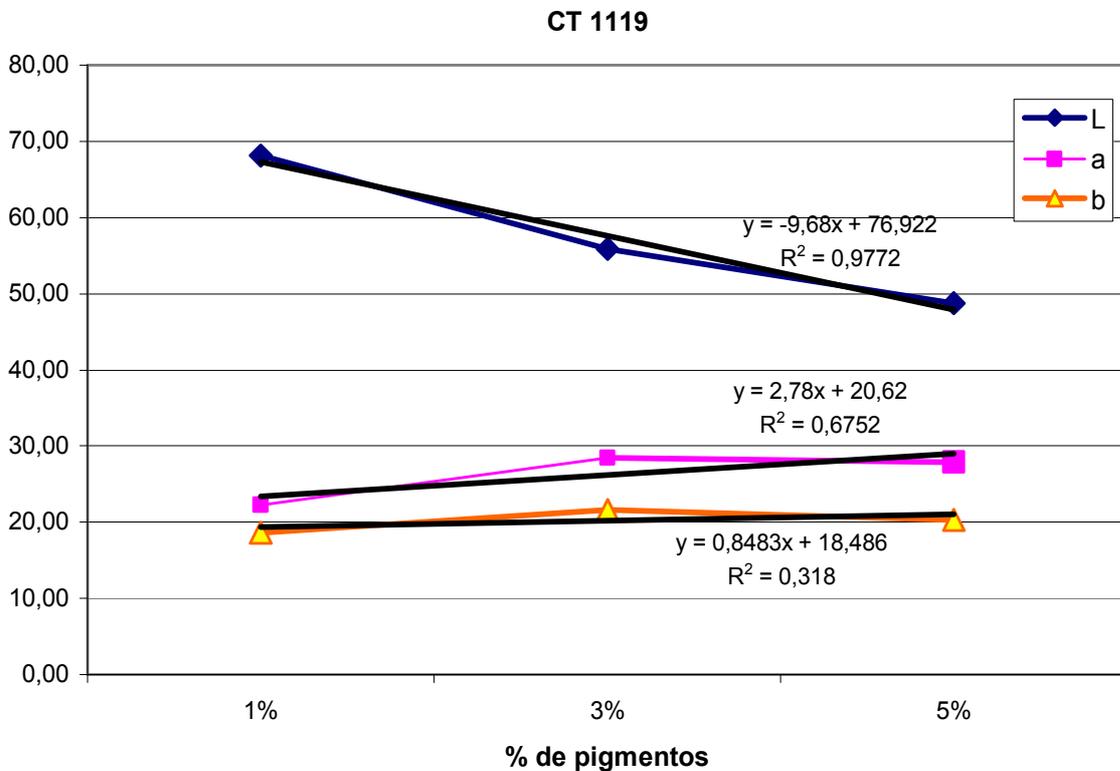


Figura 5.30 Curvas das coordenadas cromáticas L*, a* e b* versus % de pigmento CT 1119 – Marrom.

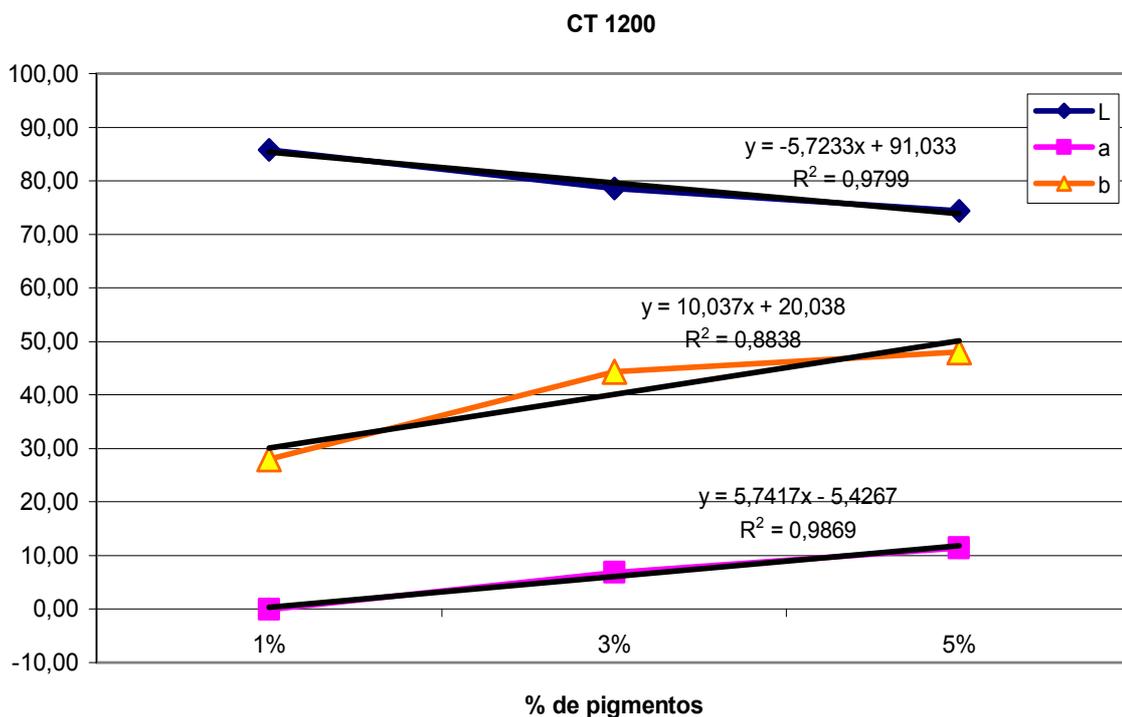


Figura 5.31 Curvas das coordenadas cromáticas L*, a* e b* versus % de pigmento CT 1200 – Mostarda.

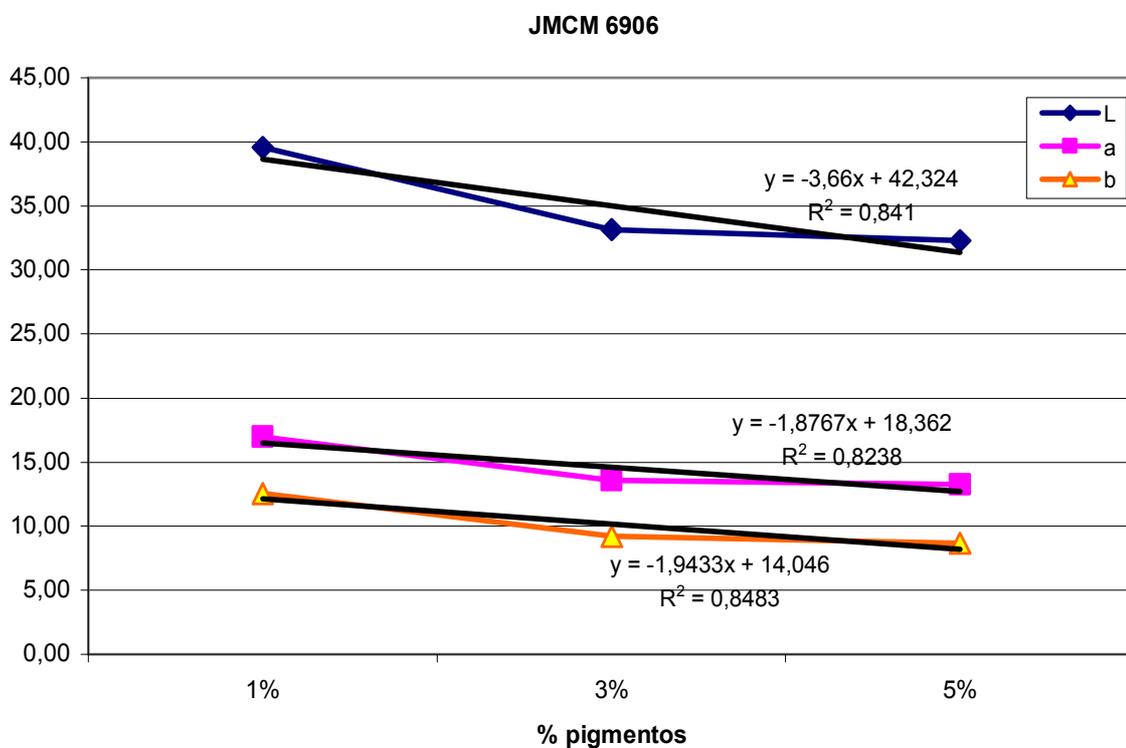


Figura 5.32 Curvas das coordenadas cromáticas L*, a* e b* versus % de pigmento JMCM 6906 – Marrom Escuro.

5.3 Estudo de Tintas Obtidas a Partir de Dois Pigmentos com Densidades Distintas

Como mostrado no Tópico 5.1, alguns pigmentos apresentaram valores de densidade real muito distintos. Devido a essa grande diferença na densidade, foi realizado um estudo onde se objetivou verificar a melhor forma de adição de pigmentos em vidrados cerâmicos: porcentagem em massa ou em volume.

As tintas foram preparadas utilizando-se o pigmento de menor densidade (Azul Cobalto – JMCM 2997) e o de maior densidade (Mostarda – CT 1200) isoladamente (em porcentagens de 1%, 3% e 5%) e também a partir de misturas entre eles (teores de 5%-95%, 20%-80%, 50%-50%, 80%-20% e 95%-5%), para as três quantidades totais de pigmentos. Os pigmentos foram adicionados em porcentagem baseada na densidade real (porcentagem volumétrica) e adições baseada na massa de fluxo utilizada (porcentagem mássica – amostras M).

Todas as tintas preparadas foram aplicadas por meio de binil em peças previamente engobadas e esmaltadas e queimadas em forno industrial (vide item 4.2-B). Na Figura 5.33 são observadas as amostras referentes aos dois tipos de adição: porcentagem mássica (Figura 5.33-a) e porcentagem volumétrica (Figura 5.33-b).

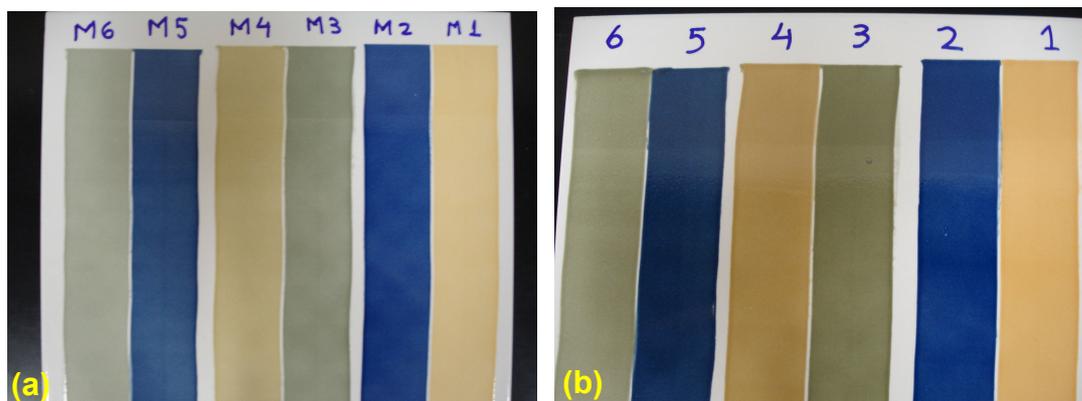


Figura 5.33 Imagem fotográfica das amostras após a queima: **(a)** amostras com aplicação das tintas obtidas a partir da dosagem por porcentagem mássica e **(b)** amostras com tintas preparadas por dosagem em porcentagem volumétrica.

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores de L^* , a^* e b^* das amostras após queima, tanto das tintas preparadas somente com o pigmento Azul Cobalto, como das preparadas com o pigmento Mostarda, assim como da mistura entre os dois pigmentos. Vale enfatizar que as tintas foram obtidas a partir da adição em porcentagem em massa e também em porcentagem em volume. Os cálculos para determinação dos valores de ΔE foram realizados tomando as tintas obtidas por dosagem baseada em porcentagem mássica como sendo o padrão.

Tabela 5.5 Valores de L^* , a^* e b^* para as amostras, após a queima, obtidas a partir da aplicação das tintas com dosagem em porcentagem mássica e em porcentagem volumétrica.

Composição	Teor de pigmentos	L^*	a^*	b^*	ΔE (%)
Azul Cobalto (%m)	1%	88,12	-0,82	17,04	10,75
Azul Cobalto (%v)	1%	85,27	0,54	27,32	
Azul Cobalto (%m)	3%	84,64	0,95	27,88	12,22
Azul Cobalto (%v)	3%	80,22	4,70	38,64	
Azul Cobalto (%m)	5%	81,05	3,47	35,55	15,34
Azul Cobalto (%v)	5%	73,68	9,98	47,32	
50%-50% (%m)	1%	77,86	-1,89	-4,60	4,05
50%-50% (%v)	1%	74,28	-2,62	-2,85	
50%-50% (%m)	3%	63,77	-2,12	-9,24	5,95
50%-50% (%v)	3%	59,36	-3,21	-5,39	
50%-50% (%m)	5%	50,70	-1,97	-11,25	8,98
50%-50% (%v)	5%	44,11	-3,10	-5,26	
Mostarda (%m)	1%	70,41	0,96	-18,10	9,47
Mostarda (%v)	1%	63,36	2,67	-24,19	
Mostarda (%m)	3%	51,91	6,12	-30,52	4,03
Mostarda (%v)	3%	48,20	7,01	-31,83	
Mostarda (%m)	5%	43,97	8,33	-32,81	4,52
Mostarda (%v)	5%	39,64	9,52	-33,30	

Com base nos valores de ΔE , percebe-se uma grande diferença na cor das tintas obtidas pelas diferentes formas de dosagem. Essas diferenças são perceptíveis a olho nu ($\Delta E > 1$).

5.3.1 Coleta das Coordenadas Colorimétricas e Cálculos Baseados na Teoria de Kubelka-Munk

A partir das leituras realizadas por meio de espectrofotômetro de refletância foram construídas as curvas de Refletância em função do comprimento de onda, tanto dos valores experimentais quanto dos valores calculados por meio da teoria de Kubelka-Munk.

Na Figura 5.34 é apresentada a curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas dosadas a partir da porcentagem em massa, com teor total de 3% de pigmento.

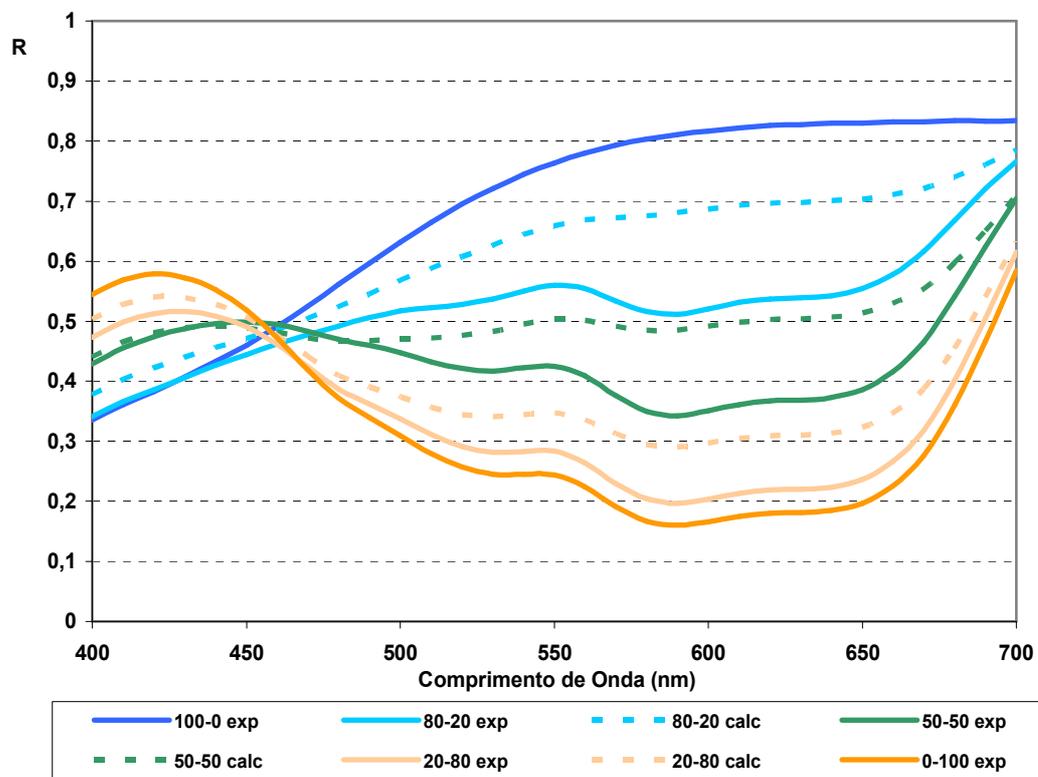


Figura 5.34 Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 3% (em massa) de pigmento.

Vale ressaltar que, para efeito comparativo, na Figura 5.35 é mostrada apenas a curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 3% de pigmento, com dosagem realizada em porcentagem volumétrica.

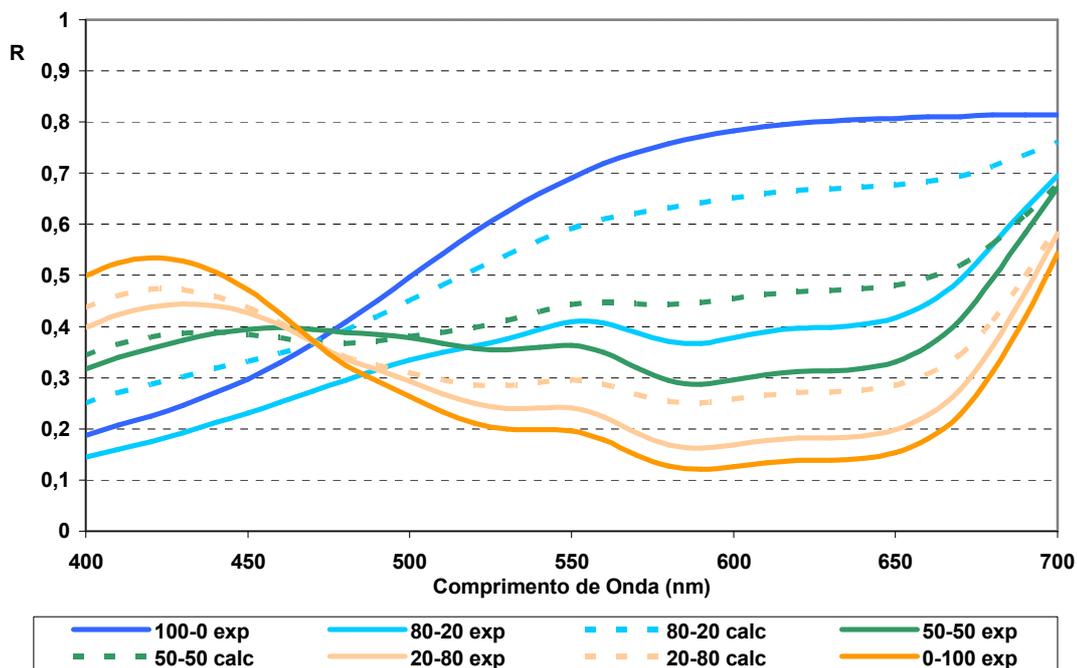


Figura 5.35 Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 3% (em volume) de pigmento.

É possível verificar que as curvas para as tintas obtidas a partir da dosagem em porcentagem mássica e em porcentagem volumétrica apresentam comportamento semelhante. As curvas para as tintas em porcentagem volumétrica apresentam valores menores de Refletância do que as tintas obtidas por porcentagem mássica.

Para ilustrar o efeito, na curva de refletância, da adição de maiores teores de pigmento na tinta, estas são apresentadas nas Figuras 5.36, 5.37 (igual à Figura 5.34, que é rerepresentada para melhor visualização) e Figura 5.38 representando os comportamentos das tintas com 1%, 3% e 5% em porcentagem mássica.

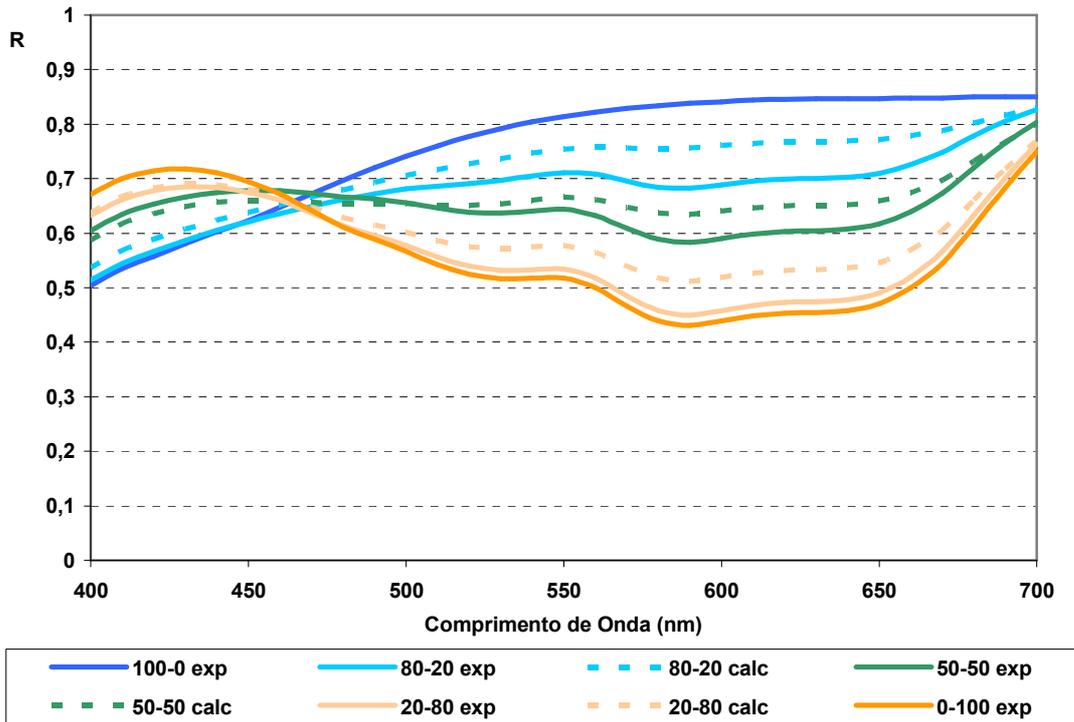


Figura 5.36 Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 1% (em massa) de pigmento.

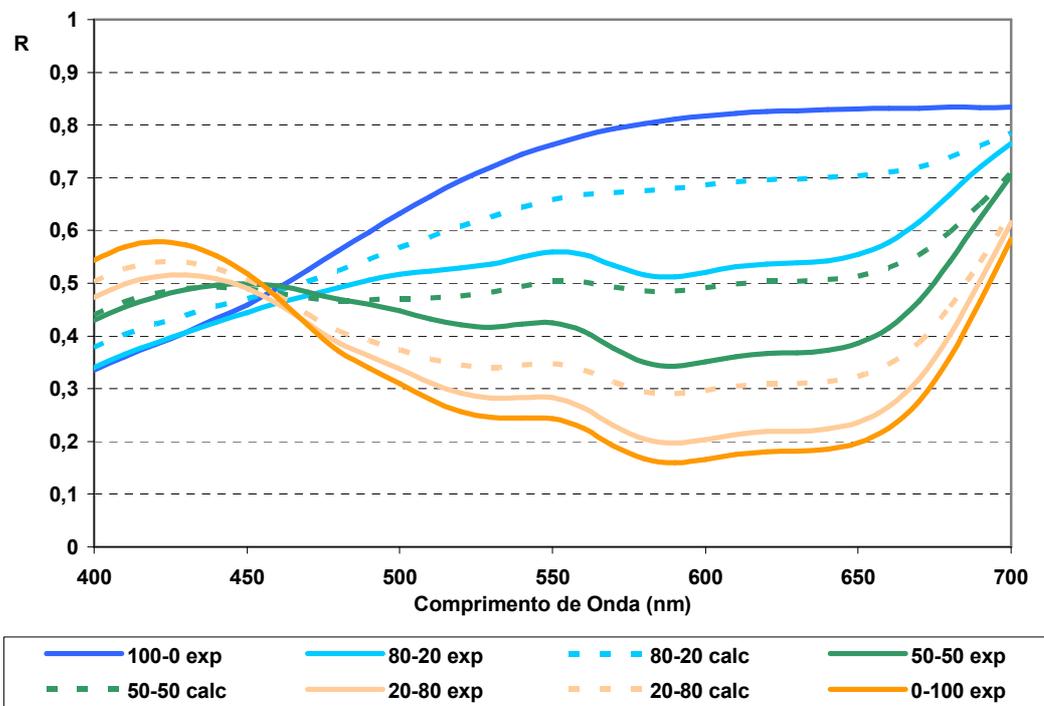


Figura 5.37 Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 3% (em massa) de pigmento.

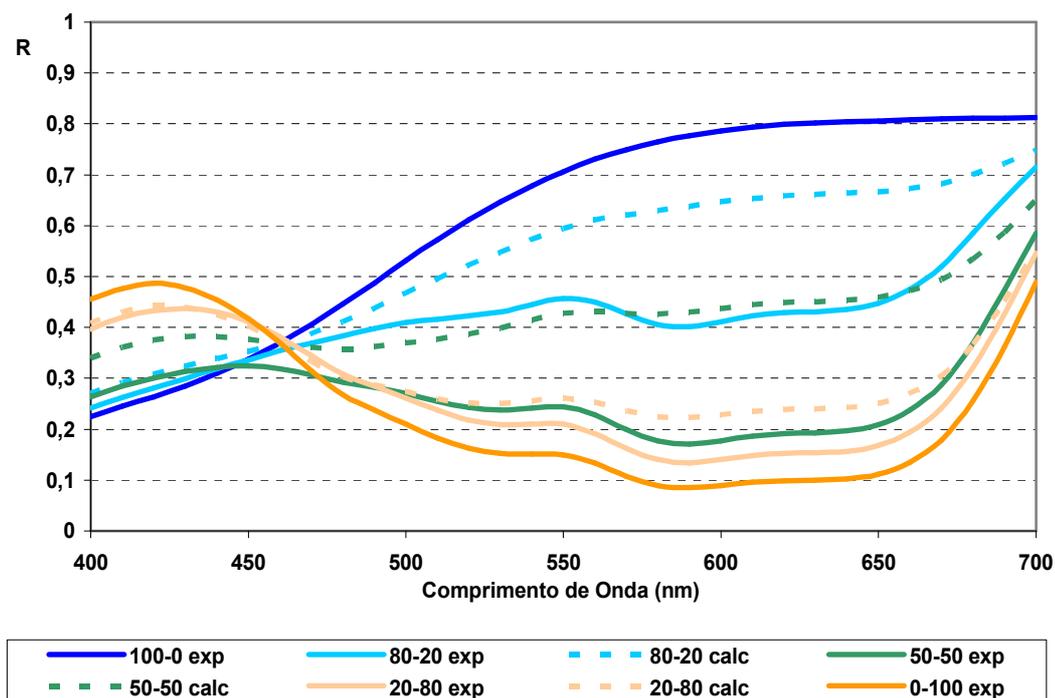


Figura 5.38 Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% (em massa) de pigmento.

Novamente é possível visualizar um comportamento semelhante das curvas. Conforme são adicionadas maiores quantidades de pigmentos (em massa), os valores de refletância vão se tornando menores.

Com relação a esse fato, alguns pontos podem ser listados:

- Dificuldade de se encontrar literatura sobre previsão de cor de mistura de pigmentos utilizando vidrados transparentes.
- A previsão da cor pelas coordenadas $L^*a^*b^*$ não foi adequadamente descrita tanto pelos modelos de dosagem em massa como em volume.
- Não foram observadas diferentes tendências nas absorvâncias quando as dosagens são feitas em massa e em volume.

No **Apêndice B** são apresentadas algumas curvas que mostram a influência do valor do coeficiente k nos cálculos a partir da equação de Kubelka-Munk, tanto para adições em porcentagem mássica quanto em porcentagem volumétrica. Os valores de K adotados foram de 0,3, 0,4 e 0,5.

Devido às dificuldades: *i)* de se encontrar literatura sobre trabalhos com esmaltes e tintas transparentes; *ii)* de simplificação das equações de Kubelka-Munk; *iii)* dos resultados obtidos que não se aproximavam da cor real; e *iv)* da adoção da adição em porcentagem em massa, por todo o setor de revestimentos cerâmicos, concluiu-se que a adição em porcentagem mássica ainda é a mais eficiente (como pode ser verificada quando da comparação entre as Figuras 5.34 e 5.35).

5.3.2. Estudo Mais Detalhado das Tintas Produzidas por Adição de Pigmentos em Porcentagem Volumétrica

Anteriormente, foi apresentada a comparação entre a adição de dois pigmentos de densidade real distintas: um pigmento Azul (A) e um pigmento Mostarda (M), tanto em porcentagem em volume, quanto em porcentagem mássica.

A seguir, continuando o estudo da comparação entre os valores de coordenadas cromáticas da amostra cerâmica (obtidos por meio de espectrofotômetro de refletância, *Minolta 2600c*) e da amostra digitalizada (valores obtidos pelo auxílio do *Software Adobe Photoshop*), são apresentadas imagens fotográficas das amostras estudadas e o detalhamento de cada cor, obtidas pelas misturas entre os dois pigmentos estudados, em dosagem em porcentagem volumétrica.

São apresentadas as imagens fotográficas das amostras (Figuras 5.39 a 5.42), com o detalhamento da cor de cada tinta utilizada. As Tabelas 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 trazem os valores das coordenadas cromáticas da imagem digitalizada (*Photoshop*) e da amostra cerâmica (valores medidos). Cabe ressaltar que a identificação das amostras (Figuras 5.39 a 5.42) refere-se à adotada devido ao planejamento de experimentos, a fim de se evitar erros sistemáticos na preparação e aplicação das tintas cerâmicas.

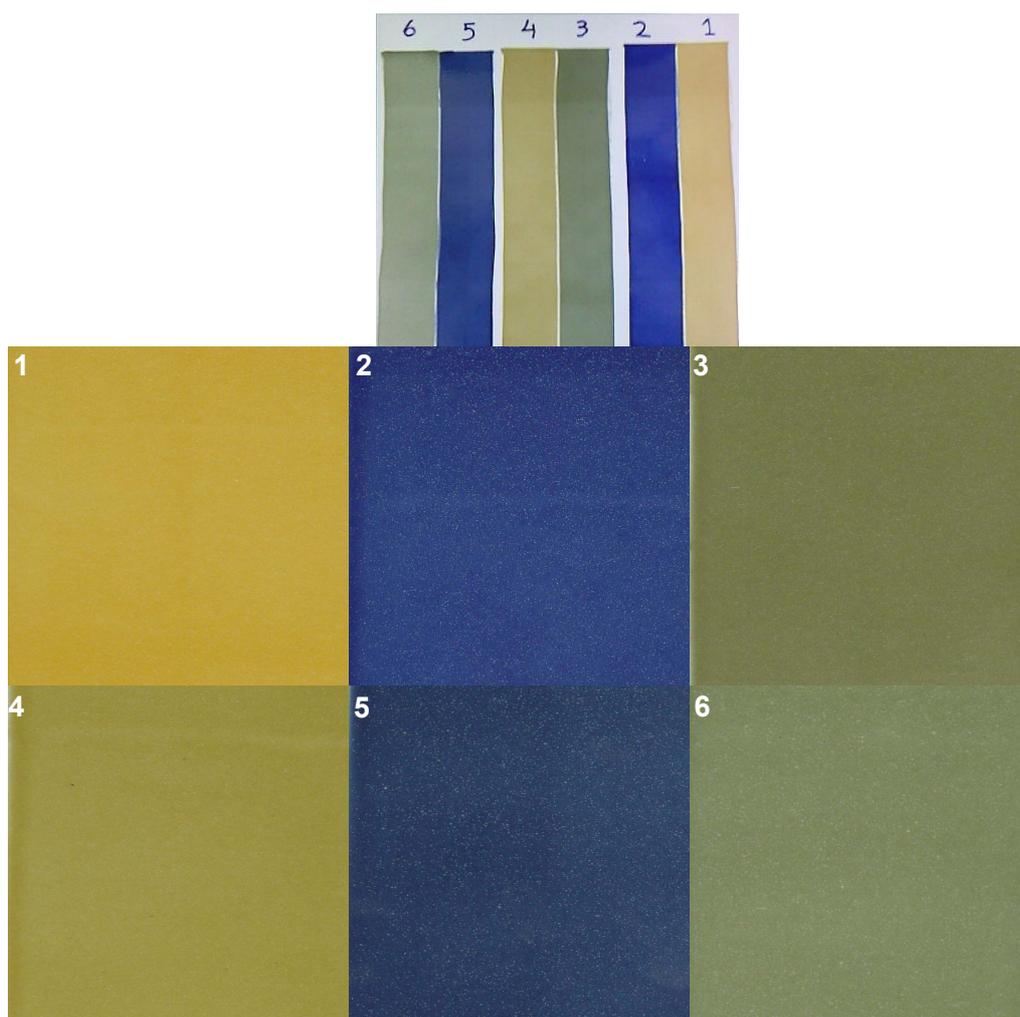


Figura 5.39 Amostra cerâmica contendo as tintas 1, 2, 3, 4, 5 e 6, com os respectivos detalhamentos das cores.

Tabela 5.6 Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e *Photoshop*) das tintas utilizadas na confecção da amostra da Figura 5.39 (M=pigmento mostarda; A = pigmento azul).

Amostra	Porcentagem pigmentos	L* (photo)	a* (photo)	b* (photo)	L* (medido)	a* (medido)	b* (medido)
1	100%M – 0%A 5% de pigmento	65	5	56	74	10	47
2	0%M – 100%A 5% de pigmento	28	7	-35	40	10	-33
3	80%M – 20%A 5% de pigmento	50	-7	24	55	-3	17
4	95%M – 5%A 5% de pigmento	60	-1	42	68	4	36
5	20%M – 80%A 5% de pigmento	26	1	-22	38	3	-21
6	80%M – 20%A 3% de pigmento	57	-7	19	61	-3	17

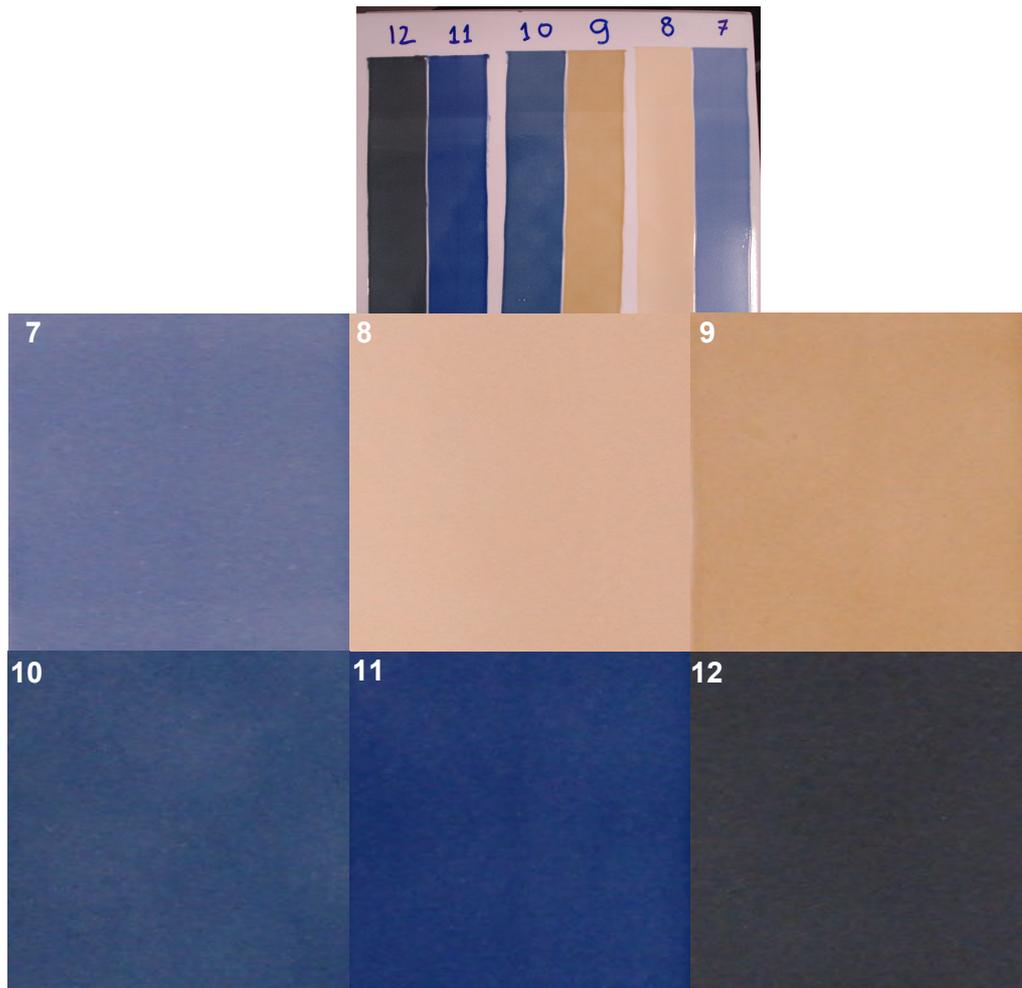


Figura 5.40 Amostra cerâmica contendo as tintas 7, 8, 9, 10, 11 e 12, com os respectivos detalhamentos das cores.

Tabela 5.7 Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e *Photoshop*) das tintas utilizadas na confecção da amostra da Figura 5.40 (M=pigmento mostarda; A = pigmento azul).

Amostra	Porcentagem pigmentos	L* (photo)	a* (photo)	b* (photo)	L* (medido)	a* (medido)	b* (medido)
7	0%M – 100%A 1% de pigmento	60	-2	-25	63	3	-24
8	100%M – 0%A 1% de pigmento	80	-3	28	85	1	27
9	95%M – 5%A 3% de pigmento	70	-3	35	75	2	32
10	20%M – 80%A 3% de pigmento	43	-3	-21	51	2	-22
11	0%M – 100%A 3% de pigmento	38	2	-33	48	7	-32
12	50%M – 50%A 5% de pigmento	38	-6	-2	44	-3	-5

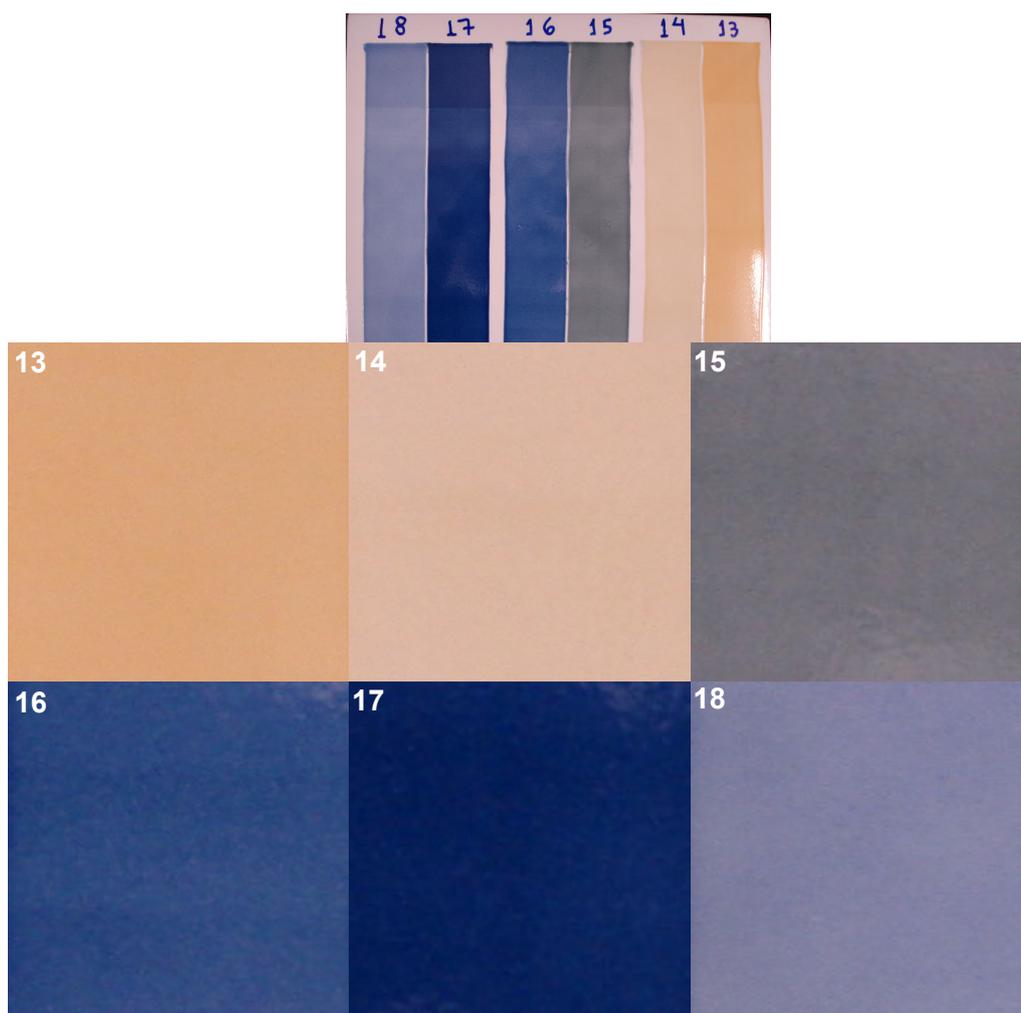


Figura 5.41 Amostra cerâmica contendo as tintas 13, 14, 15, 16, 17 e 18, com os respectivos detalhamentos das cores.

Tabela 5.8 Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e *Photoshop*) das tintas utilizadas na confecção da amostra da Figura 5.41 (M=pigmento mostarda; A = pigmento azul).

Amostra	Porcentagem pigmentos	L* (photo)	a* (photo)	b* (photo)	L* (medido)	a* (medido)	b* (medido)
13	100%M – 0%A 3% de pigmento	75	0	42	80	5	39
14	95%M – 5%A 1% de pigmento	78	-5	19	85	-1	19
15	50%M – 50%A 3% de pigmento	51	-7	-1	59	-3	-5
16	5%M – 95%A 3% de pigmento	43	0	-28	49	5	-29
17	5%M – 95%A 5% de pigmento	31	3	-31	39	8	-30
18	5%M – 95%A 1% de pigmento	58	-4	-21	66	2	-21

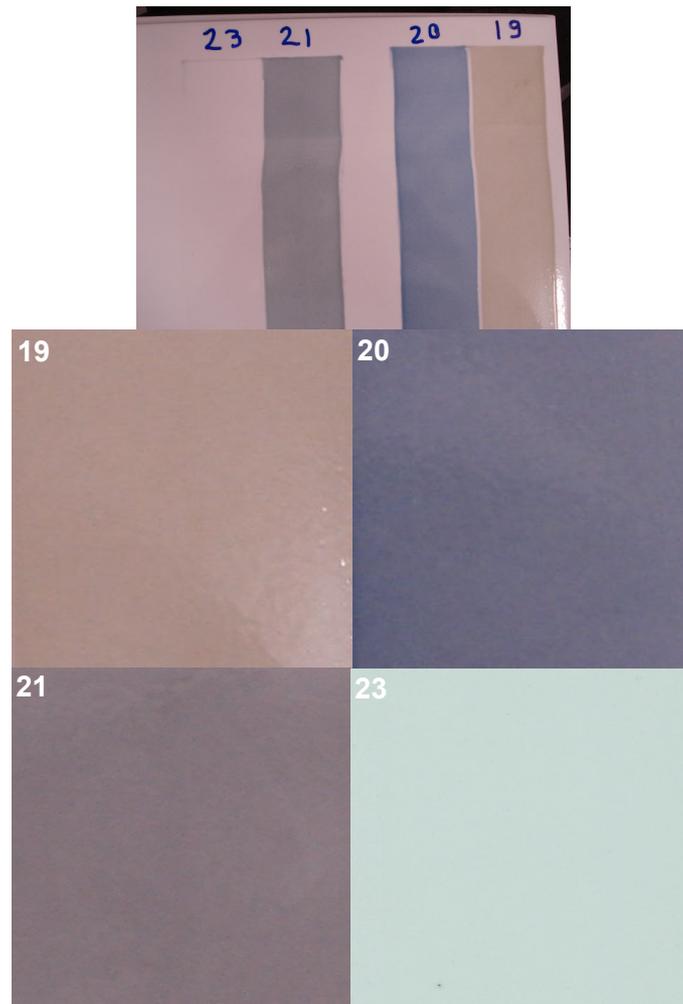


Figura 5.42 Amostra cerâmica contendo as tintas 19, 20, 21 e 23, com os respectivos detalhamentos das cores.

Tabela 5.9 Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e *Photoshop*) das tintas utilizadas na confecção da amostra da Figura 5.42 (M=pigmento mostarda; A = pigmento azul).

Amostra	Porcentagem pigmentos	L* (photo)	a* (photo)	b* (photo)	L* (medido)	a* (medido)	b* (medido)
19	80%M – 20%A 1% de pigmento	75	-7	11	82	-2	10
20	20%M – 80%A 1% de pigmento	65	-7	-12	71	-1	-14
21	50%M – 50%A 1% de pigmento	68	-8	-1	74	-3	4
23	0% de pigmento 100% fluxo	86	-6	1	92	0	3

As Figuras 5.43, 5.44 e 5.45 mostram as curvas das coordenadas cromáticas em função da porcentagem (em volume) de pigmento Mostarda. Os valores L^* , a^* e b^* referem-se às coordenadas determinadas pelo *Photoshop* para a imagem digitalizada. Já os valores L_m , a_m e b_m referem-se aos medidos diretamente na amostra cerâmica, por meio de espectrofotômetro.

A Figura 5.43 ilustra o comportamento das tintas com teor de pigmento total de 1%. Percebe-se que as curvas referentes a cada coordenada cromática L^* , a^* e b^* apresentam pequeno desvio com relação aos valores determinados na peça cerâmica e na imagem das amostras. É possível também se observar que o comportamento dessas variáveis não é linear com o aumento do teor de pigmento, principalmente para a coordenada a^* (verde-vermelho).

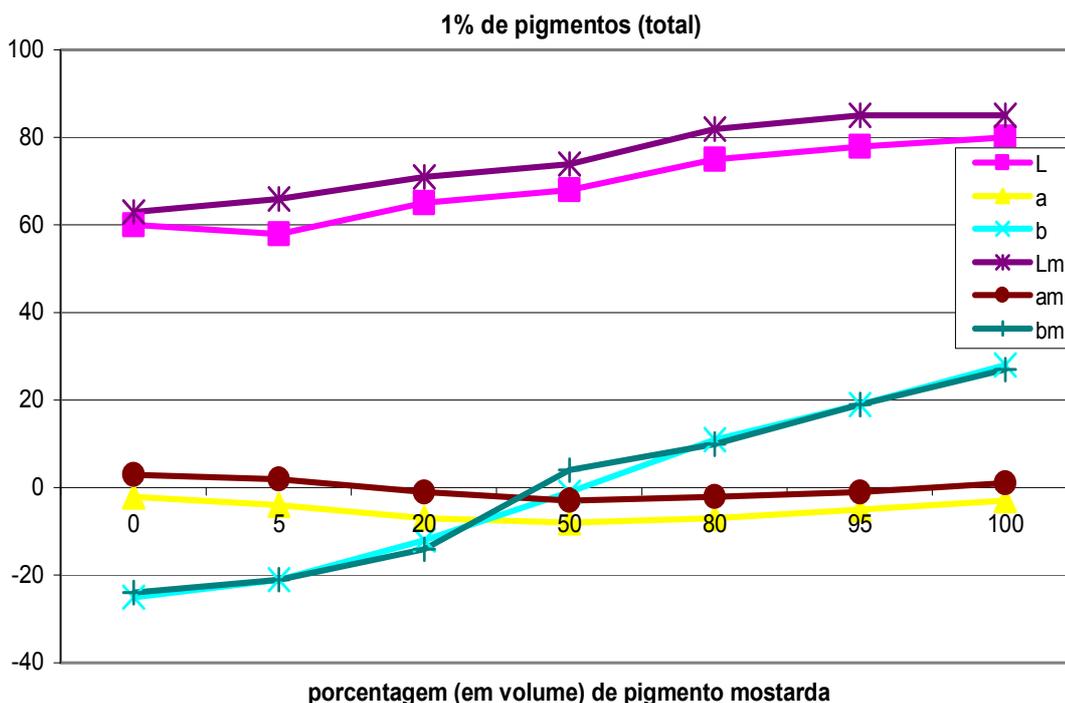


Figura 5.43 Curvas das coordenadas cromáticas em função da quantidade de pigmento Mostarda adicionada, num teor de pigmentos total de 1%.

As Figuras 5.44 e 5.45 mostram as curvas para adições totais de pigmentos de 3% e 5%, respectivamente. Novamente, as coordenadas cromáticas obtidas por espectrofotômetro e as determinadas pelo *Photoshop* para as imagens apresentam tendências próximas. A maior variação é a da luminosidade (L^*), onde a imagem apresenta-se mais clara do que a peça cerâmica.

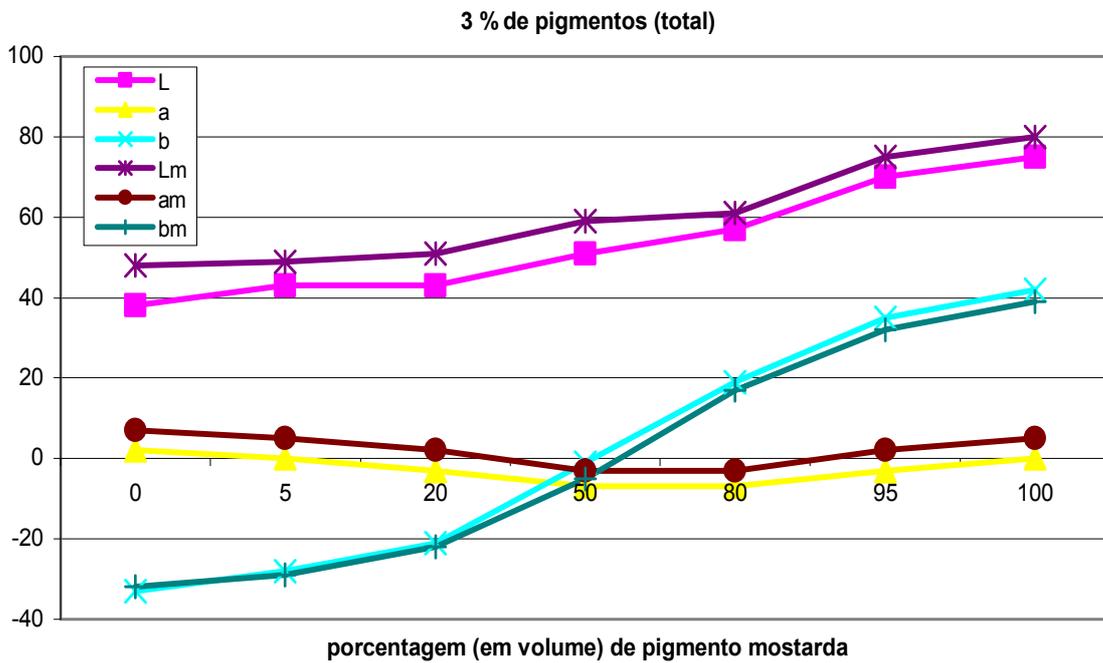


Figura 5.44 Curvas das coordenadas cromáticas em função da quantidade de pigmento Mostarda adicionada, em um teor de pigmentos total de 3%.

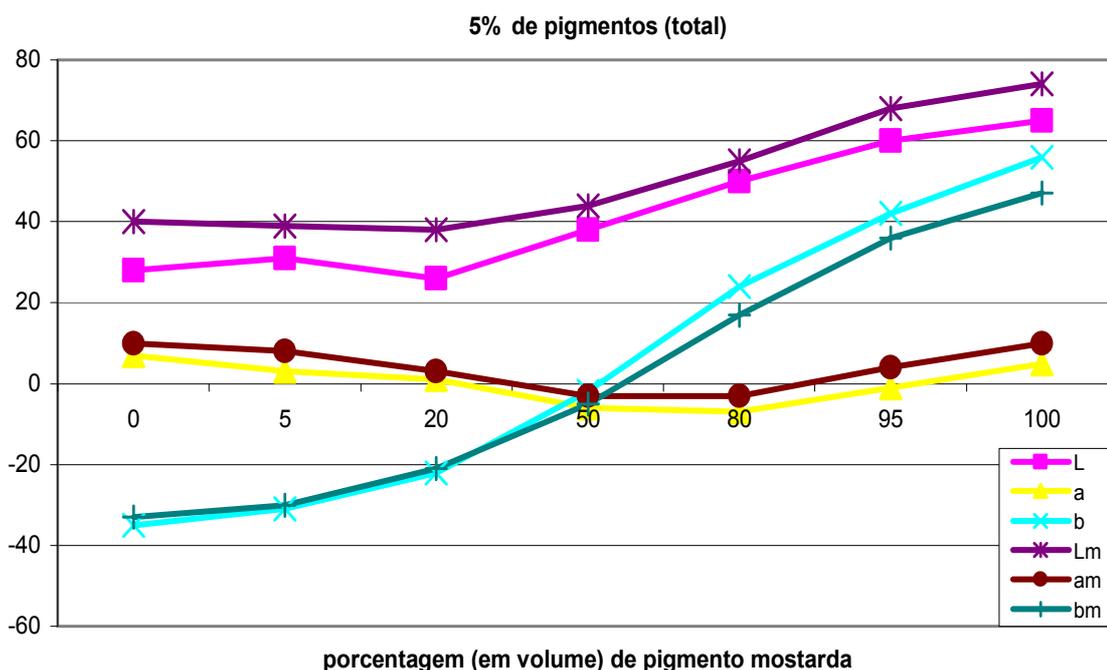


Figura 5.45 Curvas das coordenadas cromáticas em função da quantidade de pigmento Mostarda adicionada, em um teor de pigmentos total de 5%.

5.3.3 Estudo Mais Detalhado das Tintas Produzidas por Adição de Pigmentos em Porcentagem Mássica

A seguir, são apresentadas as imagens fotográficas das amostras (Figuras 5.46 a 5.49), com o detalhamento da cor de cada tinta utilizada, preparadas a partir da adição em porcentagem mássica. As Tabelas 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 trazem os valores das coordenadas cromáticas da imagem digitalizada (*Photoshop*) e da amostra cerâmica (valores medidos). Vale lembrar que a identificação das amostras (Figuras 5.46 a 5.49) refere-se à adotada devido ao planejamento de experimentos.

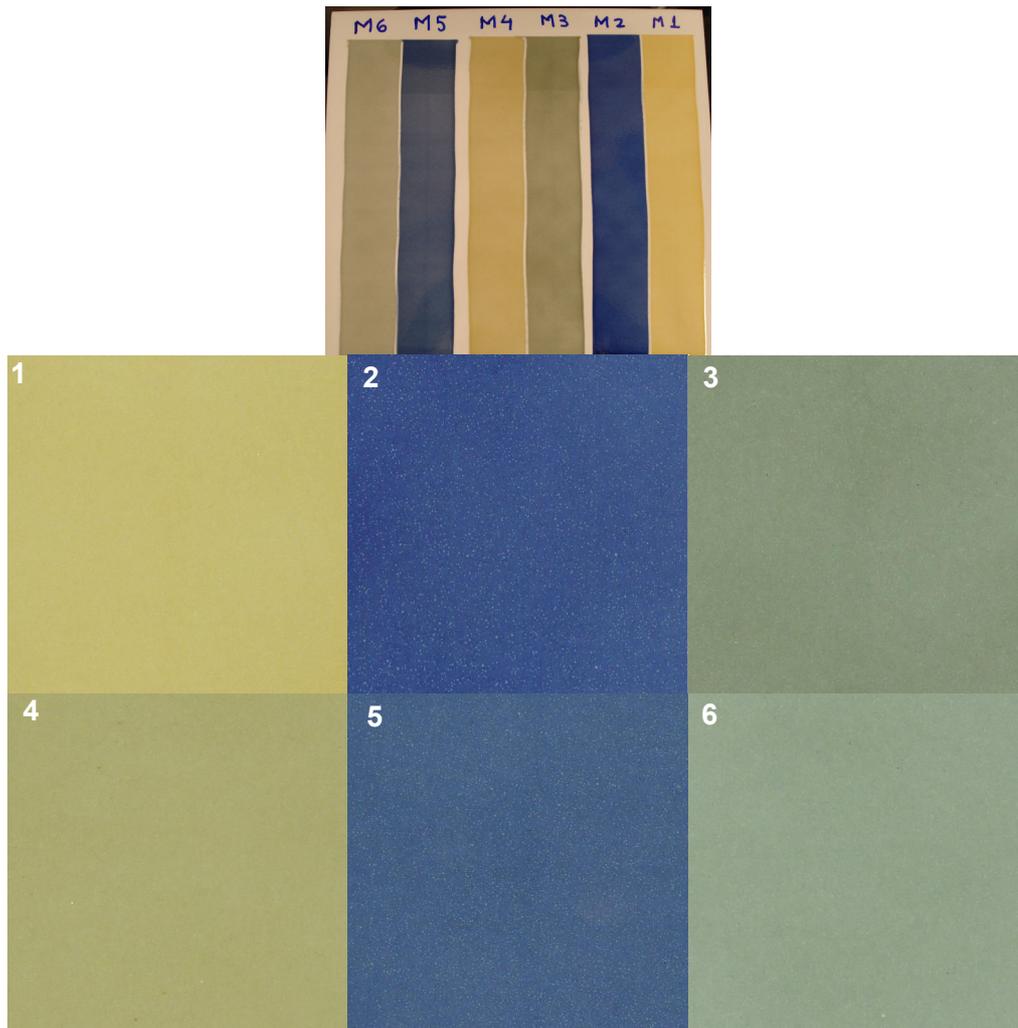


Figura 5.46 Amostra cerâmica contendo as tintas M1, M2, M3, M4, M5 e M6, com os respectivos detalhamentos das cores.

Tabela 5.10 Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e *Photoshop*) das tintas utilizadas (porcentagem mássica) na confecção da amostra da Figura 5.46 (M=pigmento mostarda; A = azul).

Amostra	Porcentagem pigmentos	L* (photo)	a* (photo)	b* (photo)	L* (medido)	a* (medido)	b* (medido)
M1	100%M – 0%A 5% de pigmento	77	-3	39	81	3	36
M2	0%M – 100%A 5% de pigmento	32	2	-37	44	8	-33
M3	80%M – 20%A 5% de pigmento	60	-12	12	65	-4	10
M4	95%M – 5%A 5% de pigmento	70	-8	31	76	0	27
M5	20%M – 80%A 5% de pigmento	40	-5	-26	49	3	-24
M6	80%M – 20%A 3% de pigmento	64	-12	12	72	-3	9

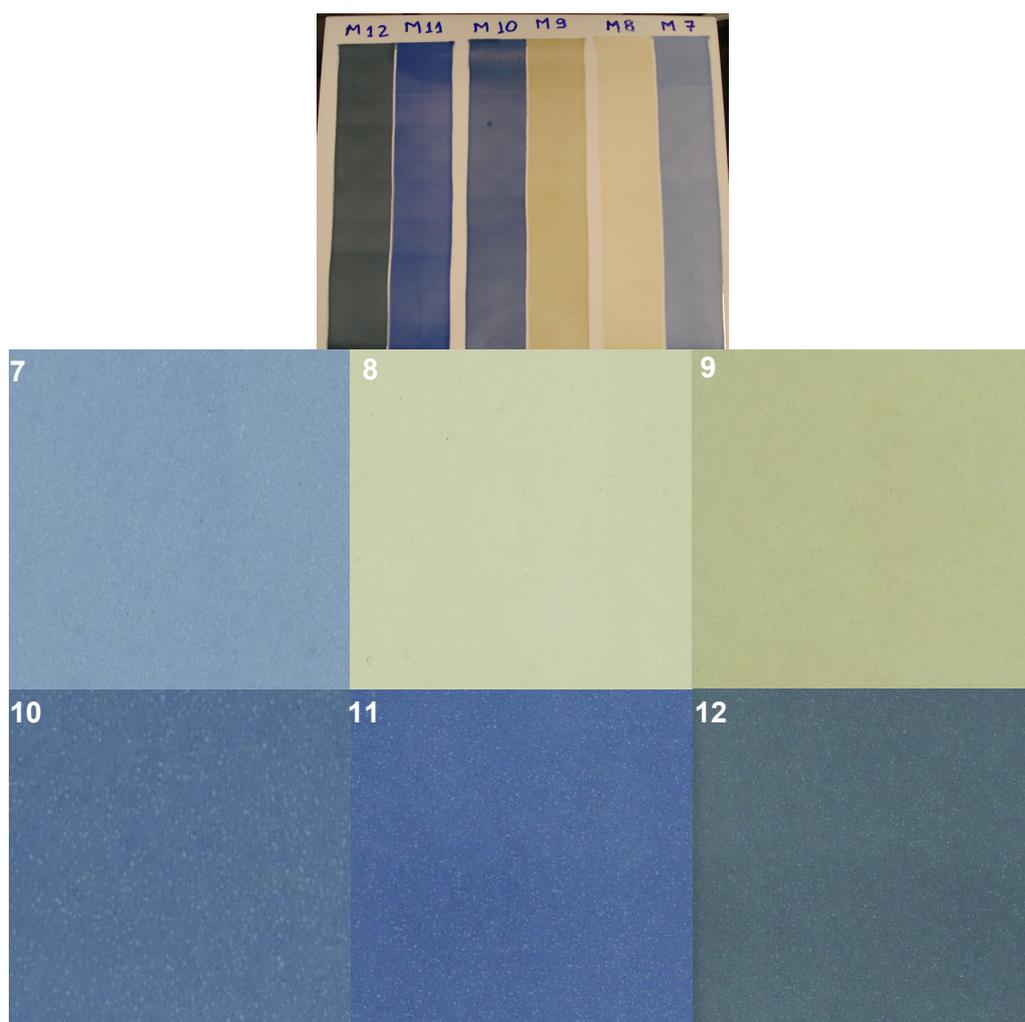


Figura 5.47 Amostra cerâmica contendo as tintas M7, M8, M9, M10, M11 e M12, com os respectivos detalhamentos das cores.

Tabela 5.11 Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e *Photoshop*) das tintas utilizadas (porcentagem mássica) na confecção da amostra Da Figura 5.47 (M=pigmento mostarda; A = azul).

Amostra	Porcentagem pigmentos	L* (photo)	a* (photo)	b* (photo)	L* (medido)	a* (medido)	b* (medido)
M7	0%M – 100%A 1% de pigmento	61	-9	-19	67	1	-19
M8	100%M – 0%A 1% de pigmento	82	-7	16	88	-1	17
M9	95%M – 5%A 3% de pigmento	74	-7	24	81	-1	21
M10	20%M – 80%A 3% de pigmento	45	-7	-24	55	2	-23
M11	0%M – 100%A 3% de pigmento	43	-4	-32	52	6	-31
M12	50%M – 50%A 5% de pigmento	41	-12	--1	51	-2	-11

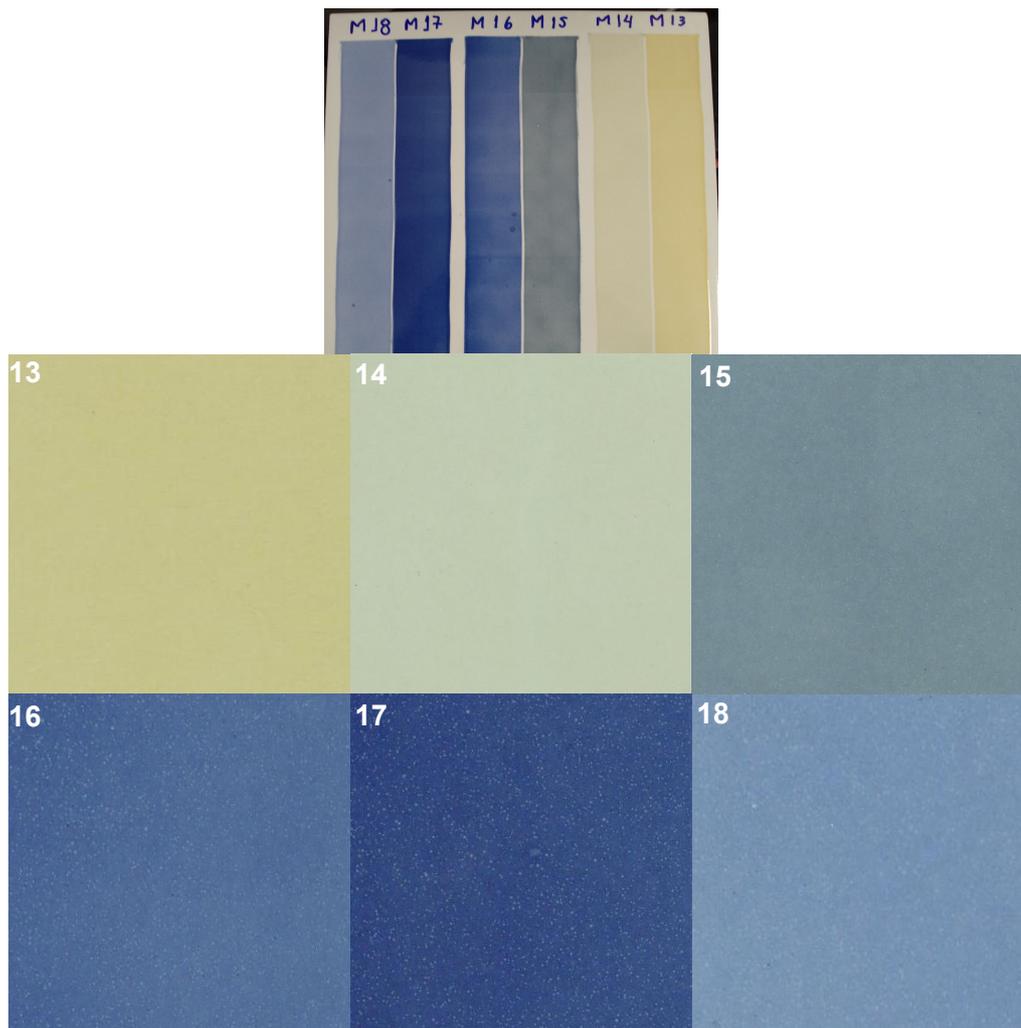


Figura 5.48 Amostra cerâmica contendo as tintas M13, M14, M15, M16, M17 e M18, com os respectivos detalhamentos das cores.

Tabela 5.12 Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e *Photoshop*) das tintas utilizadas (porcentagem mássica) na confecção da amostra da Figura 5.48 (M=pigmento mostarda; A = azul).

Amostra	Porcentagem pigmentos	L* (photo)	a* (photo)	b* (photo)	L* (medido)	a* (medido)	b* (medido)
M13	100%M – 0%A 3% de pigmento	78	-5	30	85	1	28
M14	95%M – 5%A 1% de pigmento	80	-8	11	87	-1	12
M15	50%M – 50%A 3% de pigmento	55	-11	-9	64	-2	-9
M16	5%M – 95%A 3% de pigmento	42	-5	-31	54	5	-28
M17	5%M – 95%A 5% de pigmento	31	3	-37	45	7	-31
M18	5%M – 95%A 1% de pigmento	59	-9	-23	67	1	-20

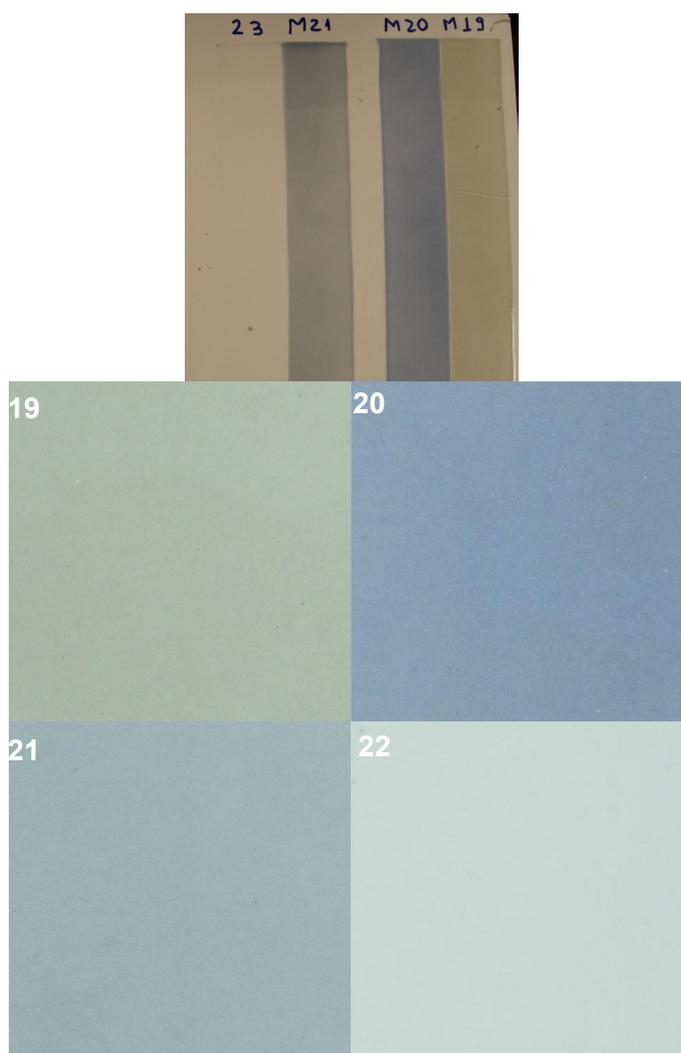


Figura 5.49 Amostra cerâmica contendo as tintas M19, M20, M21 e M22, com os respectivos detalhamentos das cores.

Tabela 5.13 Coordenadas cromáticas (espectrofotômetro e *Photoshop*) das tintas utilizadas (porcentagem mássica) na confecção da amostra da Figura 5.49 (M=pigmento mostarda; A = azul).

Amostra	Porcentagem pigmentos	L* (photo)	a* (photo)	b* (photo)	L* (medido)	a* (medido)	b* (medido)
M19	80%M – 20%A 1% de pigmento	73	-10	7	82	-3	7
M20	20%M – 80%A 1% de pigmento	61	-8	-17	71	0	-15
M21	50%M – 50%A 1% de pigmento	71	-10	-5	75	-2	-5
'M23	0% de pigmento 100% fluxo	92	-1	3	85	-8	0

As Figuras 5.50, 5.51 e 5.52 mostram as curvas das coordenadas cromáticas em função da porcentagem (em massa) de pigmento mostarda. Os valores L^* , a^* e b^* referem-se às coordenadas determinadas pelo *Photoshop* para a imagem digitalizada. Já os valores L_m , a_m e b_m referem-se aos medidos diretamente na amostra cerâmica, por meio de espectrofotômetro.

Como era esperado, quanto maior o teor do pigmento Mostarda, maior o valor da coordenada b^* (indicativo da cor amarela), além de maiores valores de L^* (cores mais claras, devido à substituição do pigmento Azul pelo pigmento Mostarda).

A Figura 5.50 ilustra o comportamento das tintas com teor de pigmento total de 1%. Percebe-se que as curvas referentes às coordenada cromática L^* , a^* e b^* apresentam pequeno desvio com relação aos valores determinados na peça cerâmica e na imagem das amostras. Observa-se que o comportamento dessas variáveis não é linear com o aumento do teor de pigmento.

As Figuras 5.51 e 5.52 mostram as curvas para adições totais de pigmentos de 3% e 5%, respectivamente. Novamente, as coordenadas cromáticas obtidas por espectrofotômetro e as determinadas pelo *Photoshop* para as imagens apresentam tendências próximas. A maior variação é a da luminosidade (L^*), onde as imagens apresentam-se mais escuras do que as peças cerâmicas.

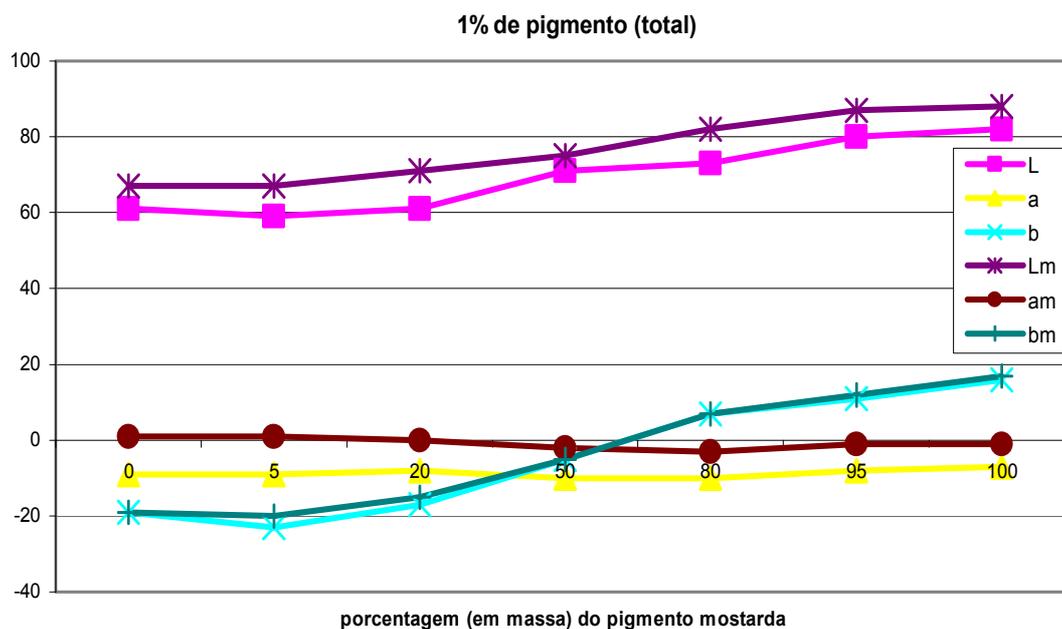


Figura 5.50 Curvas das coordenadas cromáticas em função da quantidade de pigmento Mostarda adicionada, em um teor de pigmentos total de 1% (em massa).

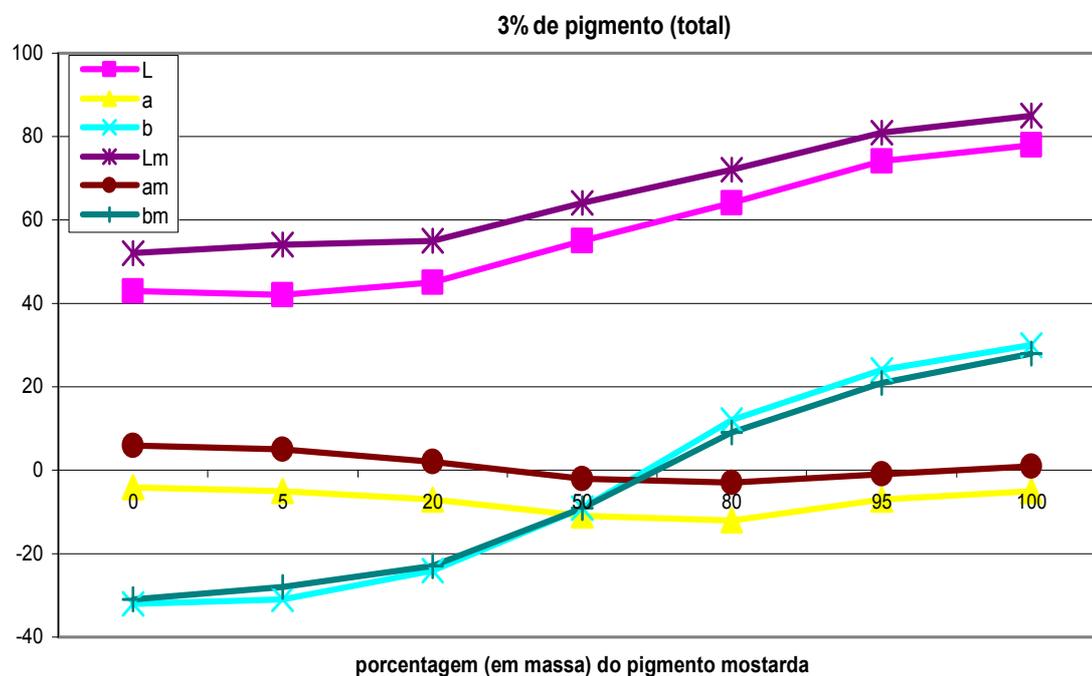


Figura 5.51 Curvas das coordenadas cromáticas em função da quantidade de pigmento Mostarda adicionada, em um teor de pigmentos total de 3% (em massa).

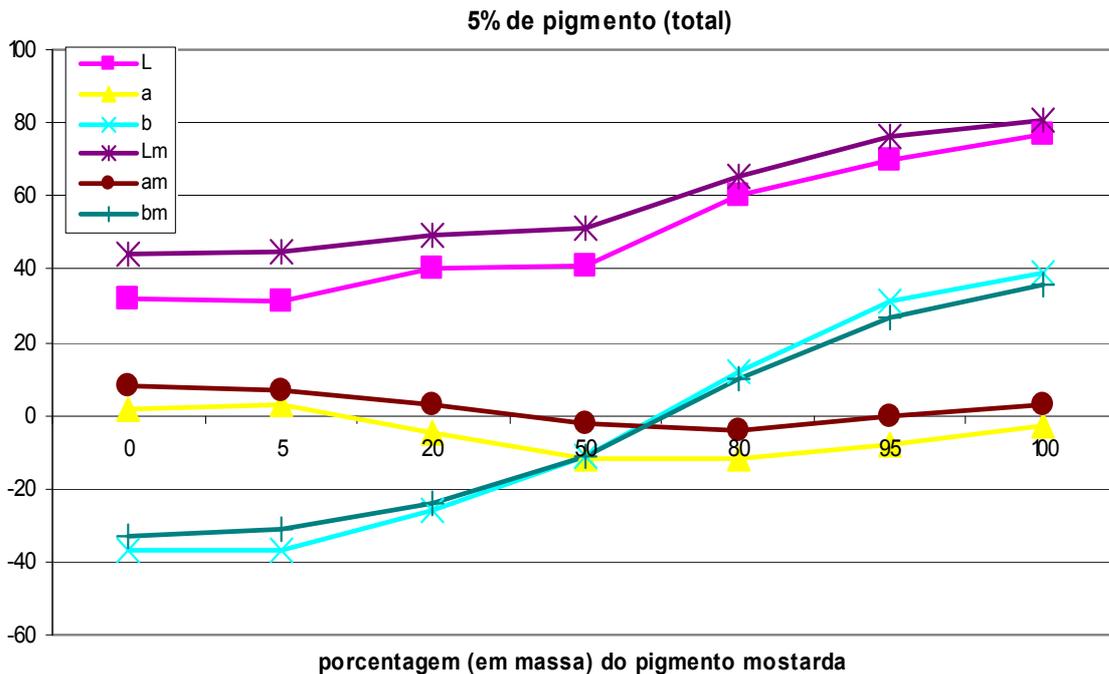


Figura 5.52 Curvas das coordenadas cromáticas em função da quantidade de pigmento Mostarda adicionada, em um teor de pigmentos total de 5% (em massa).

Na seqüência, são mostradas as curvas de K/S versus Comprimento de Onda para as amostras anteriormente apresentadas e as curvas dos desvios dos valores medidos e calculados (Figuras 5.53 a 5.72).

O **Apêndice C** apresenta as planilhas com exemplos dos valores medidos e calculados. As curvas foram construídas baseadas nos valores de K/S medidos por meio de espectrofotômetro, nos valores calculados levando em conta a porcentagem (em massa) dos pigmentos e suas contribuições individuais (Equação 5.1, teoria de Kubelka-Munk para constante simples [26]) e, finalmente, K/S calculado pela equação que considera a especular inclusa (Equação 5.2, teoria de Kubelka-Munk modificada por Fresnel), segundo:

$$\frac{K}{S} \text{ previsto } \text{Cálculo} \% = \frac{c_1 K_1 + c_2 K_2}{c_1 S_1 + c_2 S_2} \quad (5.1)$$

$$\frac{K}{S} \text{ previsto } R_{-SCI} = \frac{0,45(1-R)^2}{(R^2 + 1,36R - 0,056)} \quad (5.2)$$

Para a elaboração das curvas dos desvios, foram considerados os valores de K/S medido e os dois valores de K/S calculados (K/S previsto Cálculo %, obtido por meio da Equação 5.1 e K/S previsto R SCI, calculado pela Equação 5.2).

No caso dos pigmentos puros, as três curvas dos valores de K/S (medidos e calculados), em função do comprimento de onda, são bastante próximas (Figuras 5.53, 5.59, 5.60, 5.65, 5.66 e 5.72). Para o caso dos desvios entre as curvas calculadas e a curva medida, os valores obtidos pela equação de Fresnel (denominada Diferença R SCI) apresentaram-se maiores do que o obtido pela equação de Kubelka-Munk modificada (Diferença Cálculo %). Tal fato pode ser explicado porque, no caso dos pigmentos puros, consideraram-se apenas as curvas isoladas, o que acarreta em valores iguais entre K/S medido e K/S calculado com base nas porcentagens de pigmentos adicionados.

Conforme são adicionadas diferentes proporções entre os pigmentos estudados, os valores de K/S calculados pela Lei de Fresnel são muito mais próximos àqueles obtidos pela leitura por espectrofotômetro. Tal comportamento é observado para todas as misturas entre os dois pigmentos (5%-95%, 20%-80%, 50%-50%, 80%-20% e 95%-5%). Também se pode observar que os desvios, no caso dos valores calculados pela Lei de Fresnel (Diferença Cálculo R SCI) apresentam um comportamento que se aproxima da linearidade, quando comparados com os valores obtidos pelo outro método.

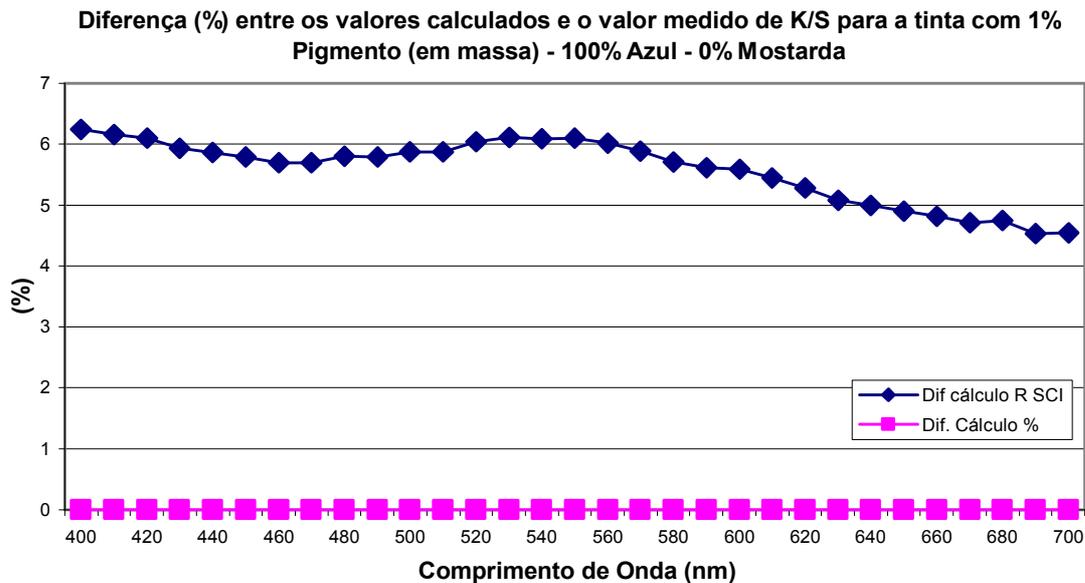
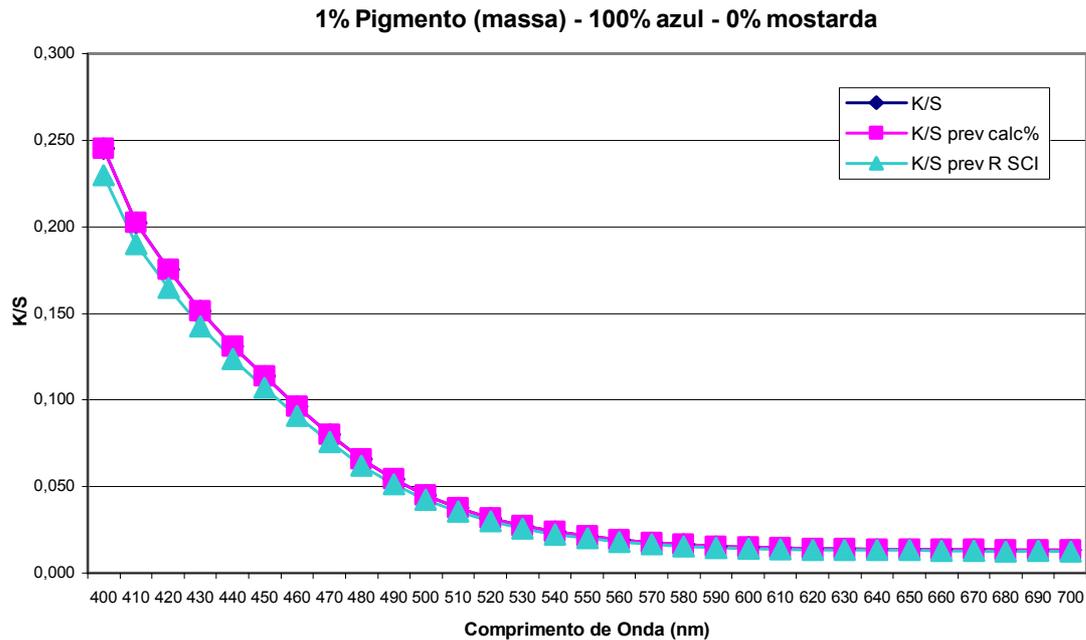


Figura 5.53 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 100% de pigmento azul e 0% pigmento mostarda.

Nota: a notação *Prev Calc%* = K/S obtido pelo cálculo por meio da Equação 5.1 – K-M para constante simples; *Prev R SCl* = K/S obtido pelo cálculo por meio da Equação 5.2 – K-M modificada por Fresnel.

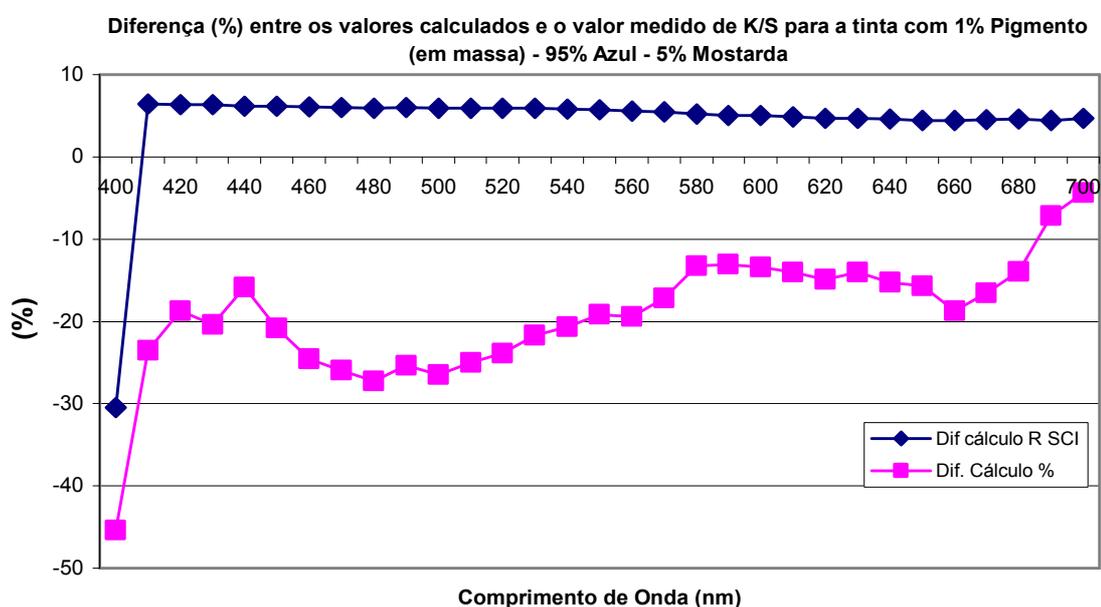
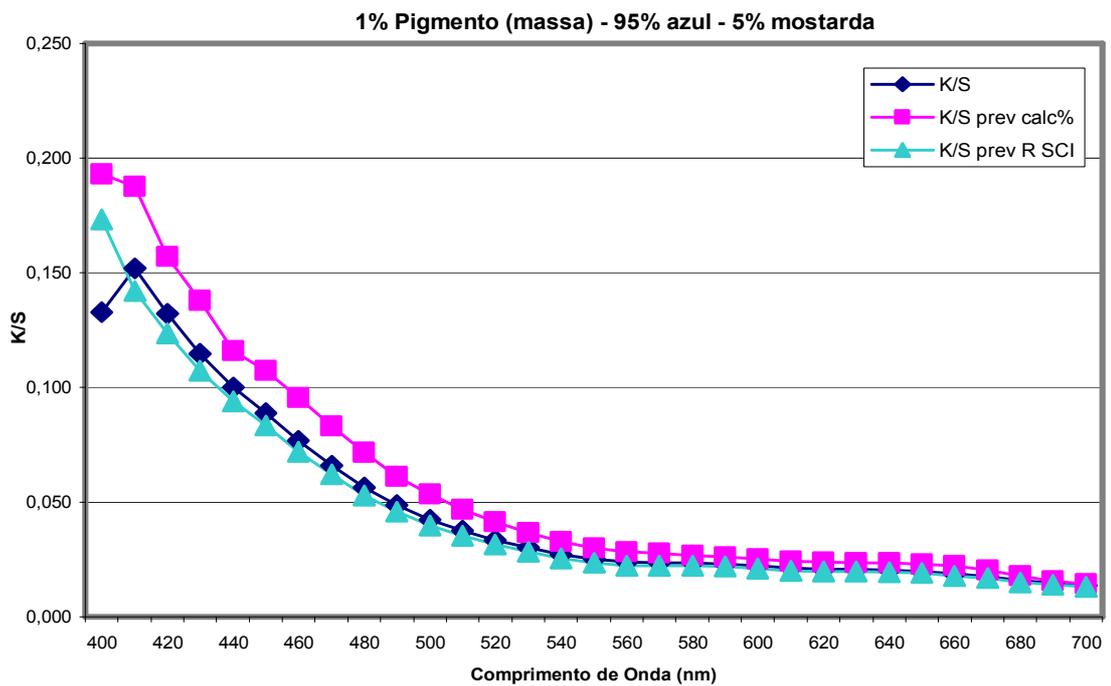


Figura 5.54 Curvas dos **(a)** valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e **(b)** desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 95% de pigmento azul e 5% pigmento mostarda.

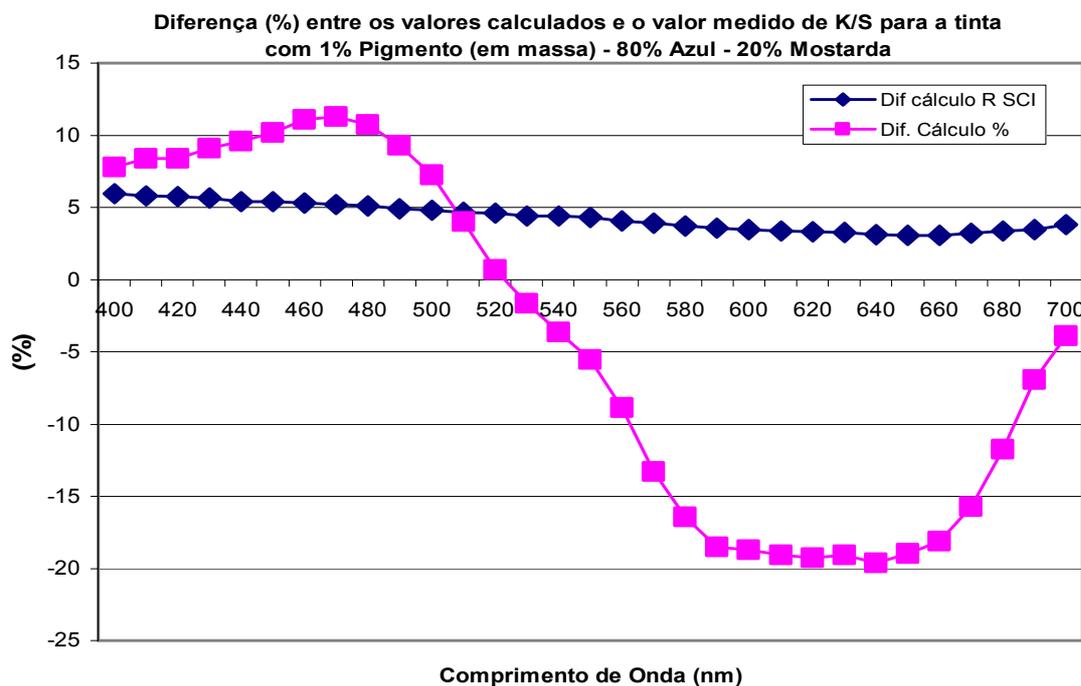
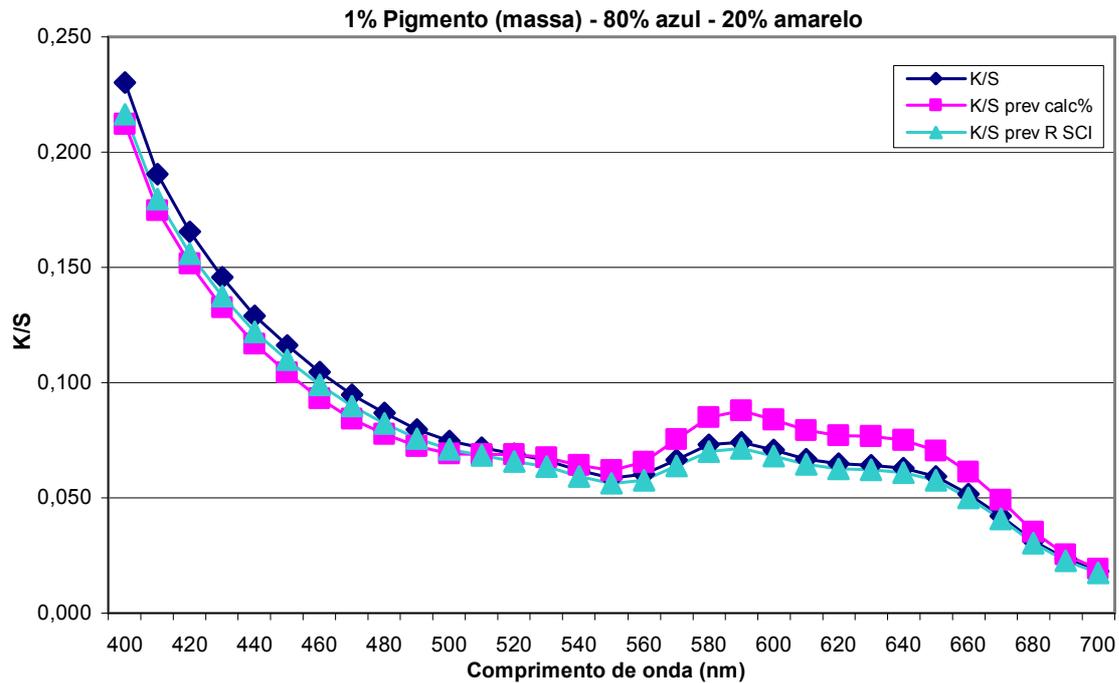


Figura 5.55 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 80% de pigmento azul e 20% pigmento mostarda.

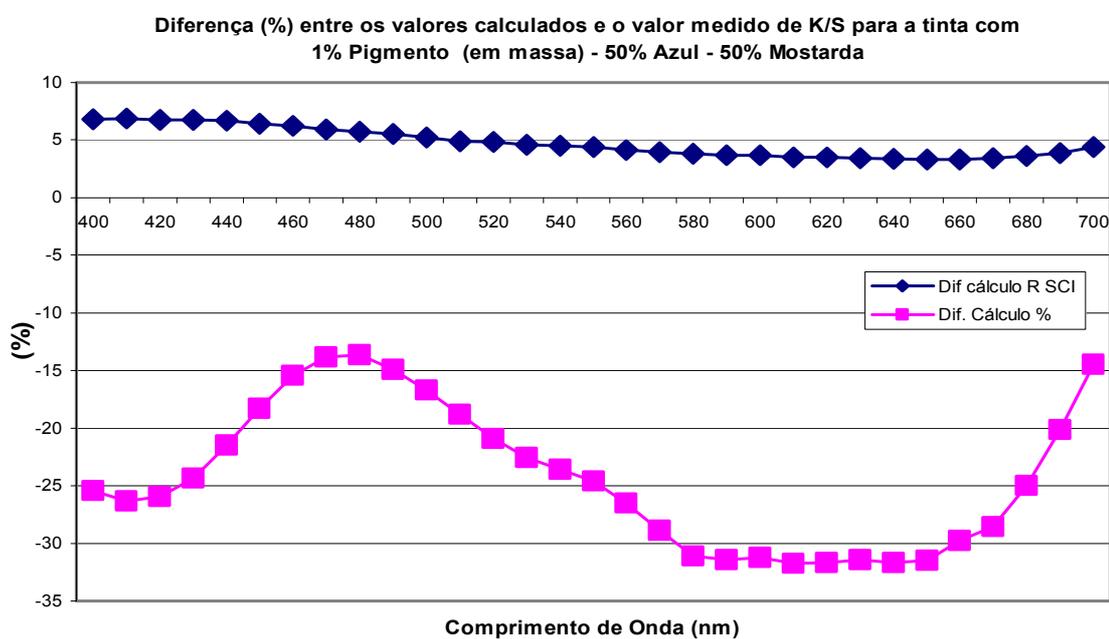
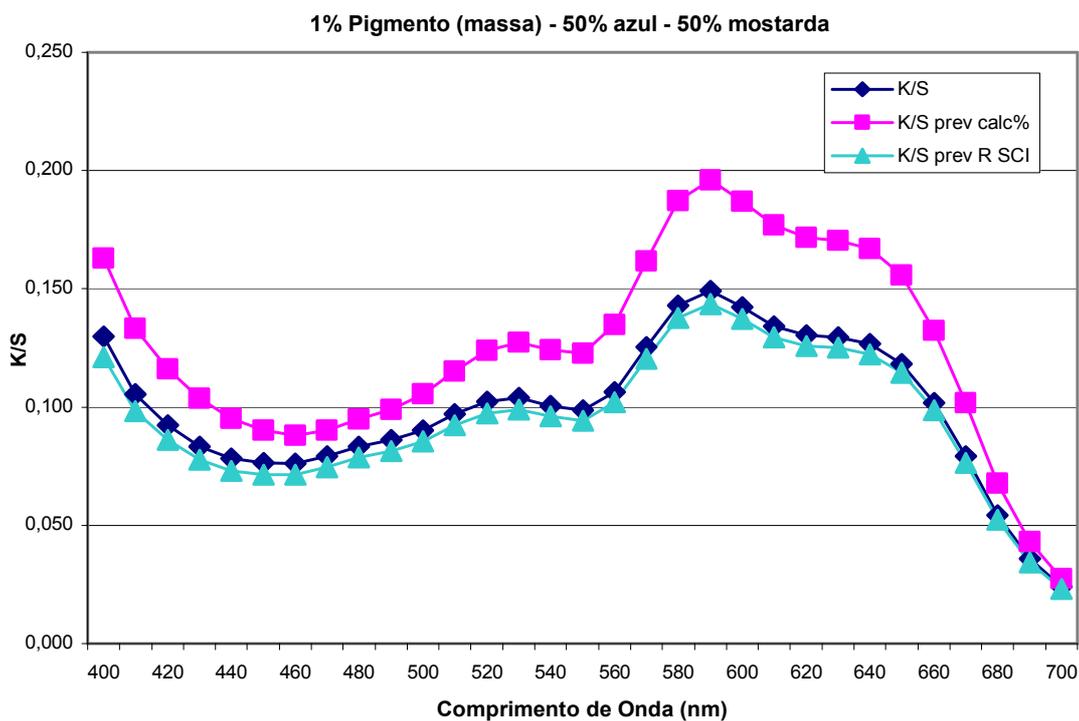


Figura 5.56 Curvas dos **(a)** valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e **(b)** desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 50% de pigmento azul e 50% pigmento mostarda.

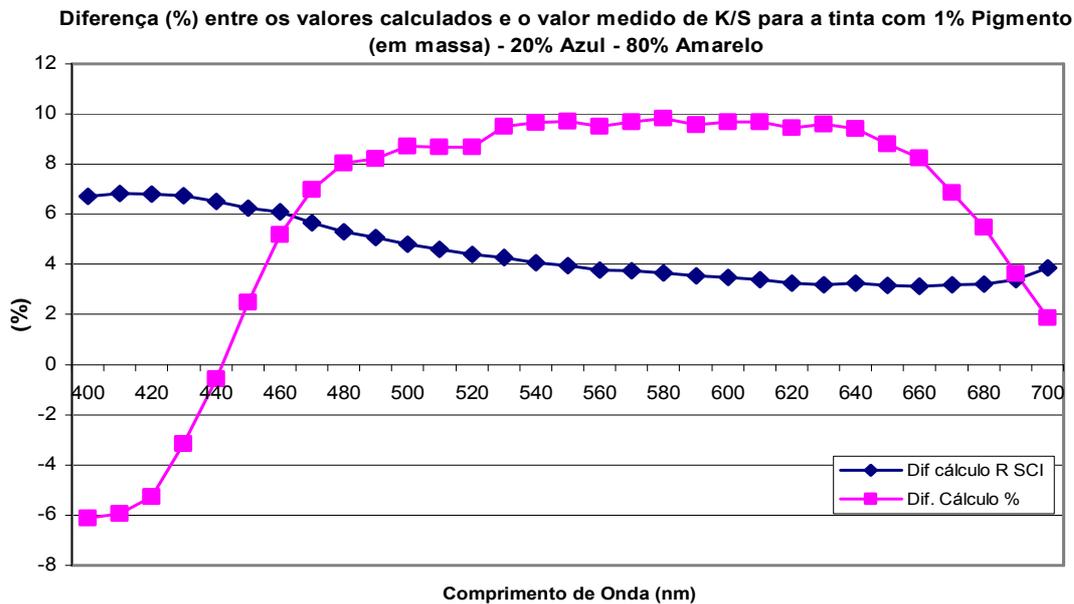
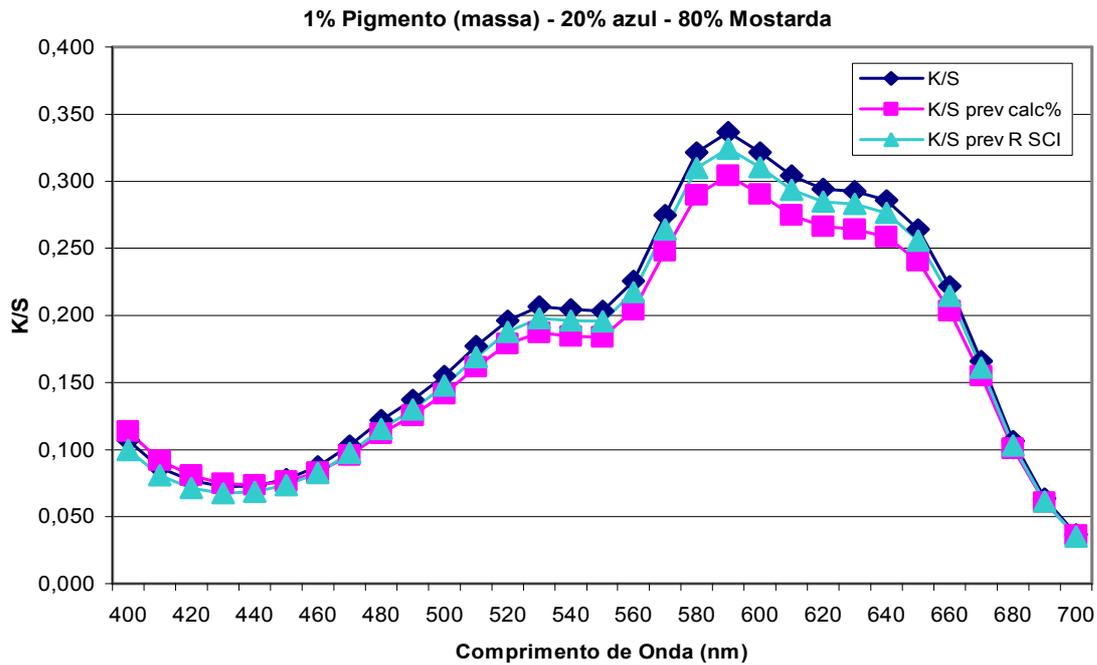


Figura 5.57 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 20% de pigmento azul e 80% pigmento mostarda.

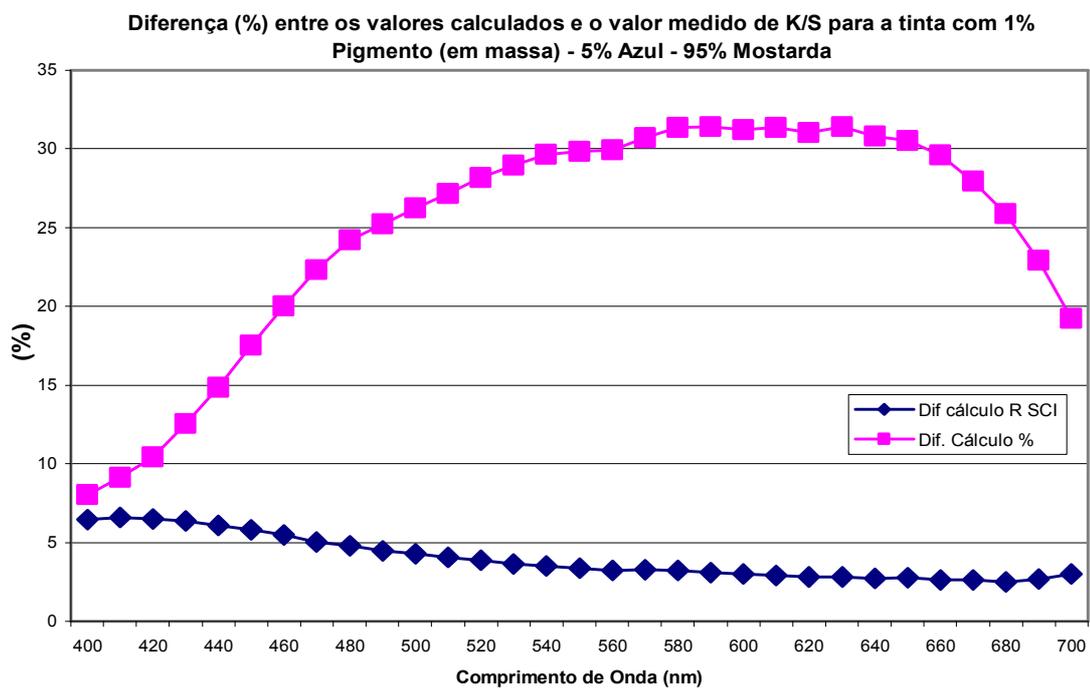
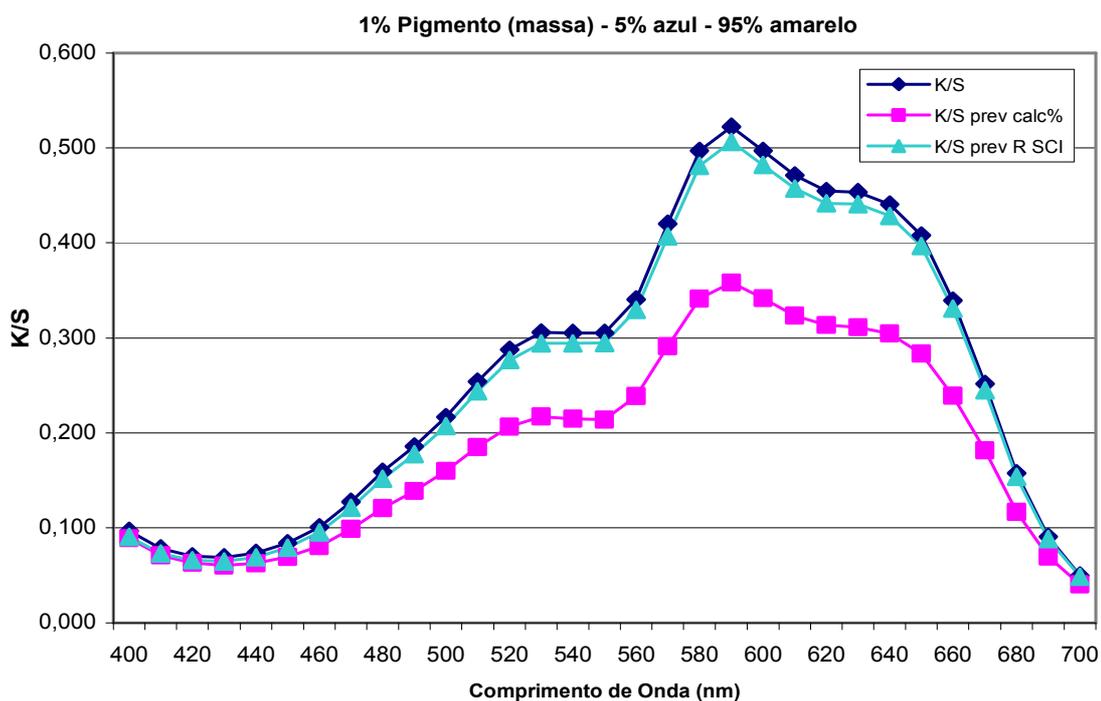


Figura 5.58 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 5% de pigmento azul e 95% pigmento mostarda.

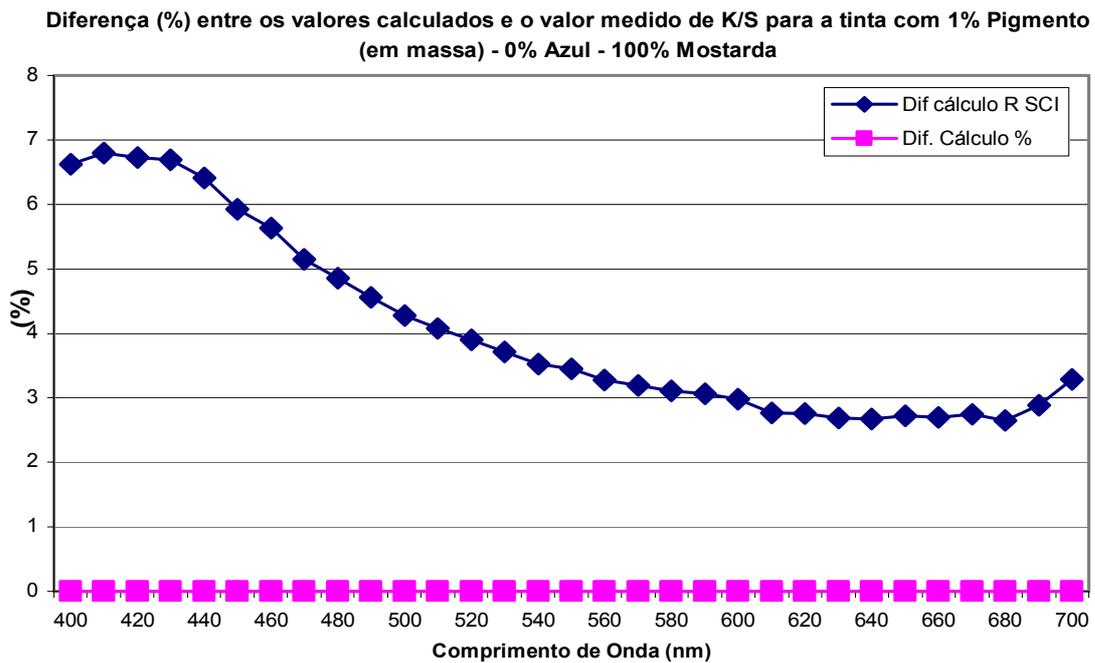
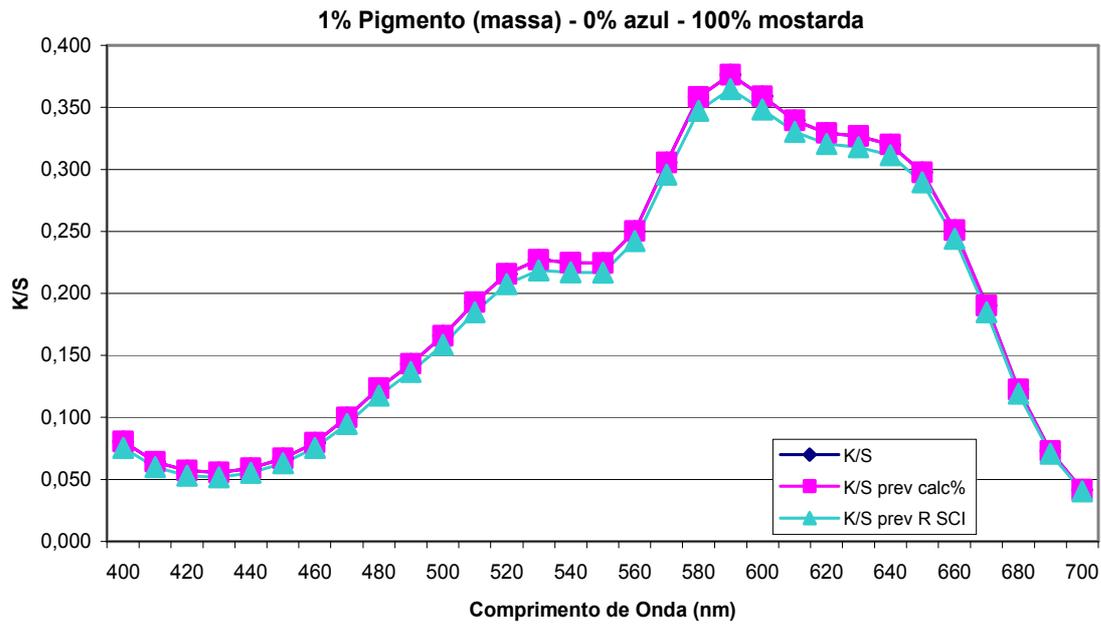


Figura 5.59 Curvas dos **(a)** valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e **(b)** desvios para a tinta com 1% total de pigmentos, nas proporções de 0% de pigmento azul e 100% pigmento mostarda.

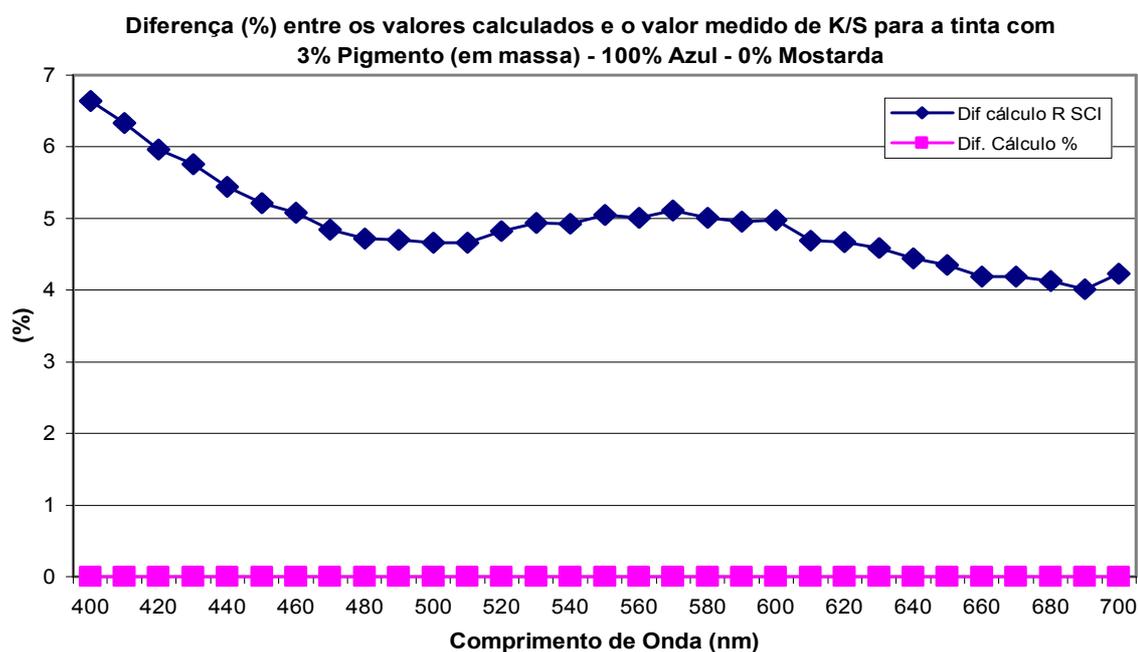
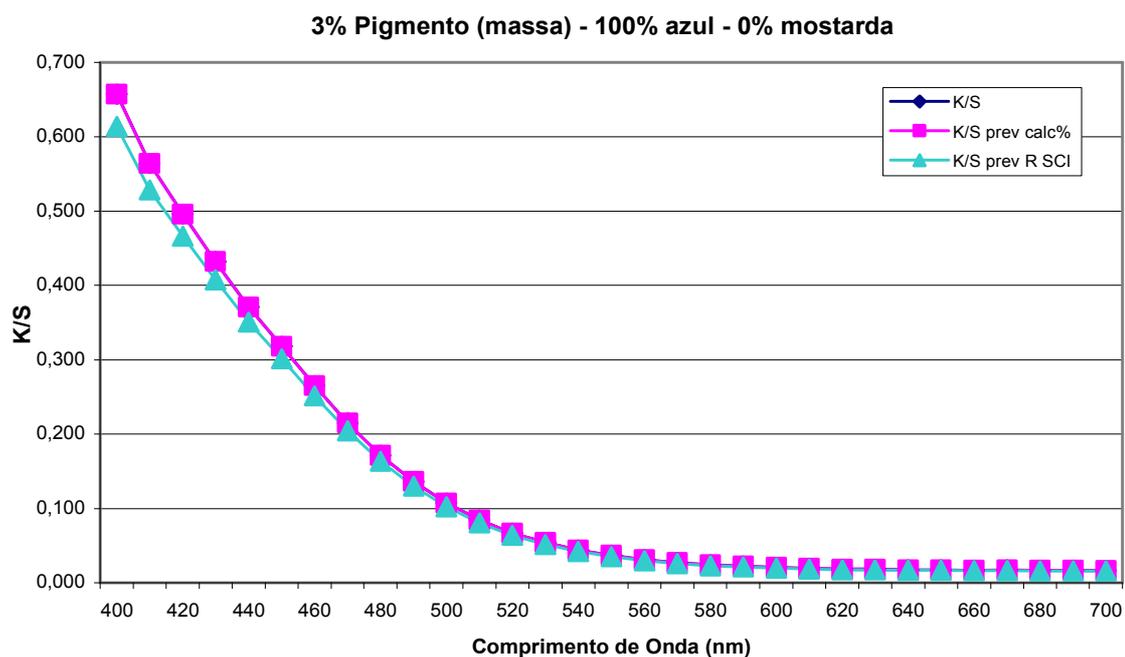


Figura 5.60 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 3% total de pigmentos, nas proporções de 100% de pigmento azul e 0% pigmento mostarda.

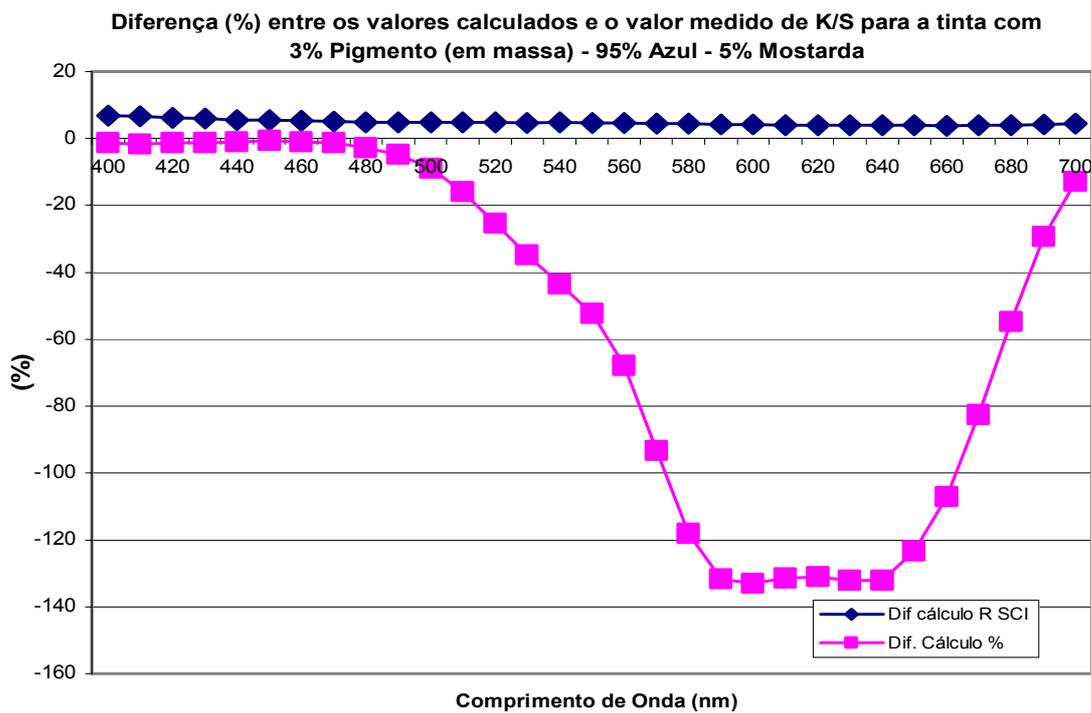
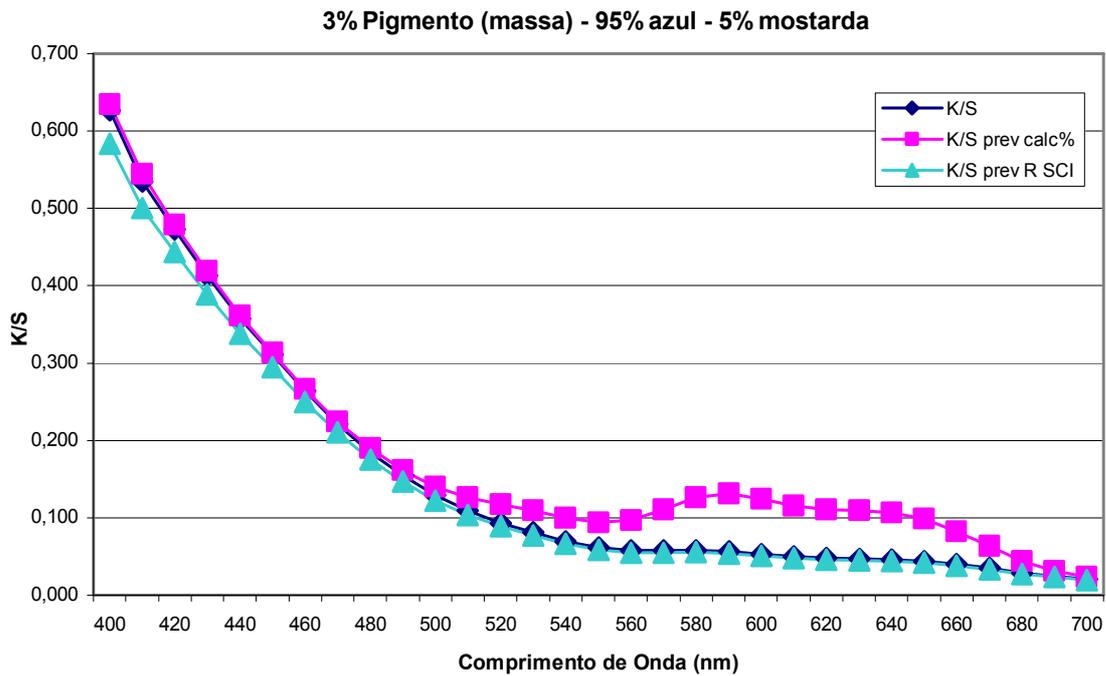


Figura 5.61 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 3% total de pigmentos, nas proporções de 95% de pigmento azul e 5% pigmento mostarda.

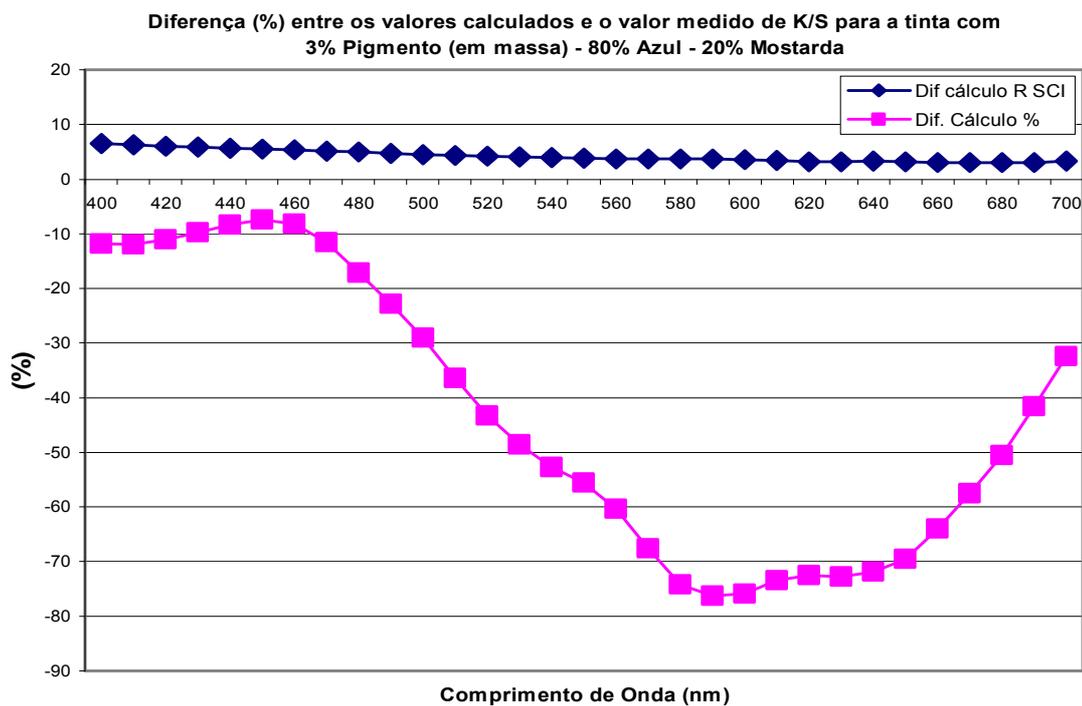
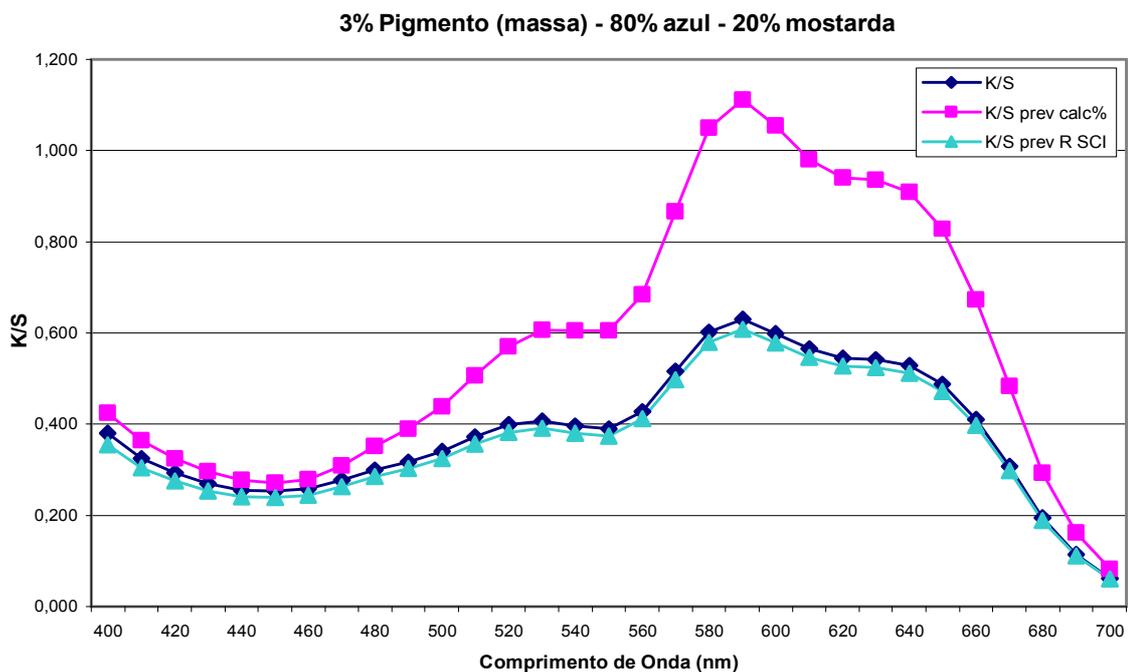


Figura 5.62 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 3% total de pigmentos, nas proporções de 80% de pigmento azul e 20% pigmento mostarda.

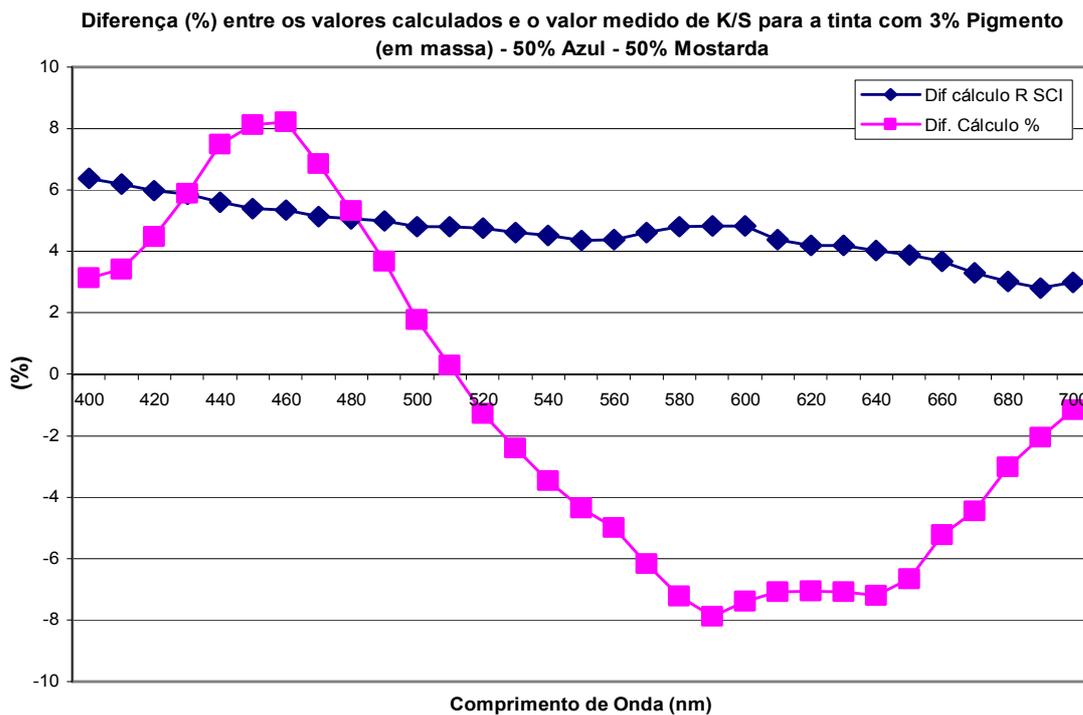
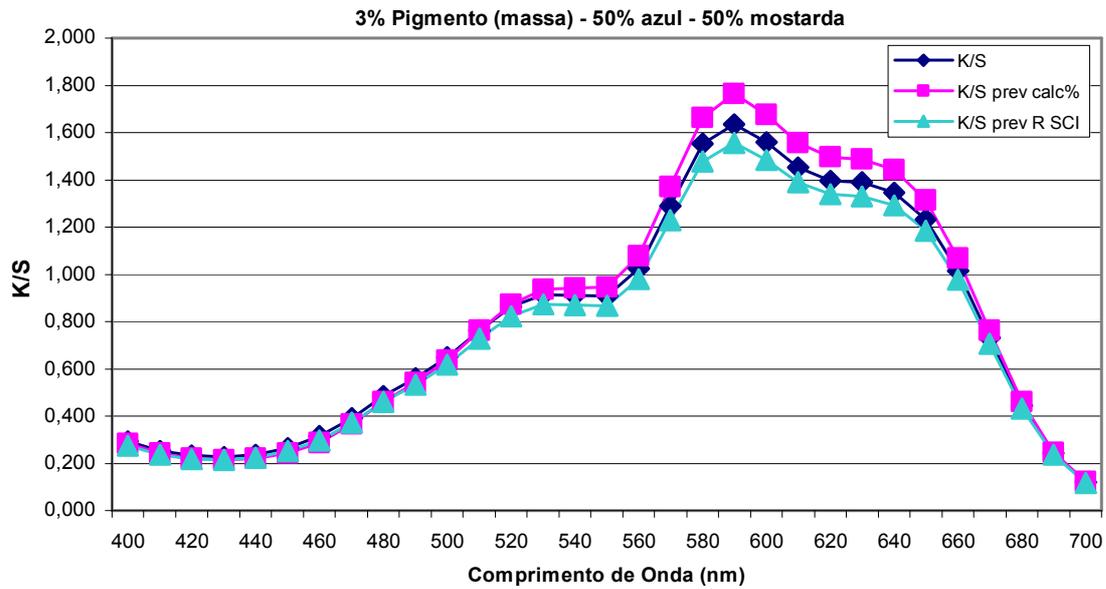


Figura 5.63 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 3% total de pigmentos, nas proporções de 50% de pigmento azul e 50% pigmento mostarda.

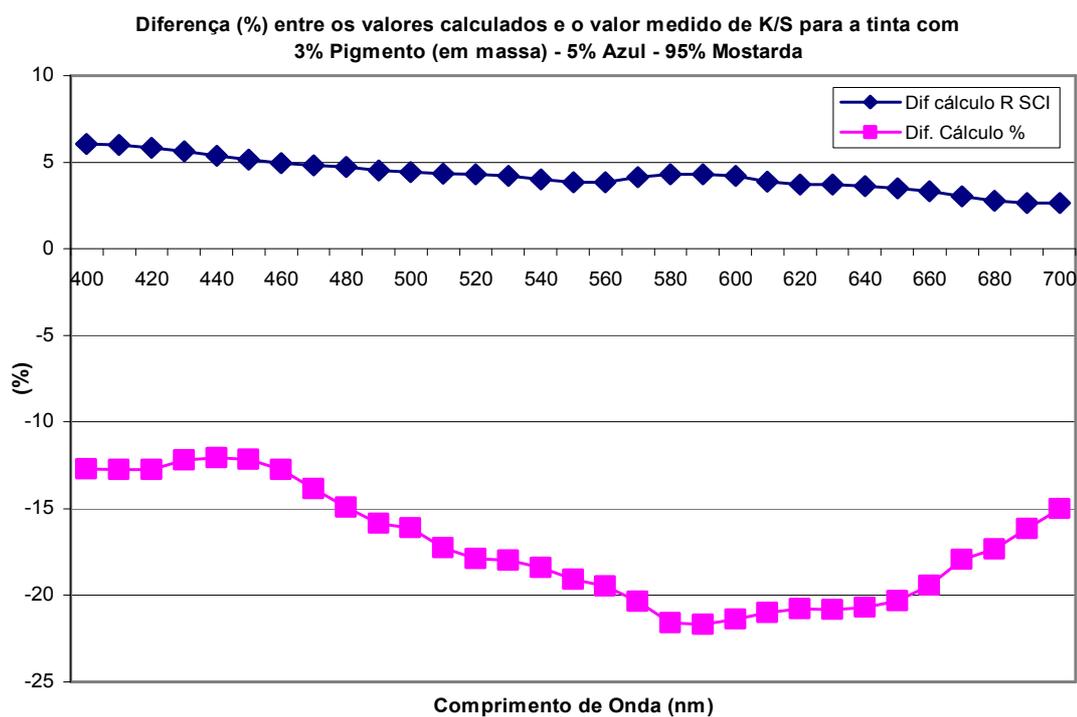
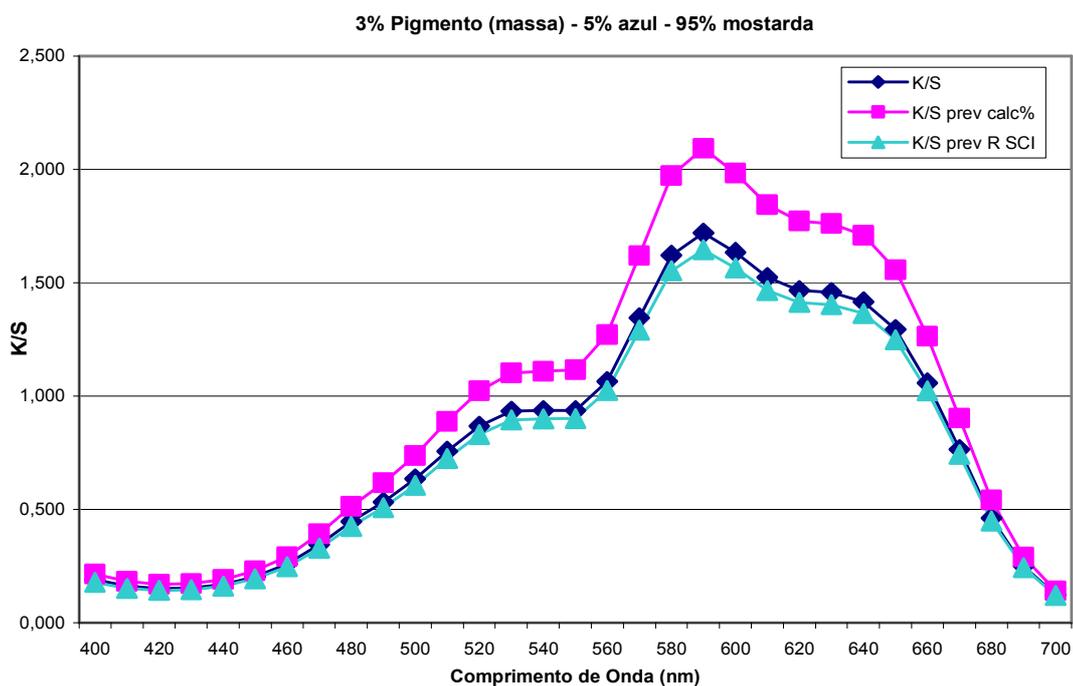


Figura 5.64 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 3% total de pigmentos, nas proporções de 5% de pigmento azul e 95% pigmento mostarda.

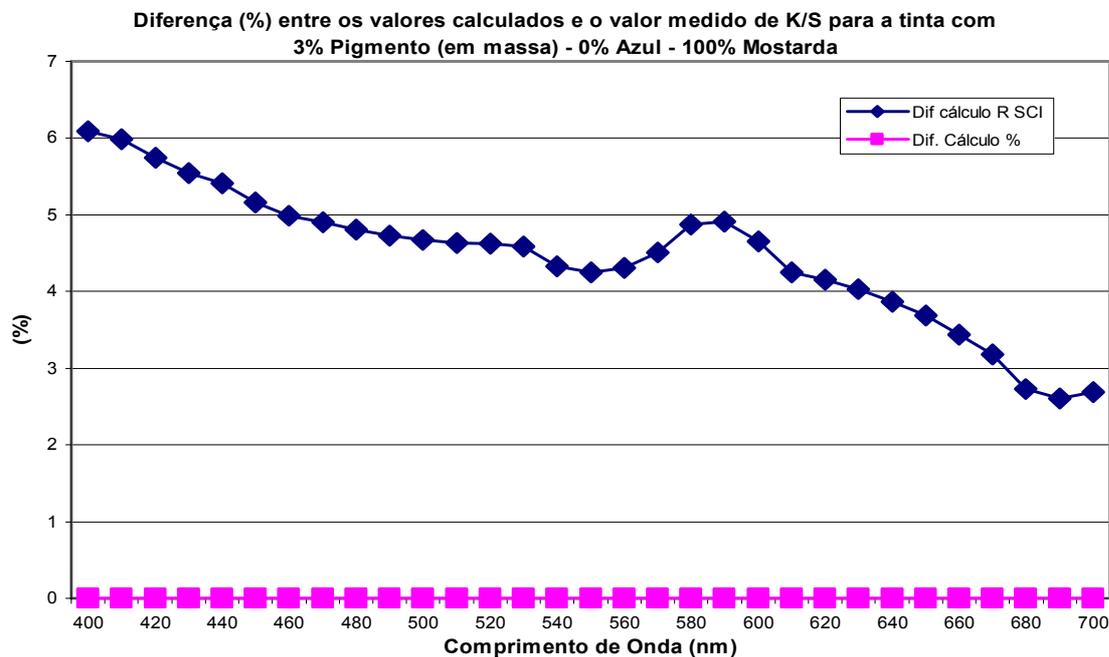
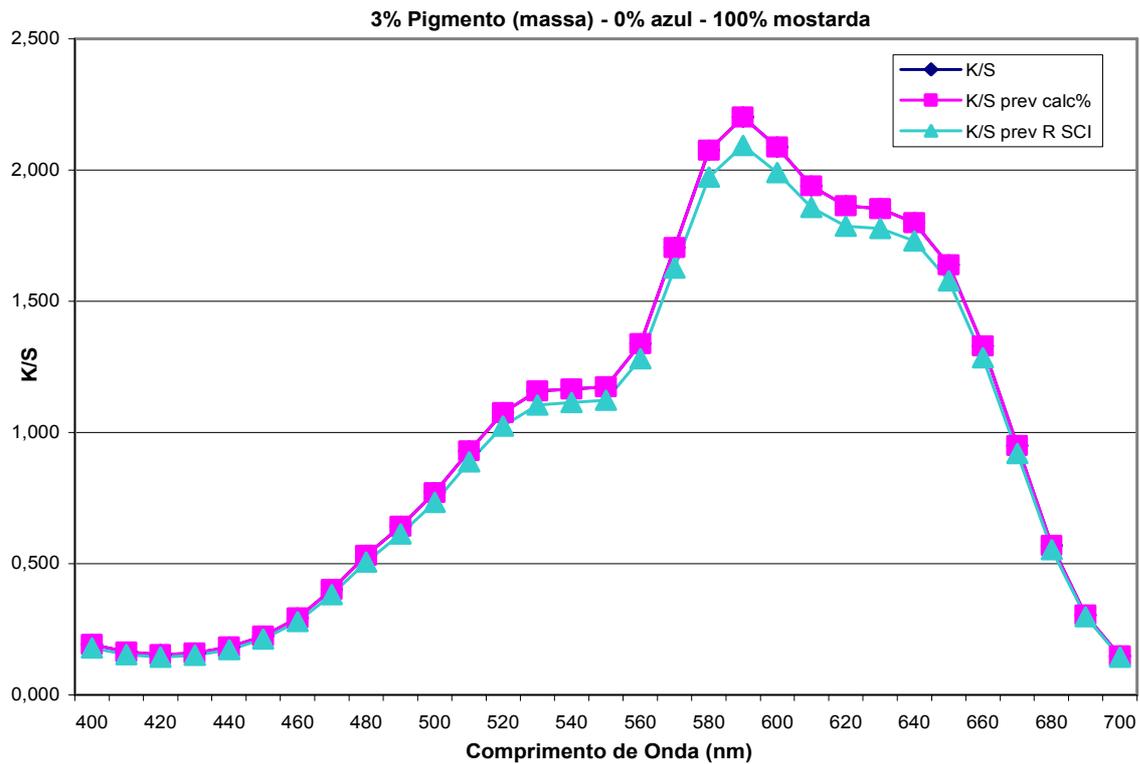


Figura 5.65 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 3% total de pigmentos, nas proporções de 0% de pigmento azul e 100% pigmento mostarda.

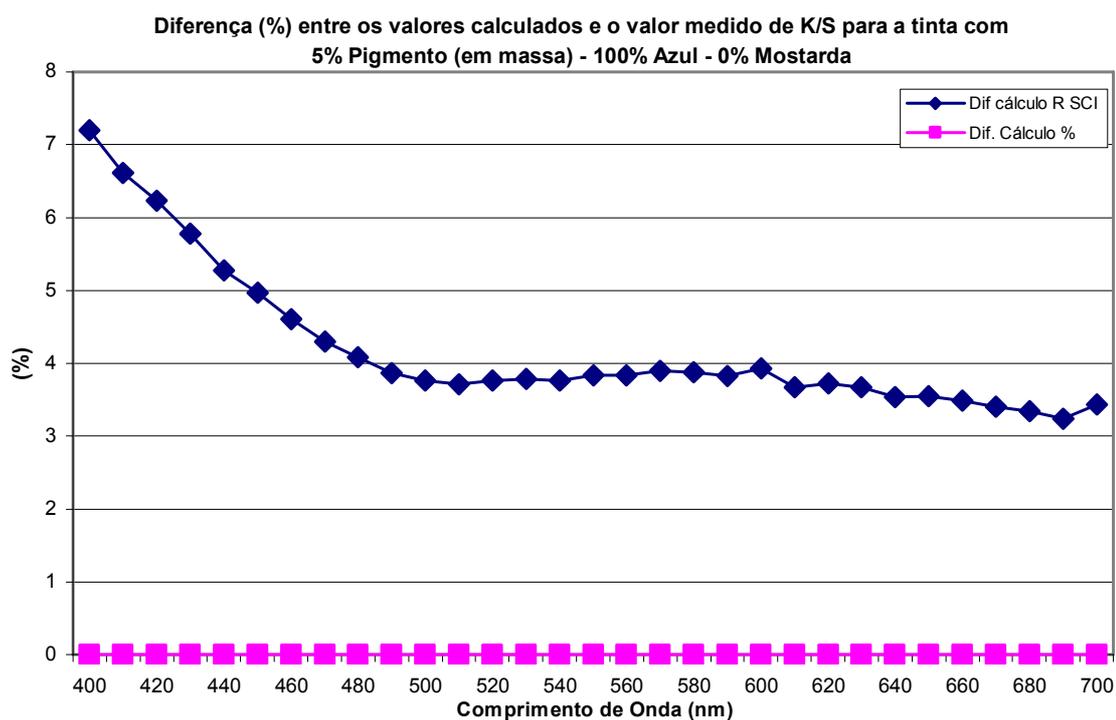
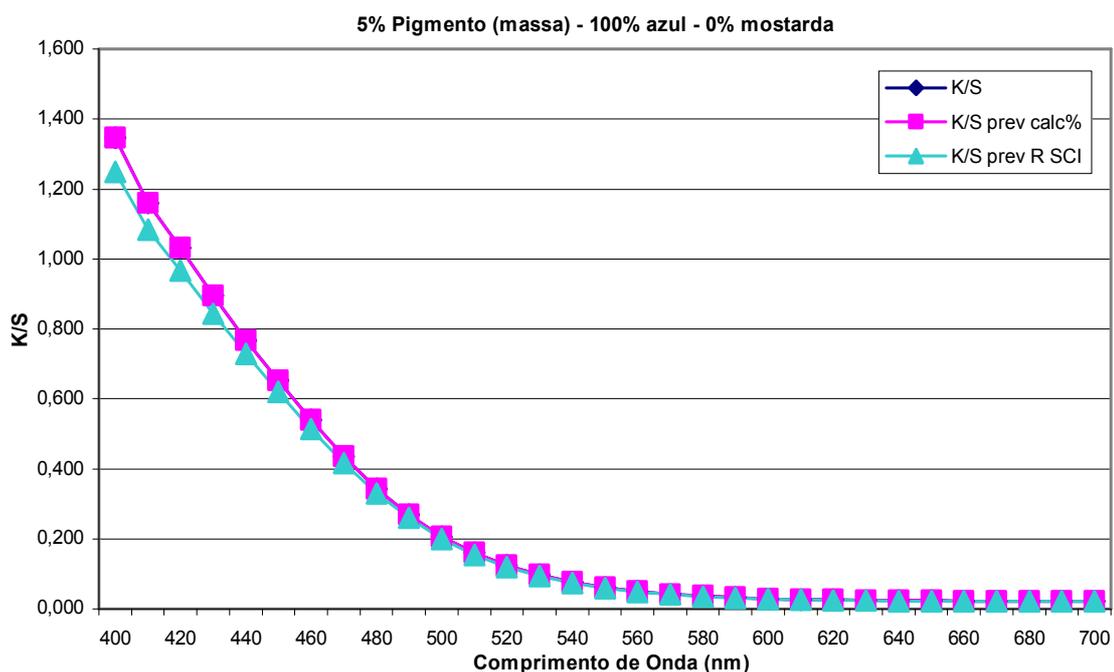


Figura 5.66 Curvas dos **(a)** valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e **(b)** desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 100% de pigmento azul e 0% pigmento mostarda.

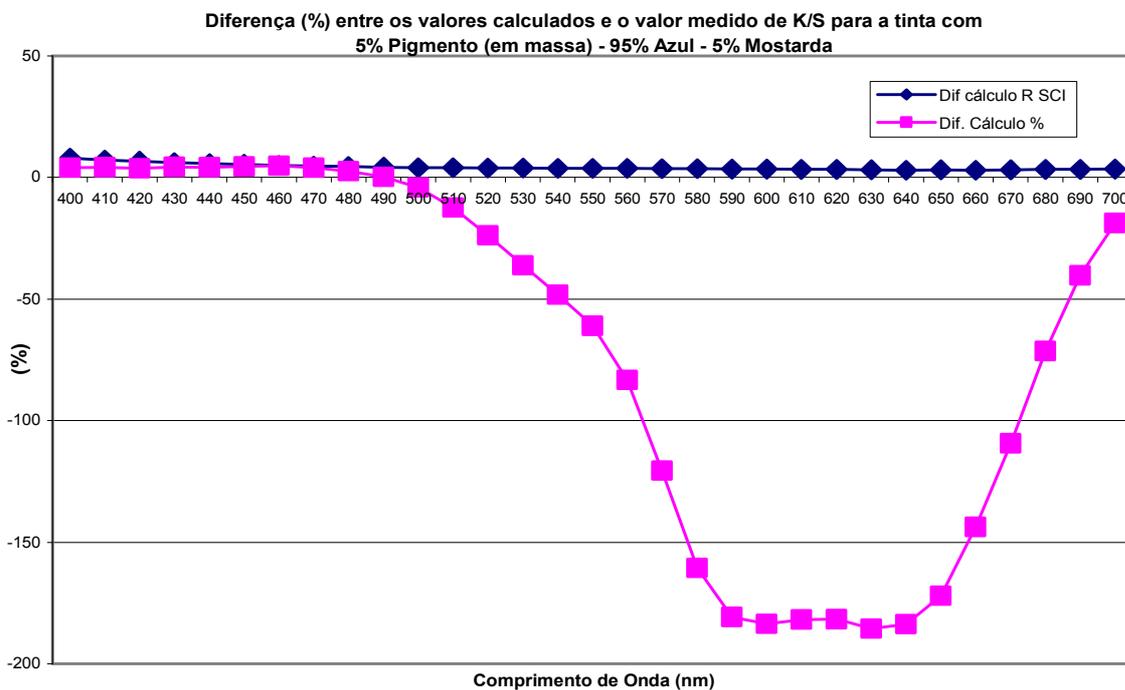
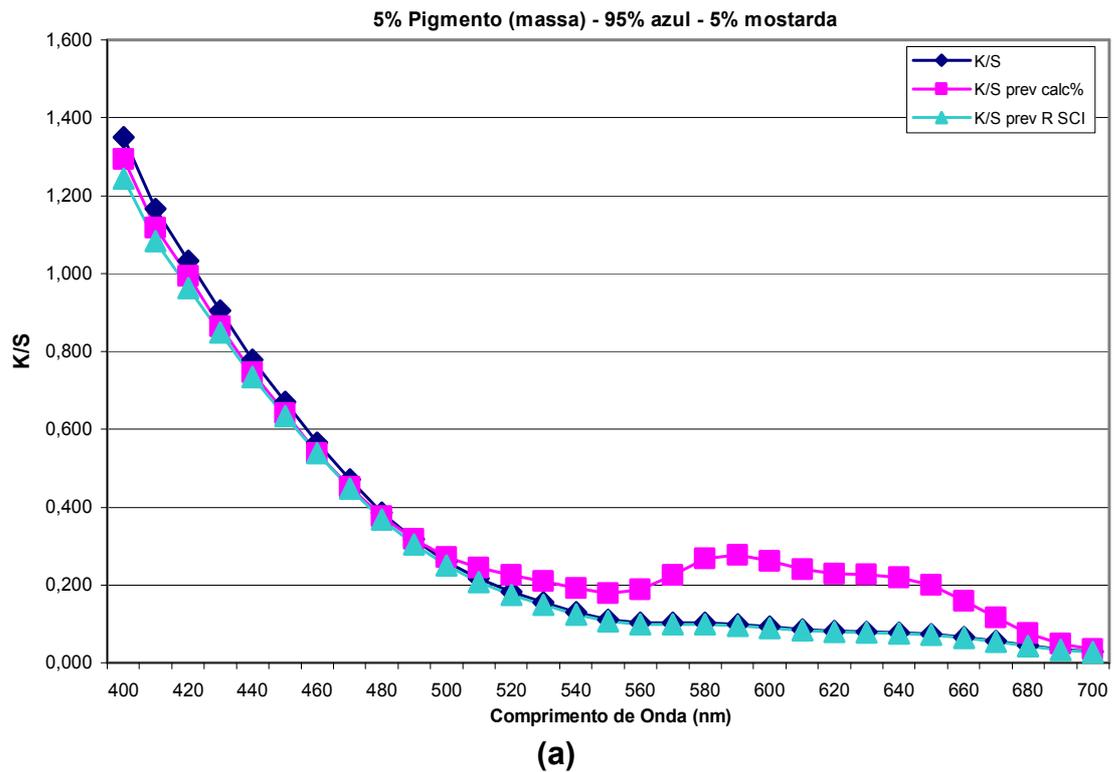


Figura 5.67 Curvas dos **(a)** valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e **(b)** desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 95% de pigmento azul e 5% pigmento mostarda.

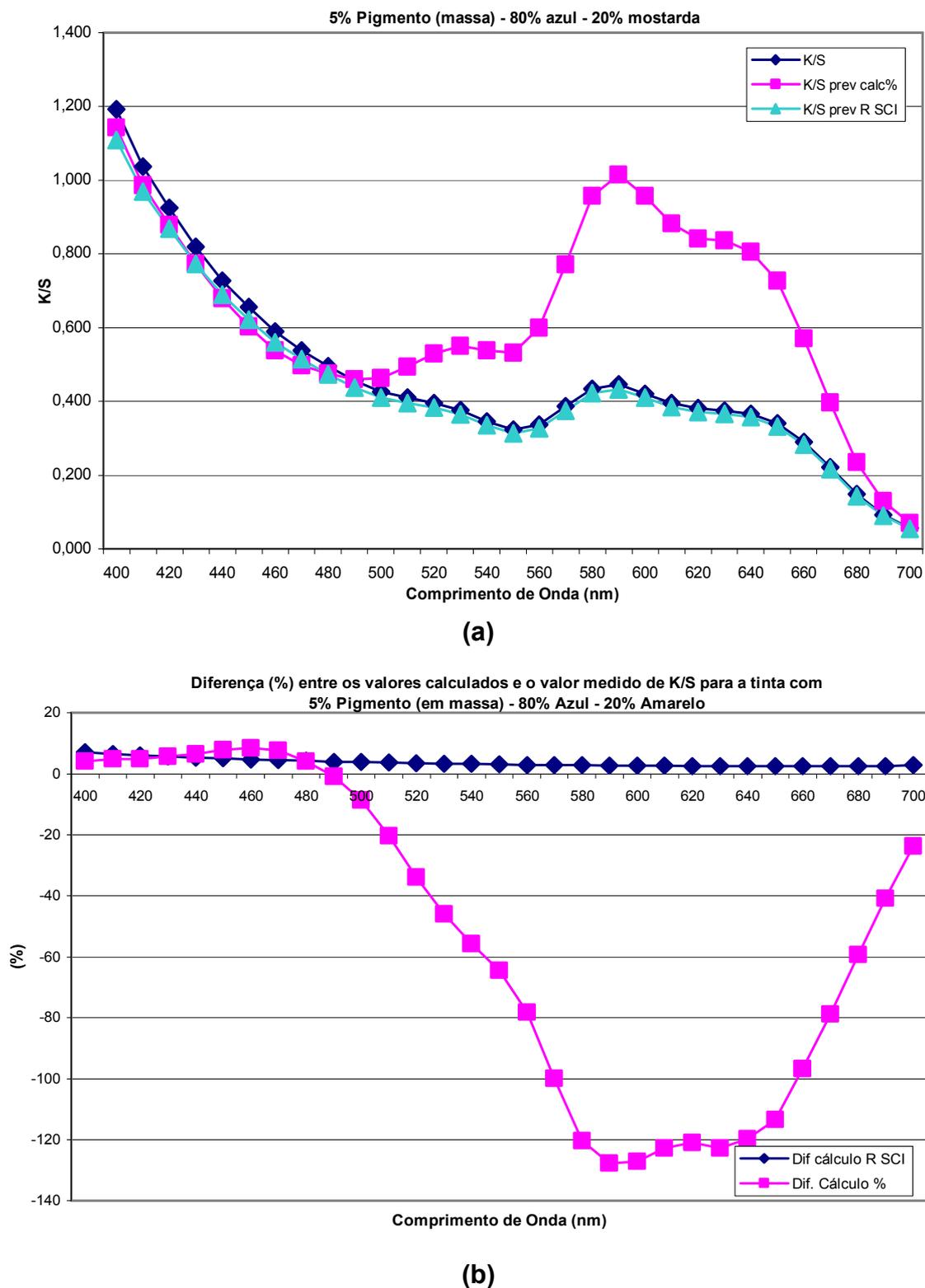
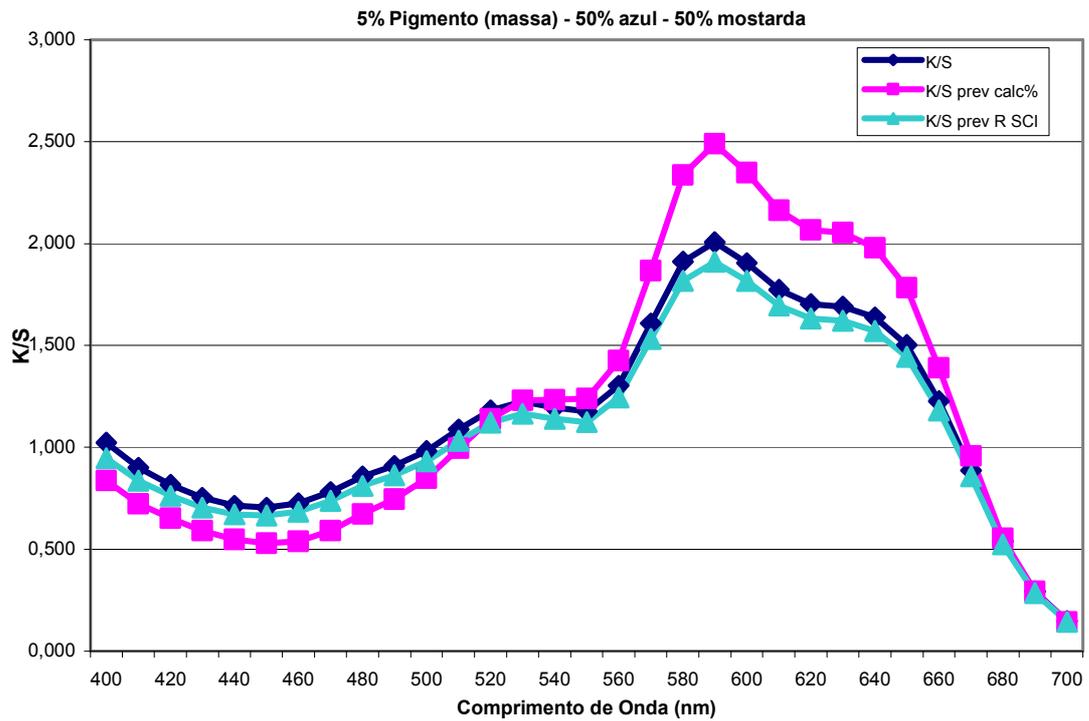
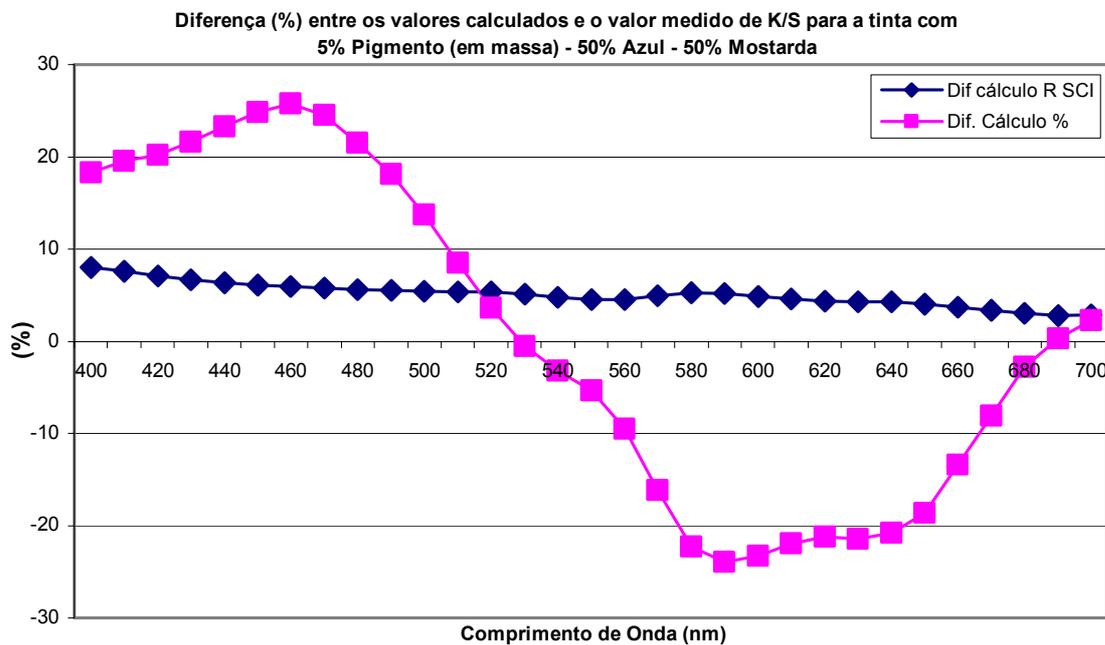


Figura 5.68 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 80% de pigmento azul e 20% pigmento mostarda.



(a)



(b)

Figura 5.69 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 50% de pigmento azul e 50% pigmento mostarda.

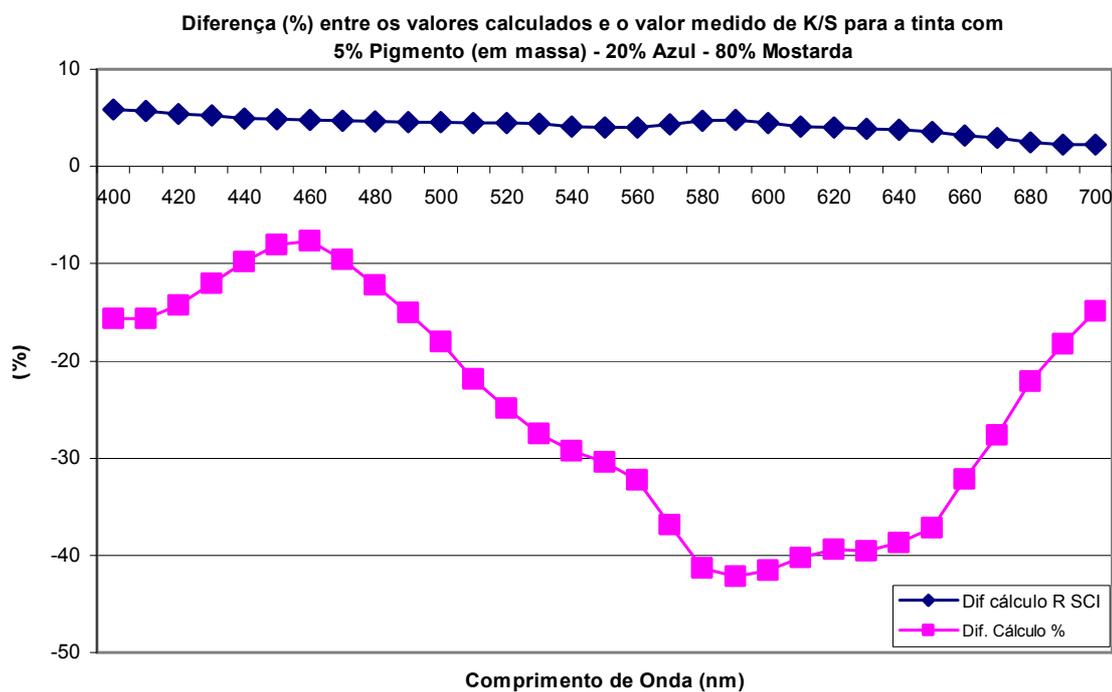
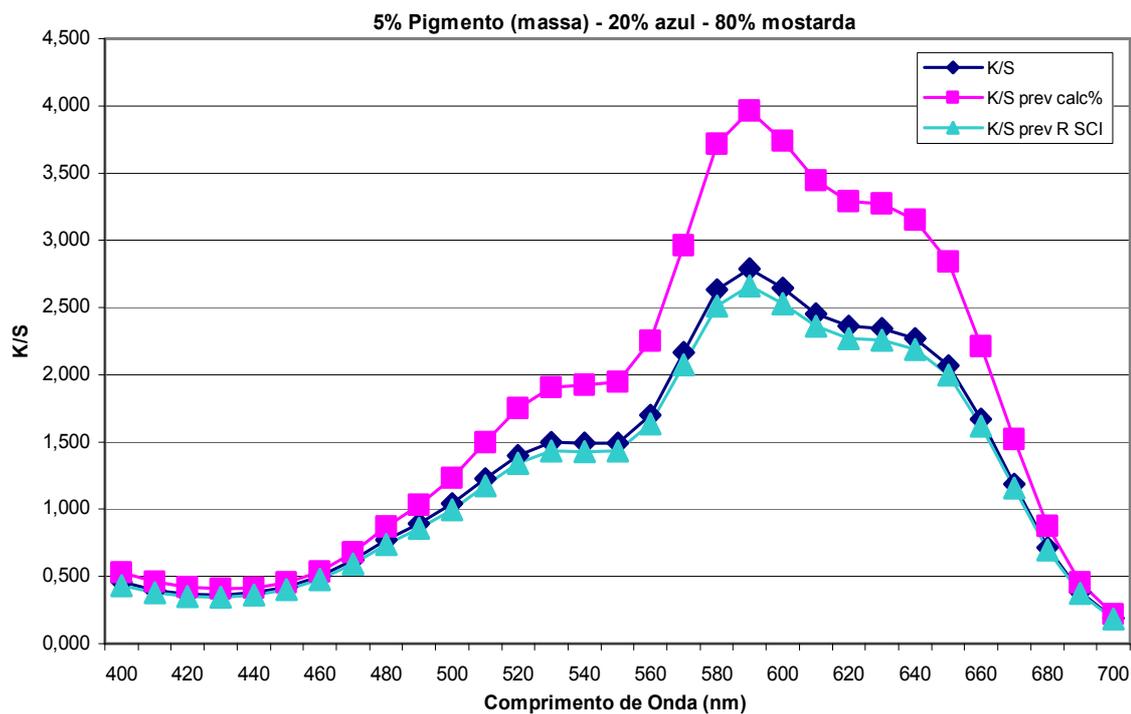


Figura 5.70 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 20% de pigmento azul e 80% pigmento mostarda.

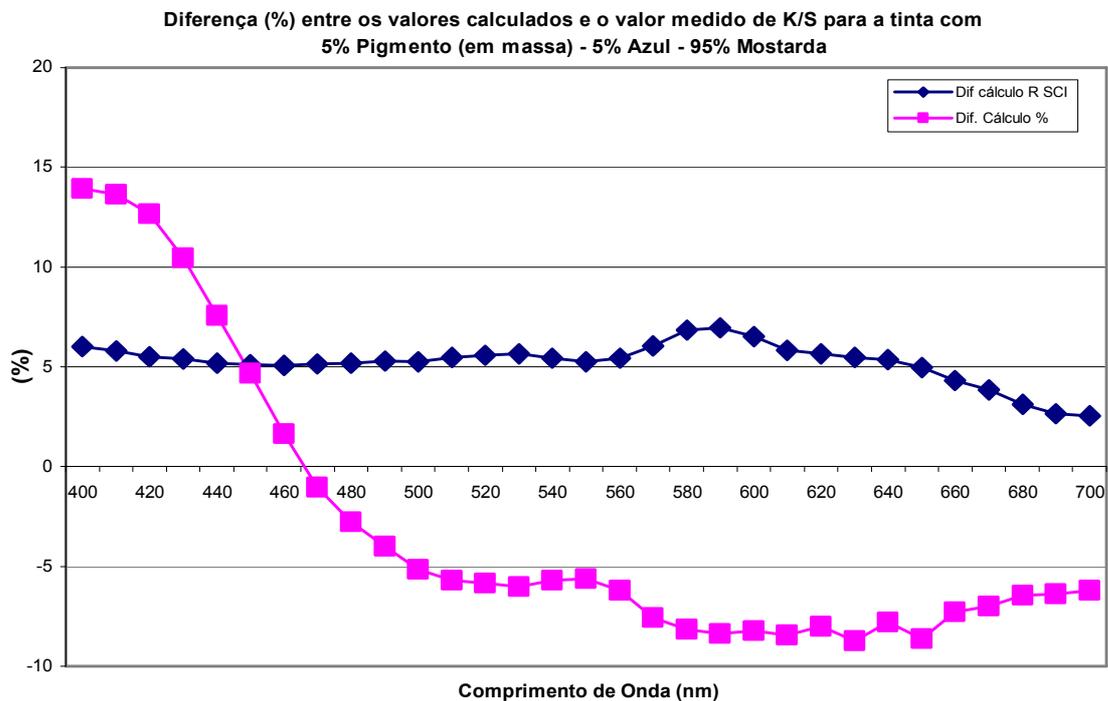
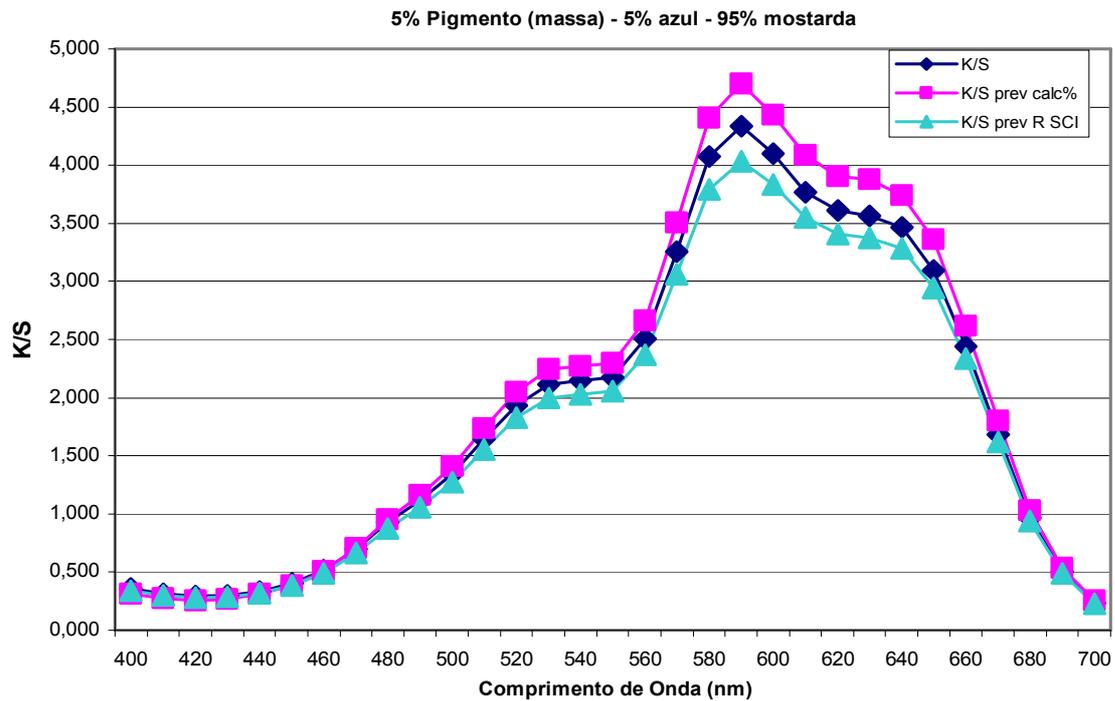
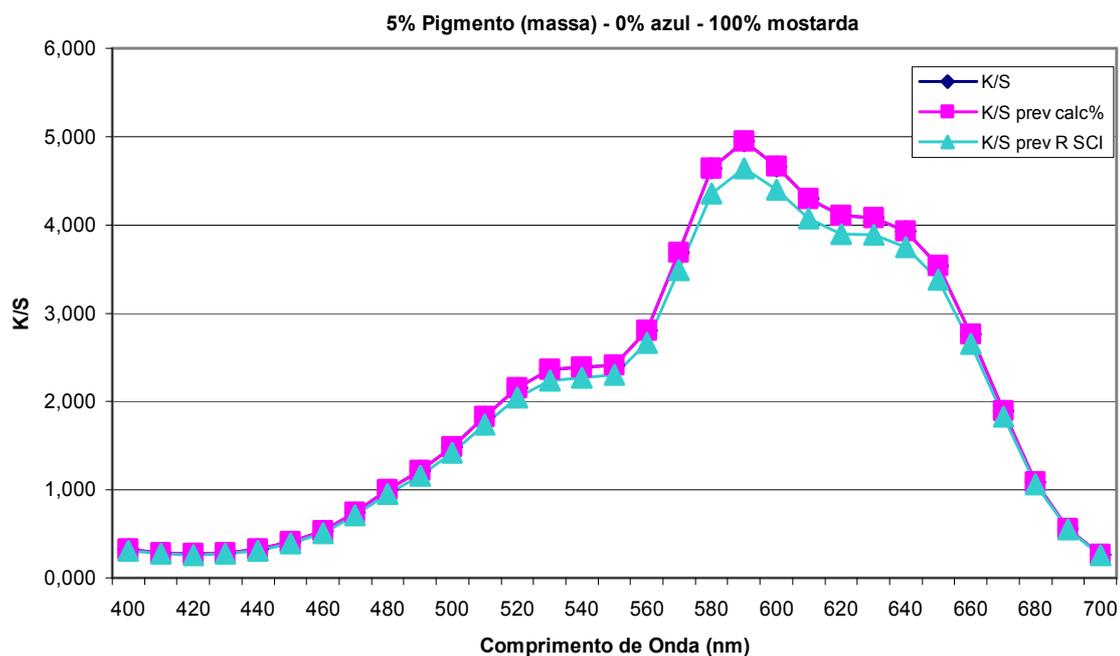
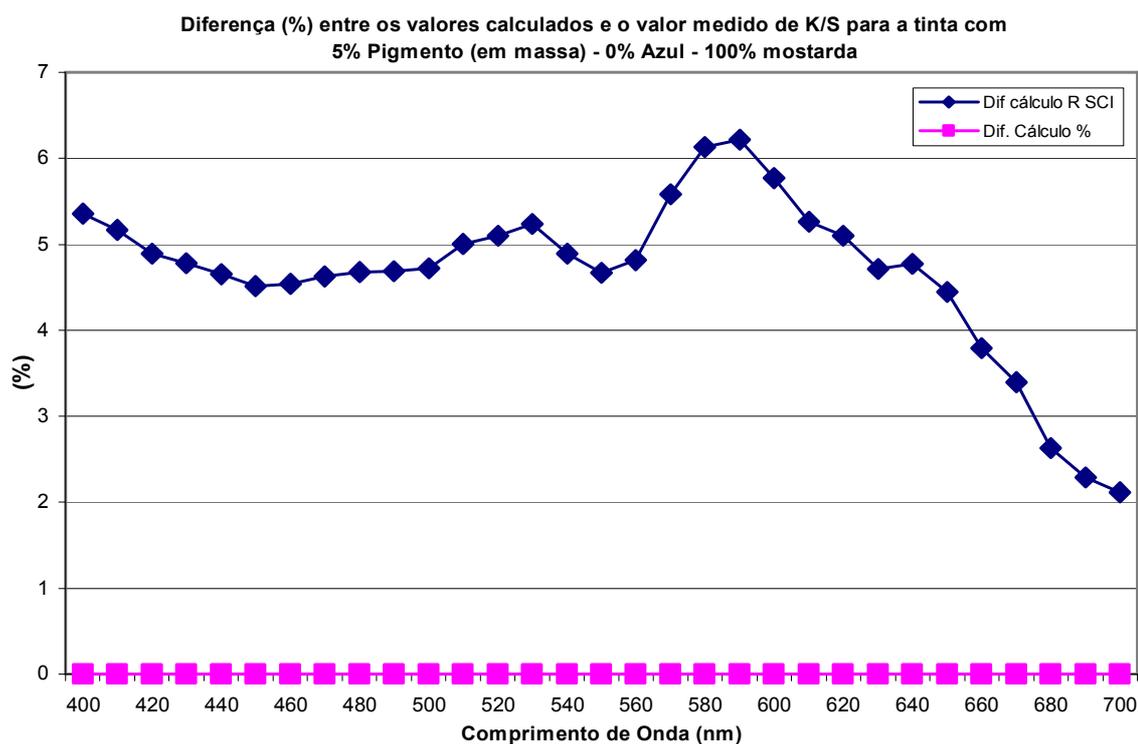


Figura 5.71 Curvas dos **(a)** valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e **(b)** desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 5% de pigmento azul e 95% pigmento mostarda.



(a)



(b)

Figura 5.72 Curvas dos (a) valores medidos (K/S) e calculados (por dois métodos) e (b) desvios para a tinta com 5% total de pigmentos, nas proporções de 0% de pigmento azul e 100% pigmento mostarda.

São apresentadas nas Figuras 5.73 a 5.82 as curvas da variação de K/S (medido e valores calculados) com relação à quantidade de pigmento Mostarda adicionada ao pigmento Azul. Foram selecionados cinco comprimentos de onda (470, 520, 550, 630 e 690nm) e dois teores totais de pigmentos (1 e 5% em massa).

Devido ao fato dos cálculos obtidos por meio da Equação de Kubelka-Munk adaptada por Fresnel (Equação 5.2) apresentarem-se mais próximos aos valores medidos por meio de espectrofotômetro, fez-se o ajuste da curva desses valores estimados com relação à curva medida. Utilizando-se de regressão polinomial, obtiveram-se as equações que corrigem os valores calculados (pela Lei de Fresnel) até se aproximarem dos valores medidos (por meio de espectrofotômetro).

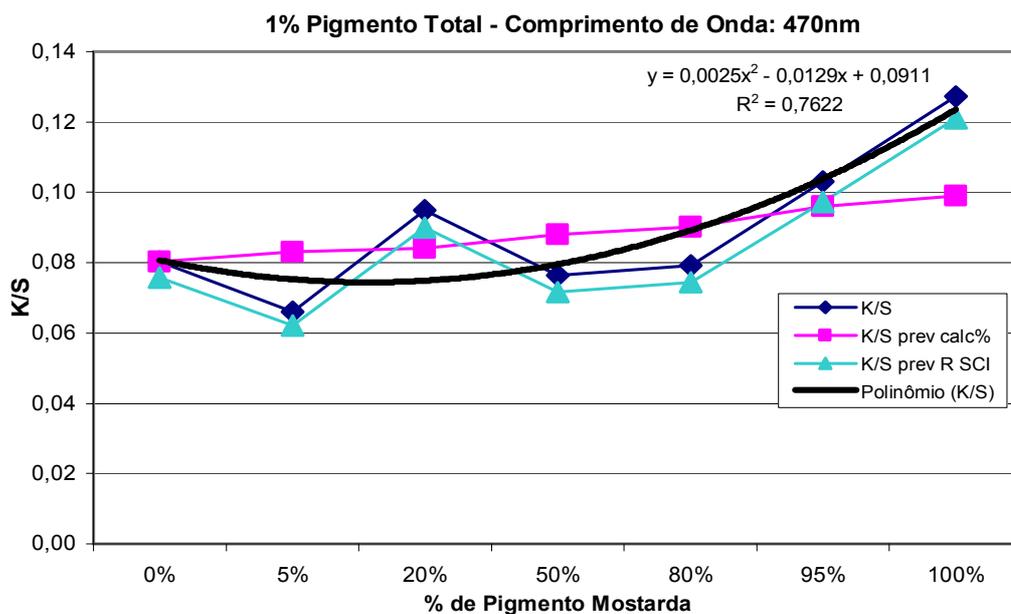


Figura 5.73 Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (1% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 470nm.

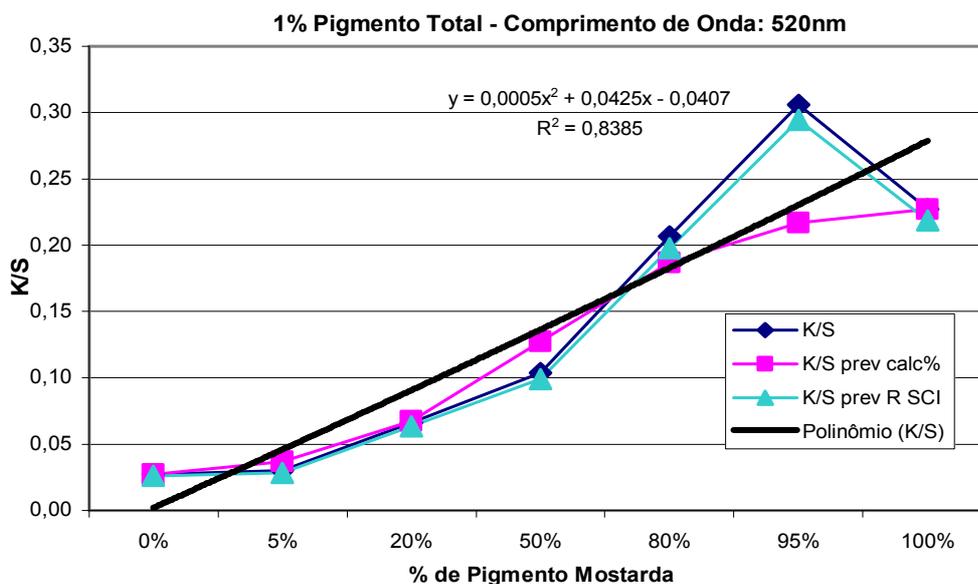


Figura 5.74 Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (1% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 520nm.

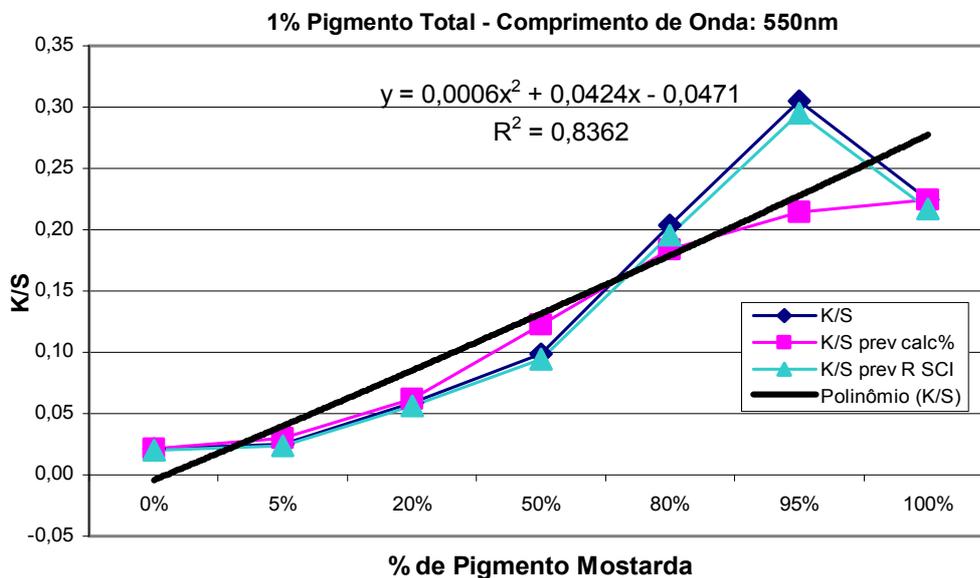


Figura 5.75 Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (1% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 550nm.

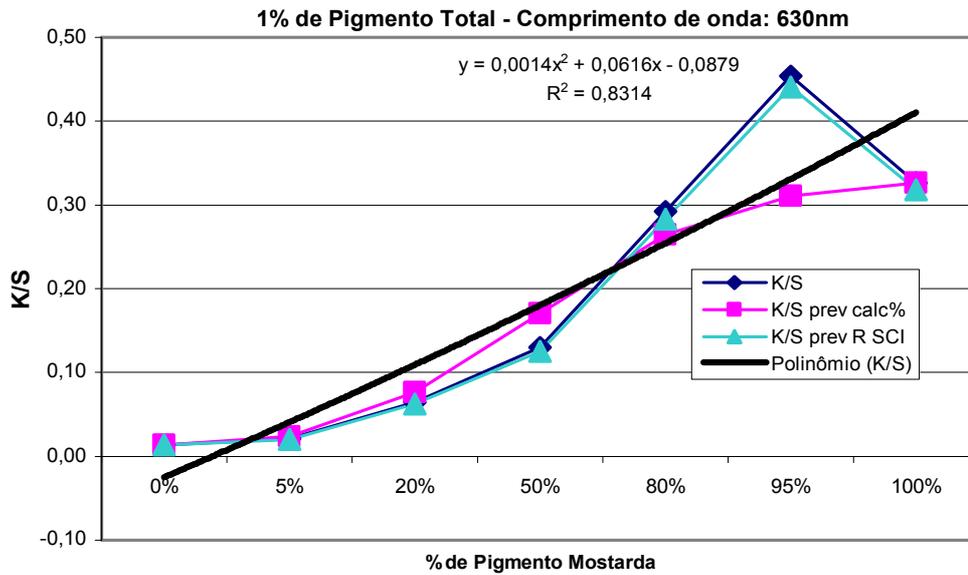


Figura 5.76 Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (1% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 630nm.

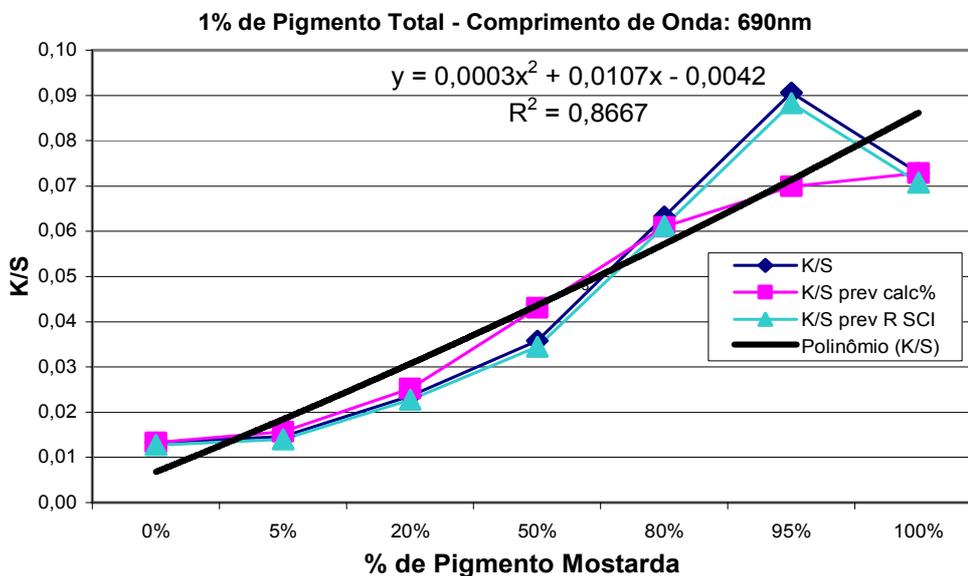


Figura 5.77 Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (1% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 690nm.

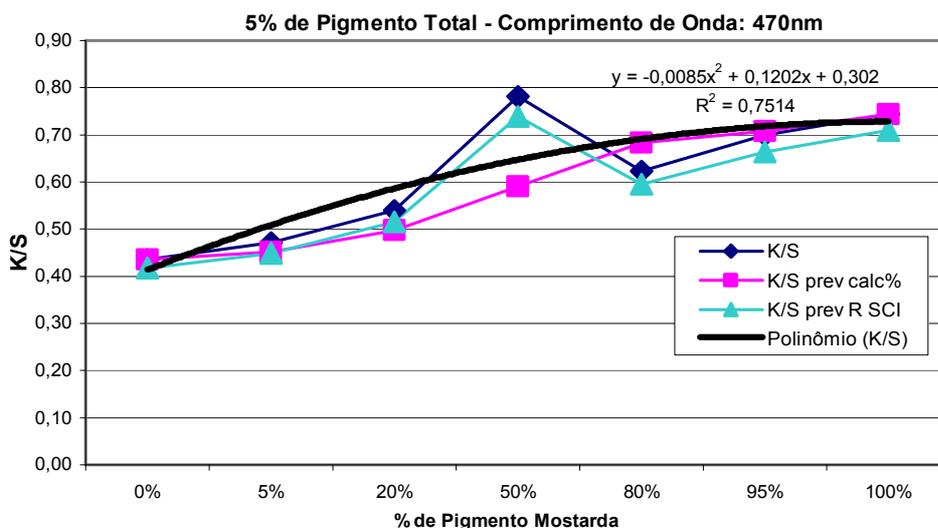


Figura 5.78 Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (5% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 470nm.

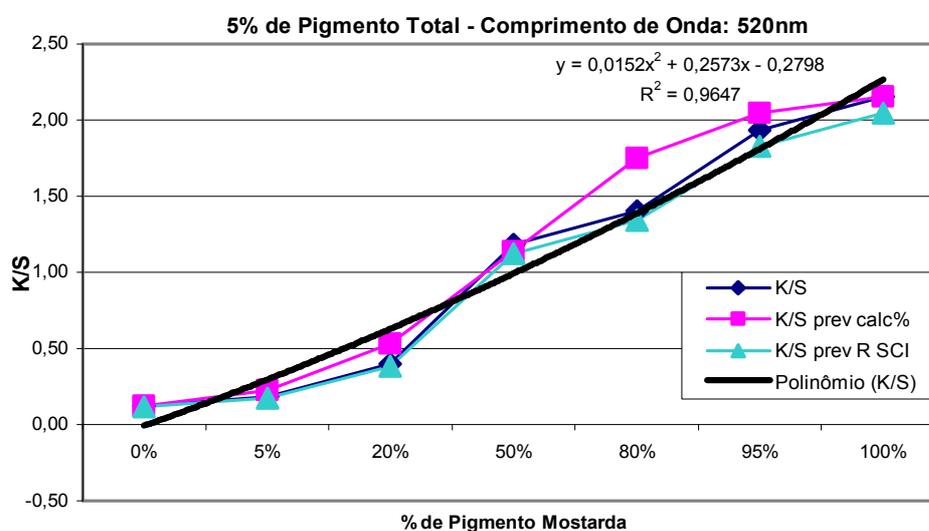


Figura 5.79 Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (5% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 520nm.

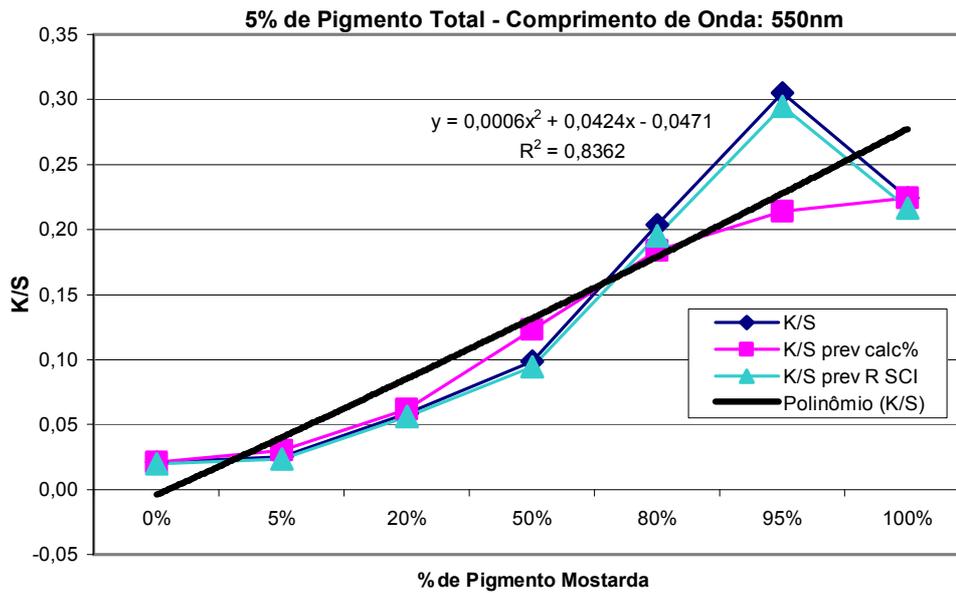


Figura 5.80 Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (5% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 550nm.

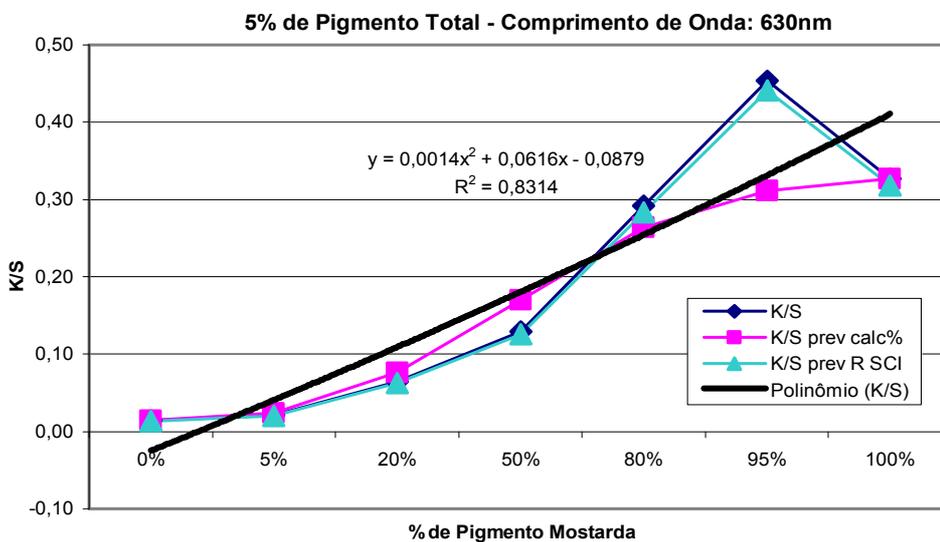


Figura 5.81 Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (5% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 630nm.

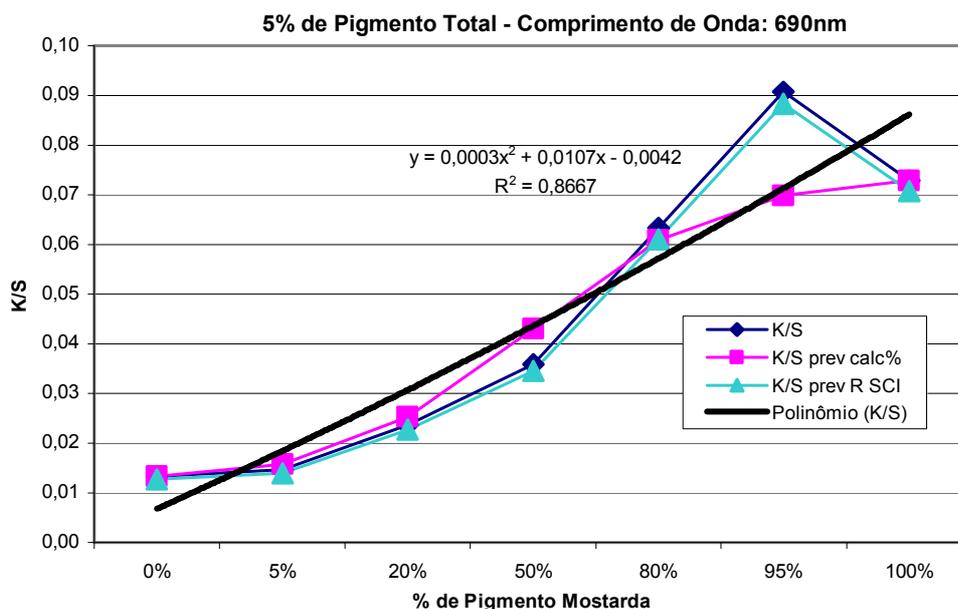


Figura 5.82 Variação dos valores de K/S medido e calculados com o teor de pigmento Mostarda adicionado ao pigmento Azul (em massa) em tintas cerâmicas transparentes (5% de pigmento total) para o Comprimento de Onda de 690nm.

A fim de se obter o maior número de informações para a utilização da Teoria de Kubelka-Munk em vidrados transparentes, foram confeccionadas amostras com as tintas dos pigmentos puros (Azul e Mostarda), nas três quantidades utilizadas (1, 3 e 5%), além de uma tinta saturada (15%) de pigmento Preto e uma tinta somente com o Fluxo (item 4.2-E). Esta etapa visou verificar a influência da cor do fundo sobre as características cromáticas das tintas cerâmicas.

A Figura 5.83 mostra as curvas de refletância em função do comprimento de onda para os fundos Branco e Preto e somente para o Fluxo. As Figuras 5.84 e 5.85 mostram as curvas de refletância obtidas a partir das tintas com pigmentos. Todas as curvas foram obtidas pela medida de refletância realizada por meio de espectrofotômetro.

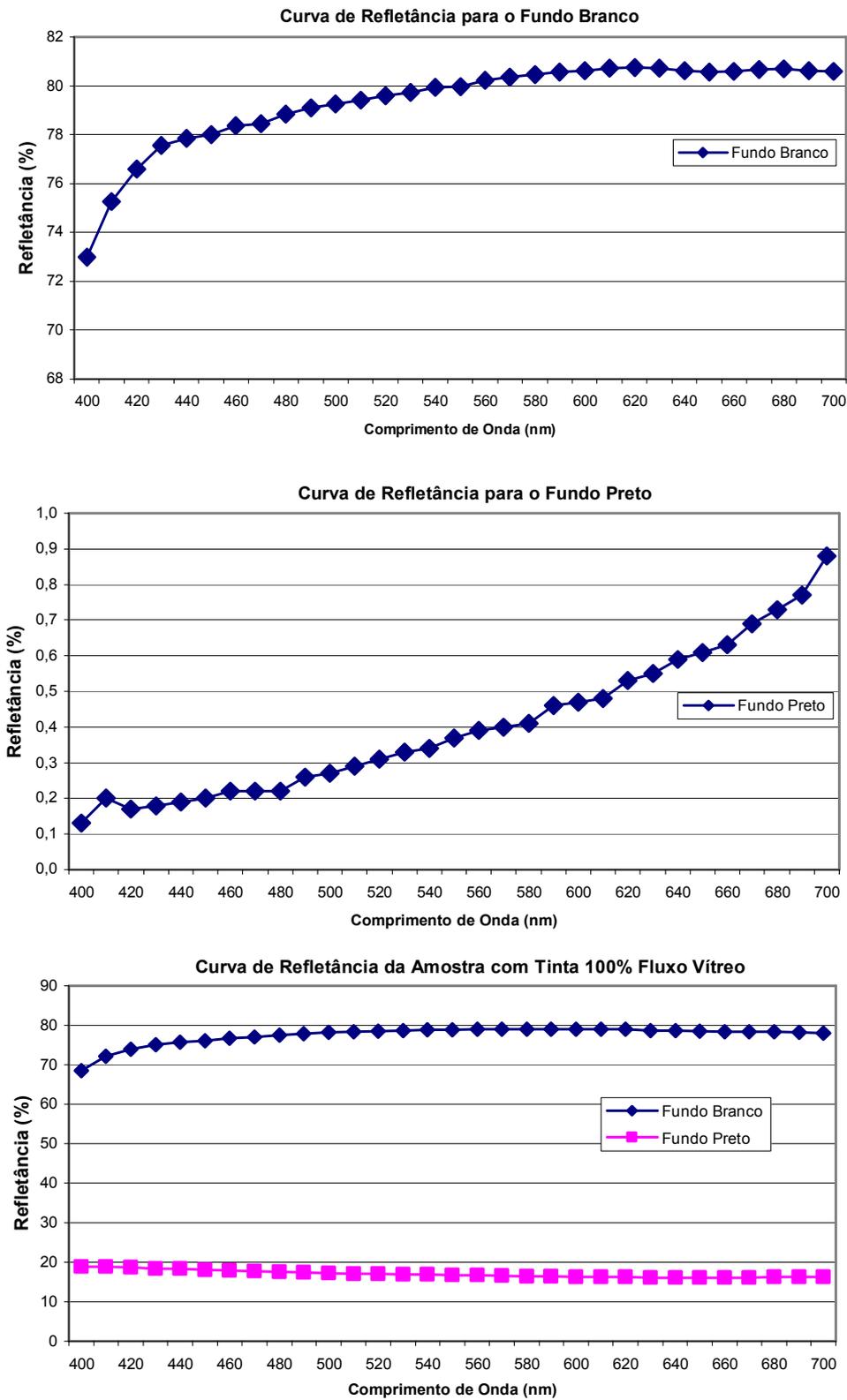


Figura 5.83 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para Fundo Branco (esmalte), Fundo Preto (tinta saturada) e Fluxo Vítreo.

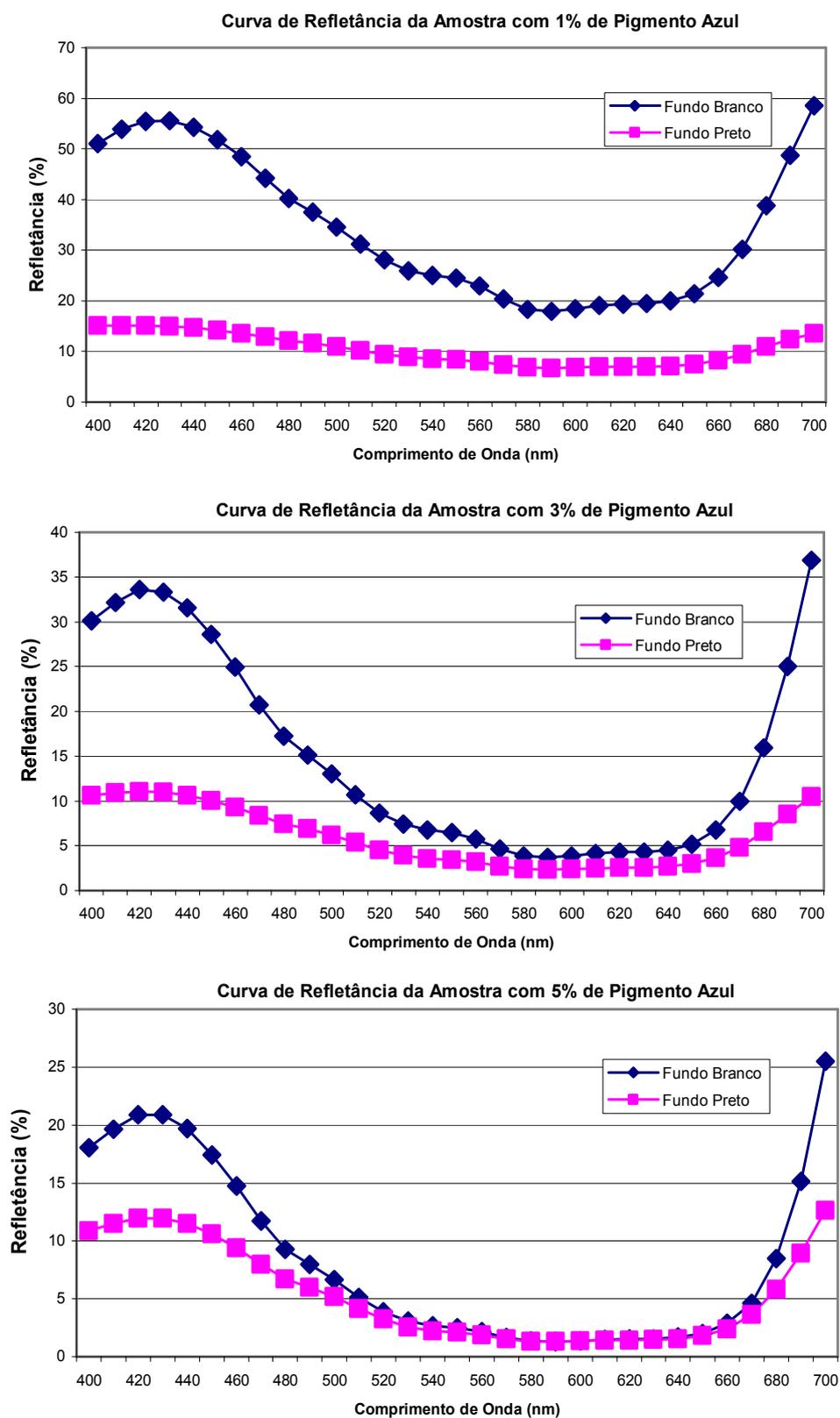


Figura 5.84 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para o pigmento Azul puro (1, 3 e 5%), aplicado sobre fundo branco e fundo preto.

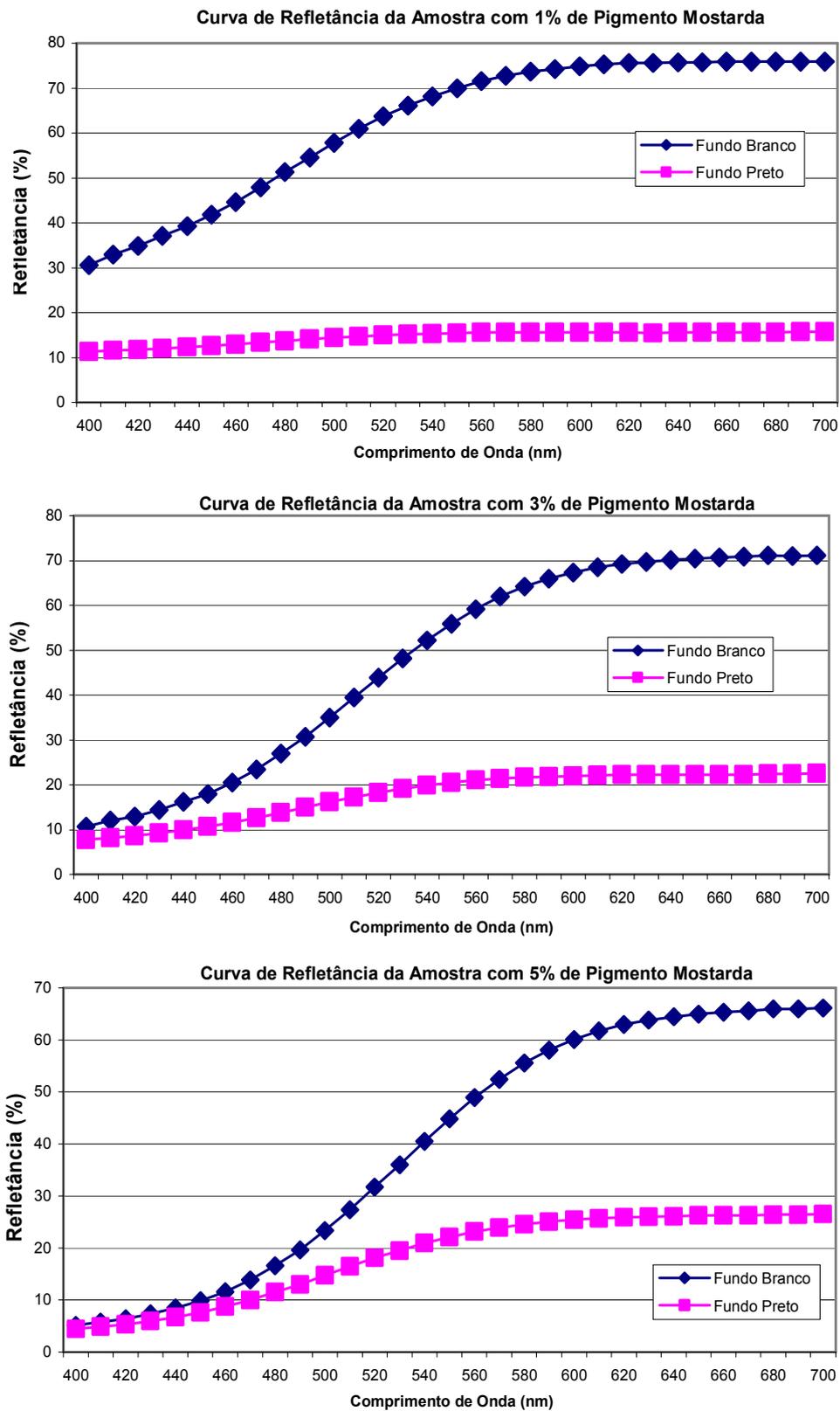


Figura 5.85 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para o pigmento Mostarda puro (1, 3 e 5%), aplicado sobre fundo branco e fundo preto.

5.4 Estudo dos Pigmentos Utilizados em Tinta Industrial

Nesta etapa do projeto, foi selecionada uma tinta produzida industrialmente. Coletou-se uma amostra dessa tinta e a formulação da mesma, para a sua reprodução em laboratório. Cabe ressaltar que, para uma maior confiabilidade dos resultados, foram utilizadas as mesmas matérias-primas empregadas na produção dessa tinta na fábrica. Desta forma, foram utilizados 3 novos pigmentos: (CE 4501 – Amarelo, CE 5229 - Preto e CE 8818 - Caramelo), que foram apresentados na Tabela 4.10. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.14.

Os valores de ΔE foram calculados adotando-se a tinta somente com o fluxo (sem qualquer pigmento) como sendo o padrão (exceto na comparação entre a tinta industrial e a tinta preparada em laboratório).

Por meio do valor de ΔE , verifica-se que a diferença de tonalidade entre a tinta coletada na fábrica e a tinta reproduzida em laboratório (sendo esta última adotada como o padrão) é perceptível a olho nu ($\Delta E > 1$). Esse fato é verificado por meio da imagem fotográfica da amostra (Tabela 5.14) onde foram aplicadas as duas tintas em questão.

Tabela 5.14 Valores de L*, a* e b* para as amostras obtidas pela aplicação das tintas com teores iguais a 0,5%, 1%, 3%, 5% e 7% (em massa) de pigmentos adicionados a uma base transparente, imagens fotográficas das amostras obtidas e resultados da amostra preparada a partir de uma tinta coletada em fábrica e da amostra produzida em laboratório.

Composição	Teor de pigmentos	L*	a*	b*	ΔE (%)		
Fluxo	0%	90,60	-0,66	1,44	-		
0,5P	0,5% de Preto	86,25	-0,22	0,64	4,44		
1P	1,0% de Preto	83,60	-0,01	0,55	2,66		
3P	3,0% de Preto	72,64	0,49	0,04	10,98		
5P	5,0% de Preto	66,12	0,66	-0,34	6,54		
7P	7,0% de Preto	49,96	0,80	-1,04	16,22		
0,5C	0,5% de Caramelo	90,84	0,07	3,54	2,23		
1C	1,0% de Caramelo	89,30	0,66	5,04	4,05		
3C	3,0% de Caramelo	85,90	3,09	10,49	6,86		
5C	5,0% de Caramelo	82,75	5,54	14,72	5,81		
7C	7,0% de Caramelo	80,97	7,01	16,95	3,21		
0,5A	0,5% de Amarelo	90,85	-0,97	2,35	1,59		
1A	1,0% de Amarelo	91,09	-1,38	3,65	2,70		
3A	3,0% de Amarelo	90,81	-2,78	7,72	5,83		
5A	5,0% de Amarelo	90,54	-3,77	11,41	7,52		
7A	7,0% de Amarelo	90,34	-4,71	15,15	9,27		
Formulação (reproduzida em laboratório) baseada em Tinta Industrial	5,33% Amarelo, 2,50% Caramelo; 1,46% Preto	65,58	1,62	14,35	-		
Tinta Industrial		69,35	1,66	16,73	4,46		

Nas Figuras 5.86, 5.87 e 5.88 são apresentadas as curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para os três pigmentos empregados na formulação da tinta industrial.

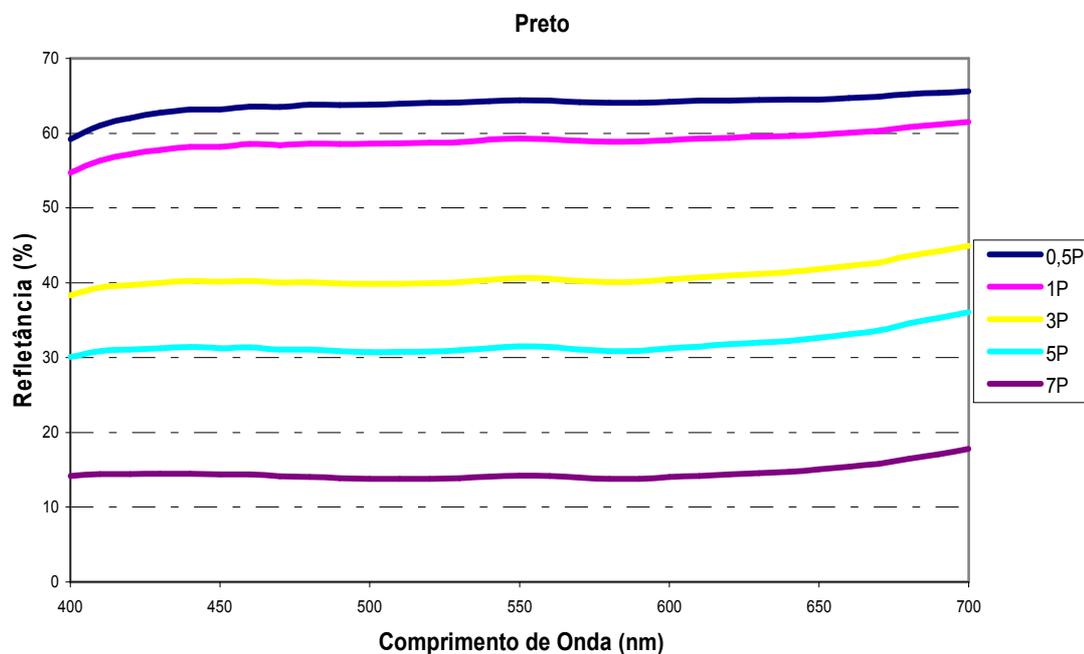


Figura 5.86 Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas em laboratório com o pigmento Preto – CE 5229.

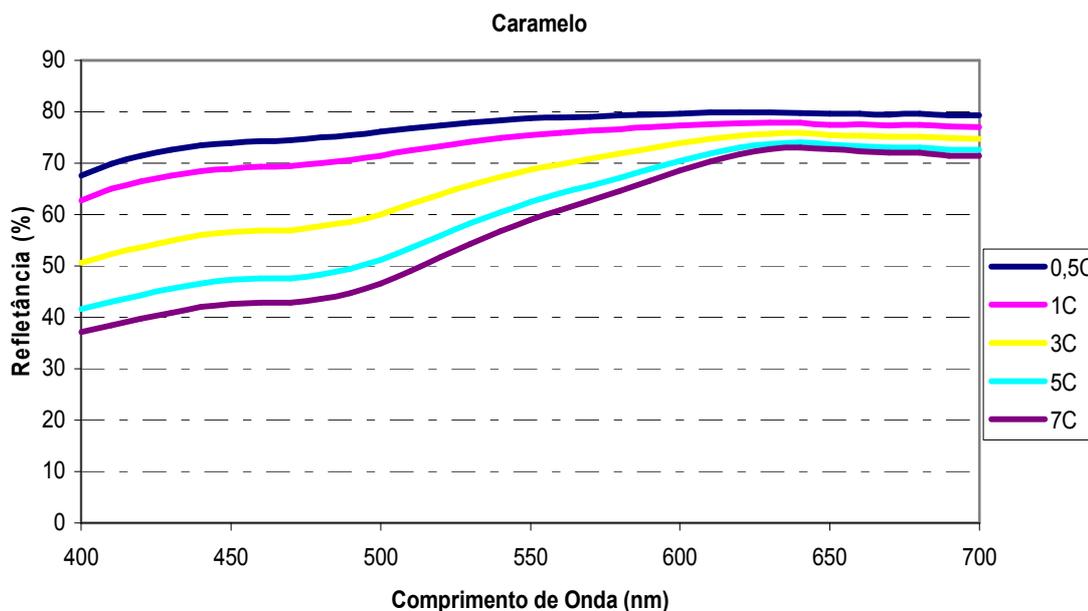


Figura 5.87 Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas em laboratório com o pigmento Caramelo – CE 8818.

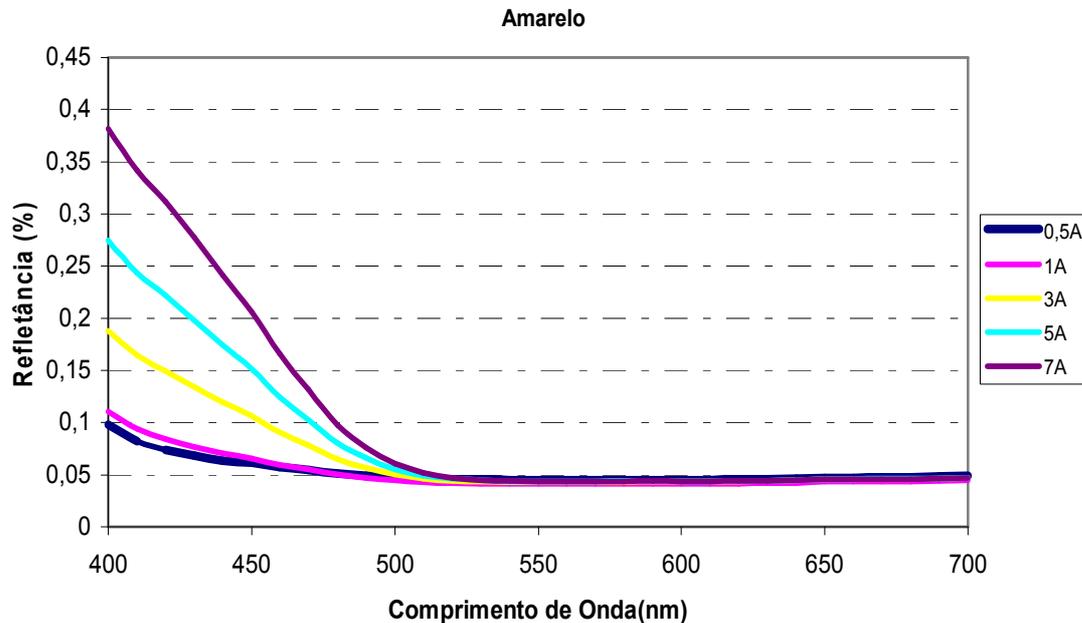


Figura 5.88 Curva Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas em laboratório com o pigmento Amarelo – CE 4501.

Na seqüência, são apresentadas as curvas das coordenadas cromáticas L^* (Figura 5.89), a^* (Figura 5.90) e b^* (Figura 5.91) para os três pigmentos utilizados na preparação da tinta industrial. Foram estudadas tintas utilizando os seguintes teores de cada um dos pigmentos (Amarelo, Preto e Caramelo) isoladamente: 0,5%, 1,0%, 3,0%, 5,0% e 7,0%. Todas as tintas empregadas nesta etapa do projeto foram aplicadas por meio de tela serigráfica, em bases cerâmicas engobadas e esmaltadas.

As curvas apresentadas a seguir mostram as equações obtidas por regressão polinomial. Adotou-se a regressão polinomial devido ao maior número de pontos e à maior proximidade com a curva obtida. As aproximações obtidas, tanto para a coordenada L^* , quanto para a^* e b^* , foram satisfatórias, uma vez que o valor de R^2 , em todos os casos, ficou próximo do valor máximo, ou seja, 1. Desta forma, as equações obtidas são ferramentas confiáveis na previsão da variação das coordenadas cromáticas citadas em função da porcentagem de pigmento adicionada à tinta cerâmica.

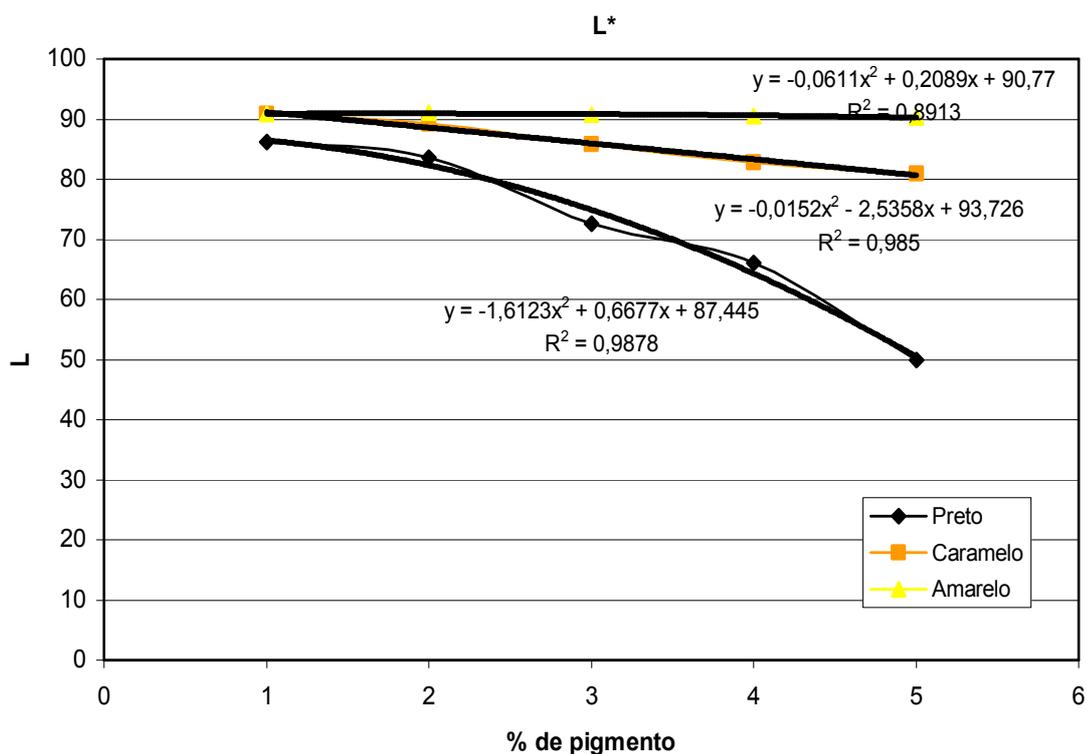


Figura 5.89 Coordenada cromática L^* versus porcentagem de pigmento adicionada à tinta transparente.

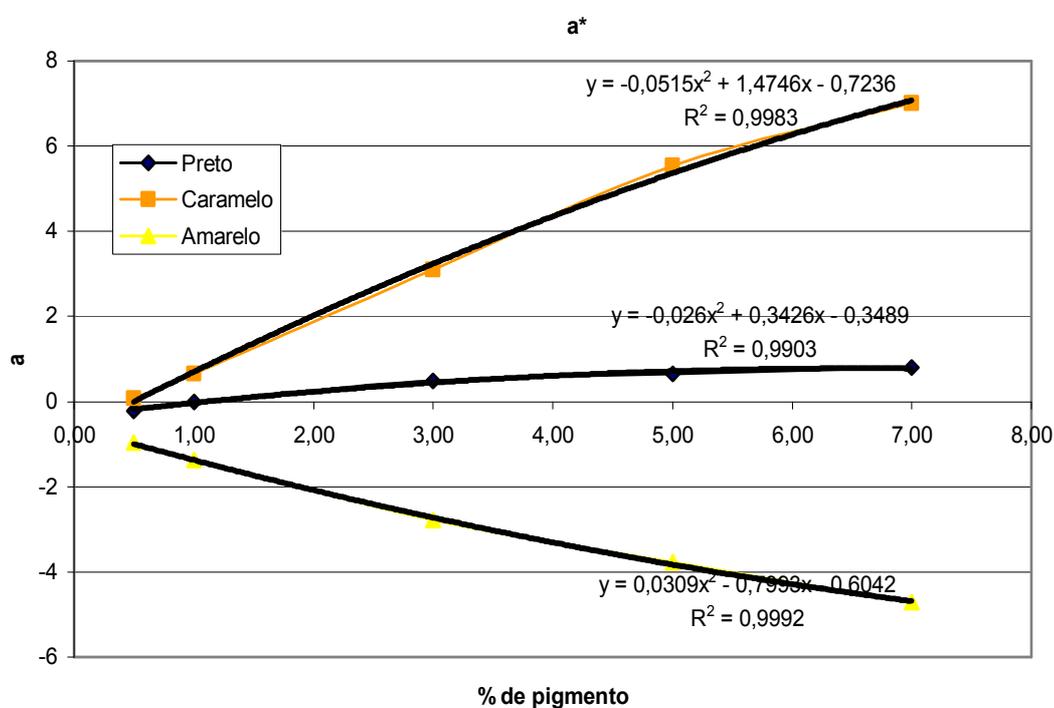


Figura 5.90 Coordenada cromática a^* versus porcentagem de pigmento adicionada à tinta transparente.

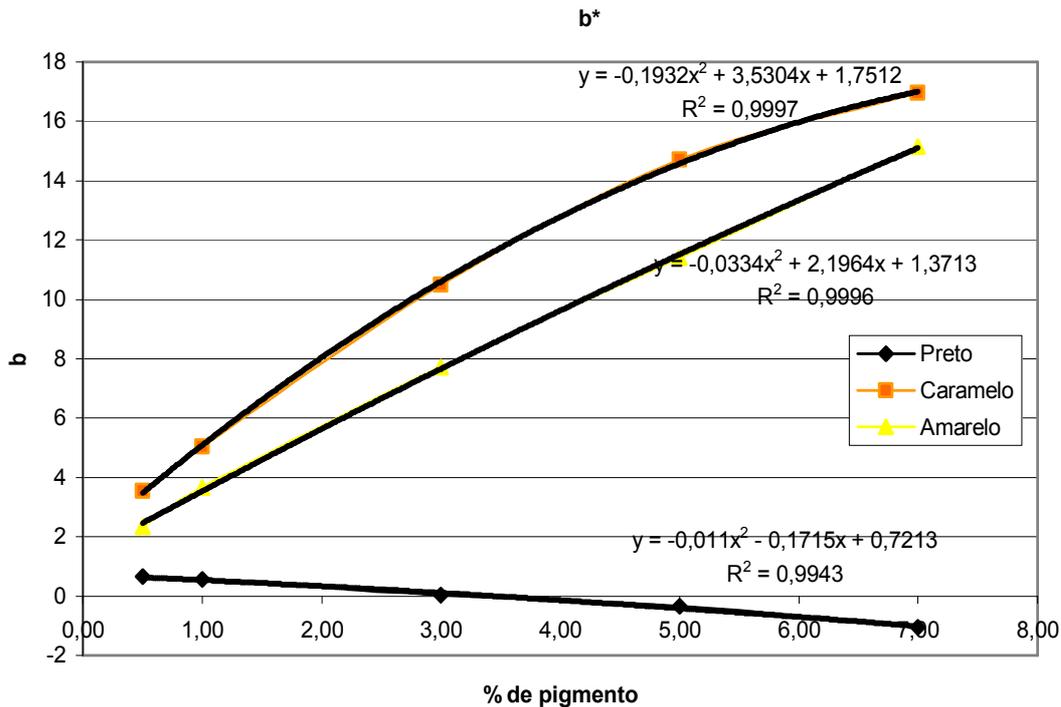


Figura 5.91 Coordenada cromática b^* versus porcentagem de pigmento adicionada à tinta transparente.

Nas Figuras 5.92, 5.93 e 5.94 são apresentadas comparações entre uma tinta industrial coletada em uma fábrica de revestimentos cerâmicos, 2 tintas também coletadas na fábrica, que servem como padrão, e uma quarta tinta, baseada na formulação industrial, preparada em laboratório a partir da mistura (em porcentagem mássica) dos três pigmentos apresentados anteriormente. As curvas K/S em função do Comprimento de Onda (Figura 5.92), as coordenadas cromáticas (Figura 5.93) e as curvas de refletância (Figura 5.94) mostram que existe uma diferença de tonalidade entre as tintas. Tal diferença pode ter ocorrido devido aos ajustes necessários para se colocar a tinta industrial na linha de decoração. Tais ajustes possivelmente também foram realizados nos padrões adotados pela empresa, e que não foram necessários à tinta preparada em laboratório.

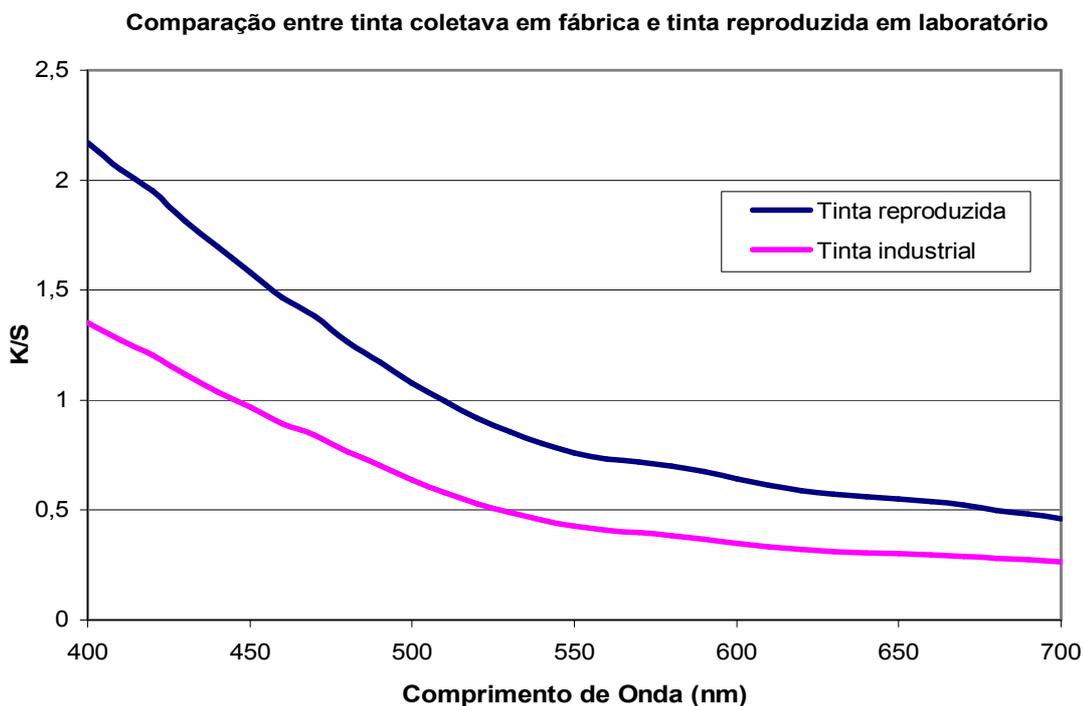


Figura 5.92 Comparação entre as curvas K/S de uma tinta produzida em escala industrial e tinta reproduzida em laboratório, a partir da mesma formulação.

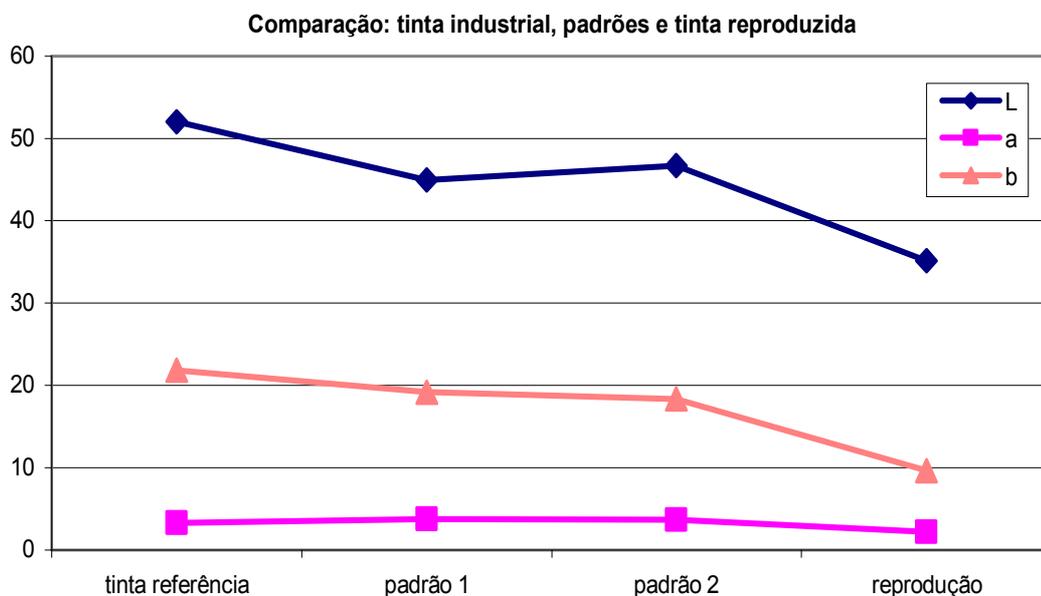


Figura 5.93 Comparação entre as coordenadas cromáticas de tintas produzidas em escala industrial (referência e padrões) e tinta obtida em laboratório, a partir da mesma formulação.

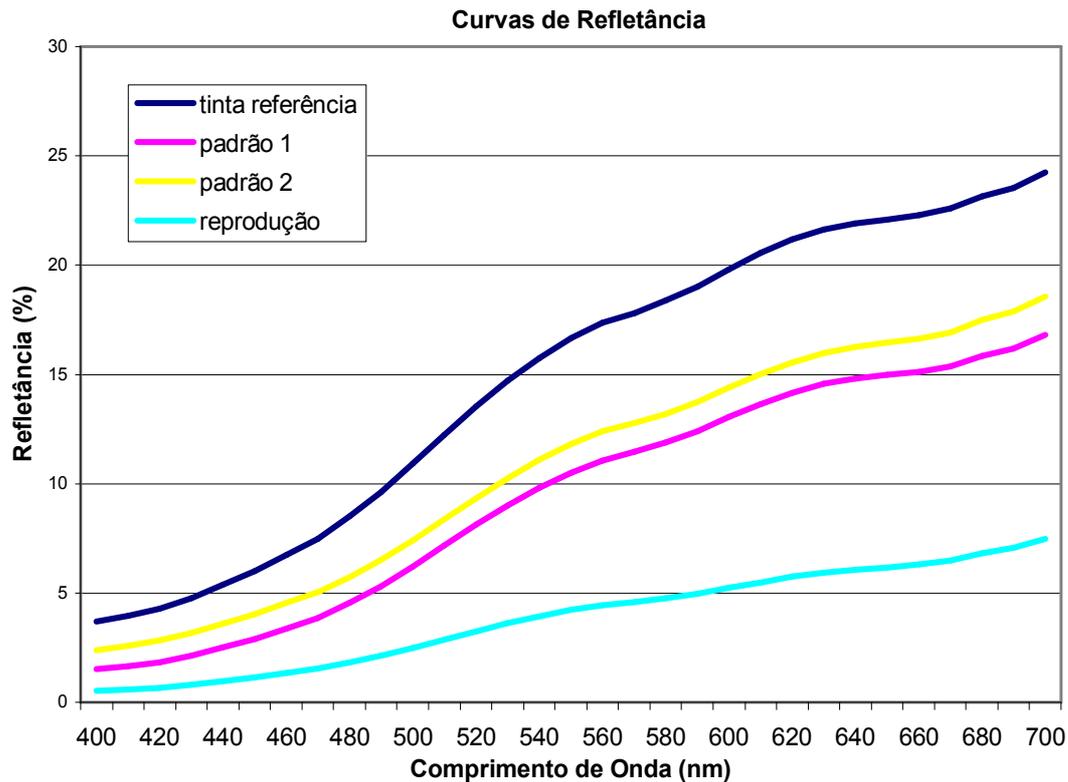


Figura 5.94 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas produzidas em escala industrial (referência e padrões) e tinta obtida em laboratório, a partir da mesma formulação.

Por meio dos resultados apresentados nas Figuras 5.92 a 5.94, comprova-se a diferença de tonalidade das tintas coletadas e da tinta reproduzida em laboratório. Tais diferenças, como citado anteriormente, podem ser resultantes de acertos na linha de produção industrial e que não foram reportados para a ficha técnica da tinta cerâmica.

5.5 Estudo da Variação de Tonalidade entre Amostra Cerâmica, Imagem Digitalizada e Imagem Impressa

Para o estudo da variação de tonalidade em diferentes revestimentos cerâmicos monocromáticos de cores vivas, foram também coletadas amostras para a análise em diferentes sistemas de cores (RGB – monitor, CMYK – impressão e CIE-L*a*b*), que foram digitalizadas e impressas em diferentes tipos de papel. As amostras digitalizadas são apresentadas na Figura 5.95.



Figura 5.95 Imagem obtida por meio de scanner de amostras cerâmicas monocromáticas.

Na Tabela 5.15 são apresentados os valores das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* , determinadas pelo *Software Adobe Photoshop* a partir das imagens digitalizadas das amostras cerâmicas apresentadas na Figura 5.95.

Tabela 5.15 Coordenadas cromáticas, determinadas por meio de *software* a partir da imagem digitalizada, das amostras cerâmicas.

Amostra digitalizada		
L	a	b
Preta		
7	8	63
Azul		
55	-39	-39
Vermelha		
63	89	70
Amarela		
93	-9	100
Marinho		
13	4	-27
Lilás		
60	26	0
Verde		
63	-55	63
Laranja		
69	71	61

As curvas de refletância, obtidas por meio de espectrofotômetro, são mostradas nas Figuras 5.96 a 5.103. Em cada figura são detalhadas as curvas de refletância em função do Comprimento de Onda da amostra cerâmica e da sua respectiva imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel do tipo A4 branco (75g/m²), denominado sulfite.

Para a amostra Preta (Figura 5.96), a curva obtida por meio da medida da impressão em papel sulfite apresentou-se muito diferente das demais, com maior valor de refletância. As amostras de cor Vermelha e Laranja apresentaram valores de porcentagem de refletância em função do Comprimento de Onda muito próximos.

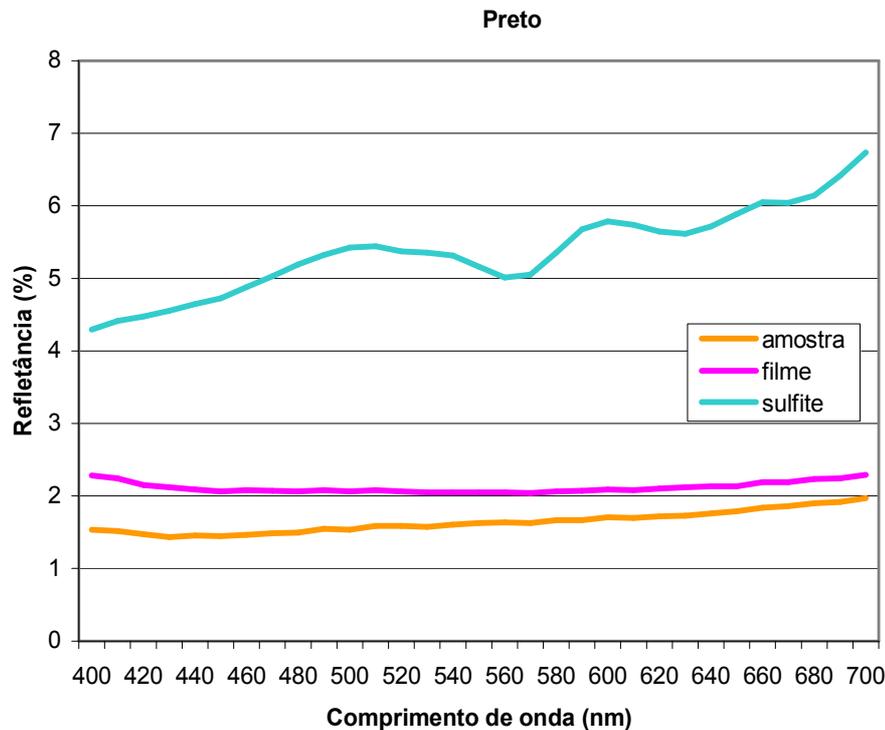


Figura 5.96 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Preta e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.

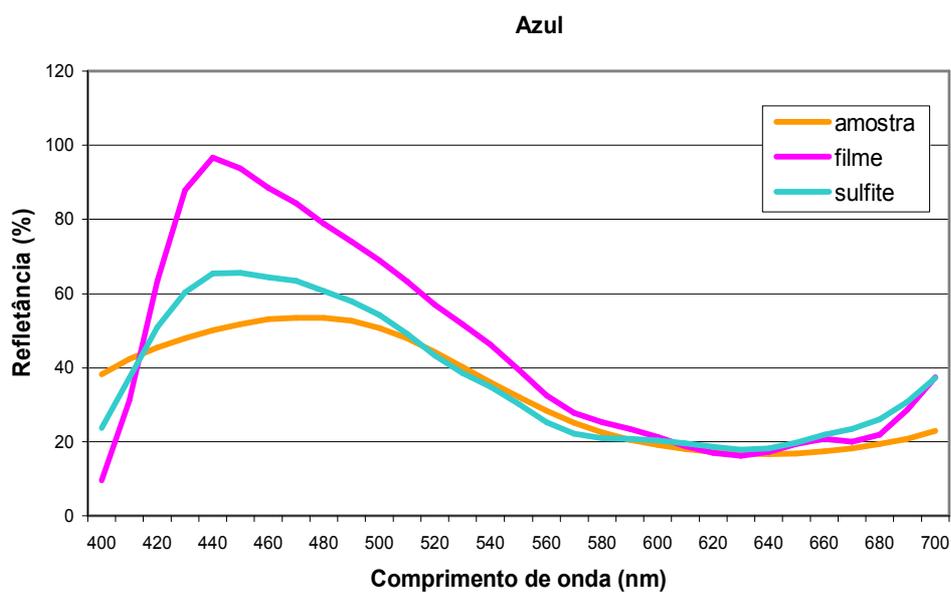


Figura 5.97 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Azul e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.

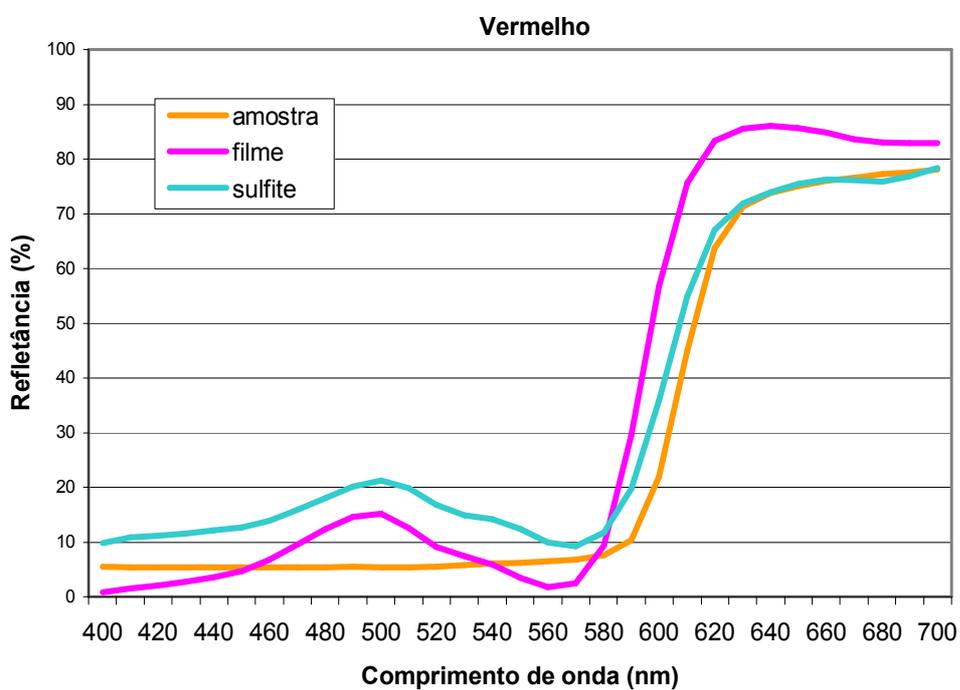


Figura 5.98 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Vermelha e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e sulfite.

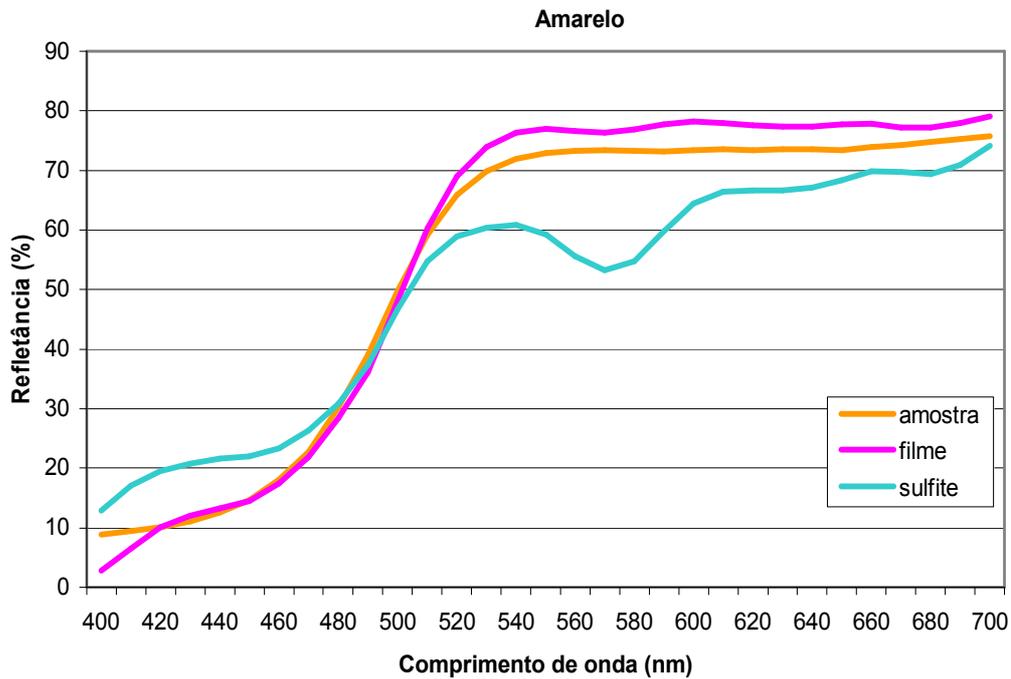


Figura 5.99 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Amarela e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.

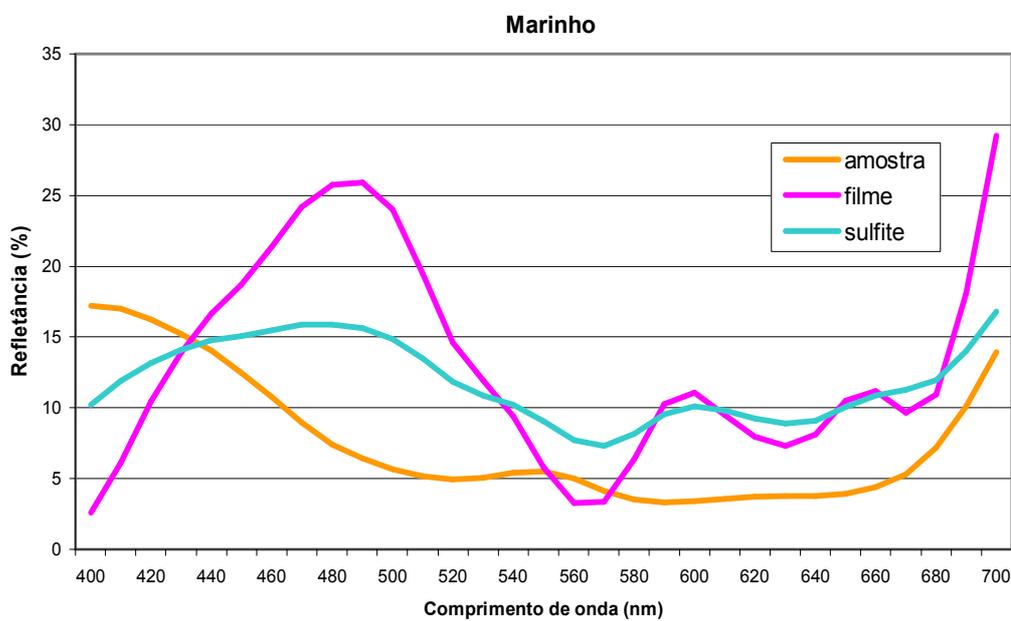


Figura 5.100 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Marinho e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.

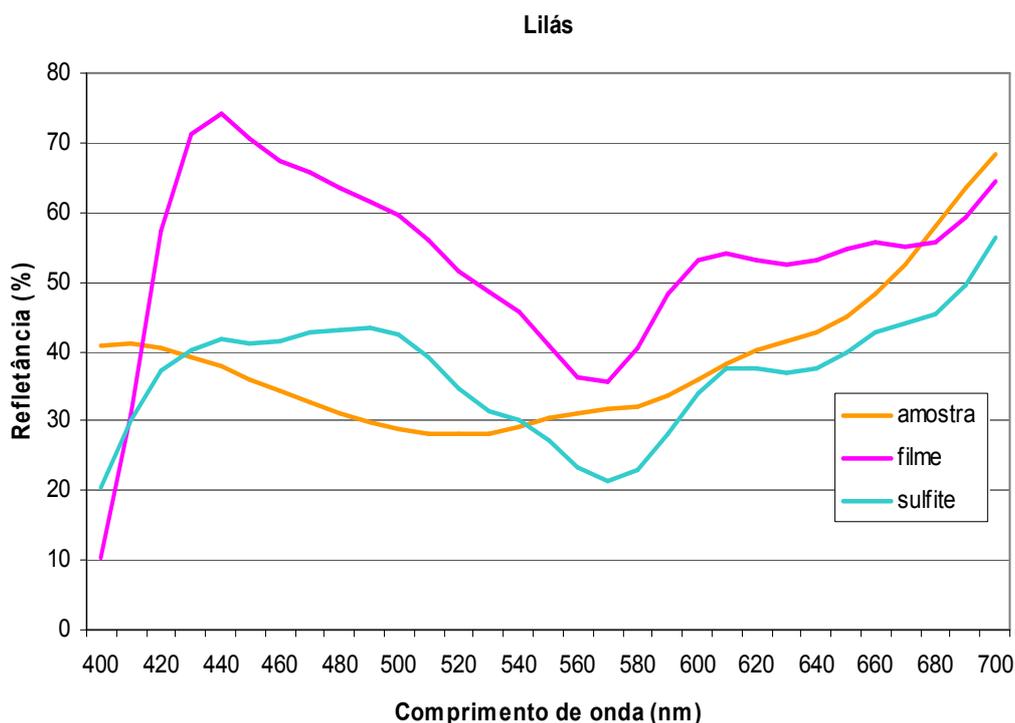


Figura 5.101 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Lilás e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.

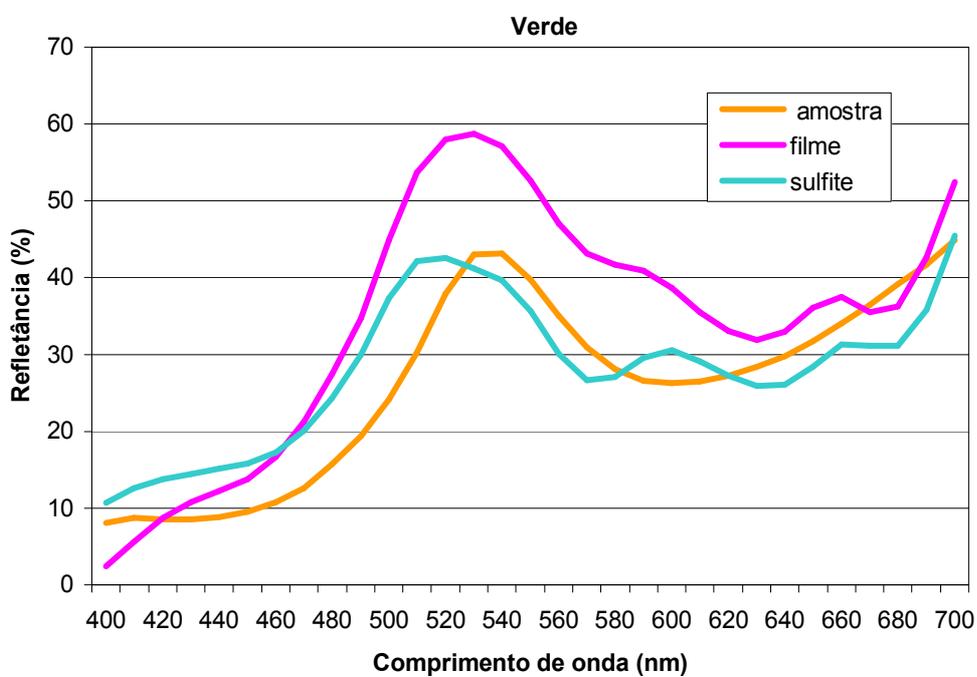


Figura 5.102 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Verde e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.

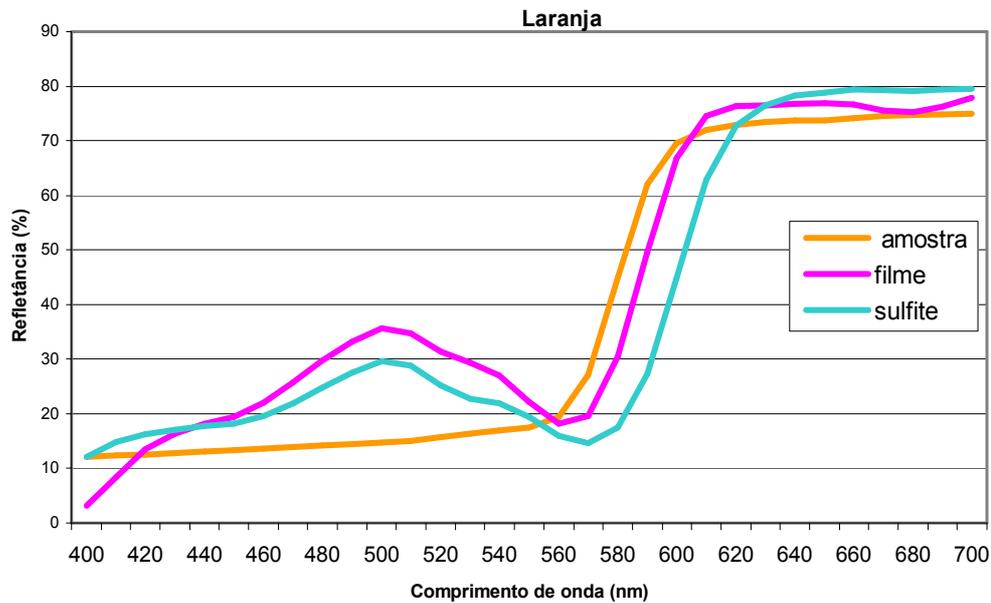


Figura 5.103 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para a amostra cerâmica Laranja e sua imagem digitalizada impressa em filme fotográfico e papel sulfite.

Nas Figuras 5.104 a 5.111 são mostradas as medidas das coordenadas colorimétricas de amostras cerâmicas monocromáticas de cores vivas, apresentadas na Figura 5.95, que foram digitalizadas e tiveram suas imagens impressas também em filme fotográfico e papel sulfite, além do uso de papel fotográfico. O objetivo foi avaliar a diferença de tonalidade obtida pelo uso de diferentes modelos de cor (CMYK e RGB) transformados para o modelo CIE-L*a*b*, que é o mais utilizado no setor cerâmico.

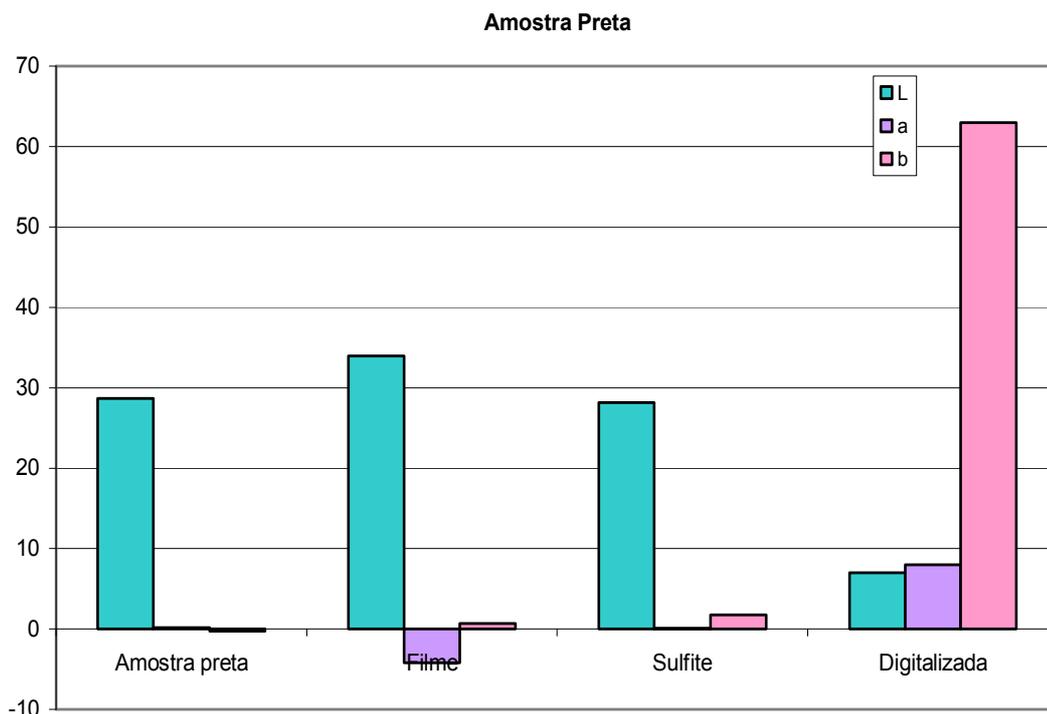


Figura 5.104 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Preta, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel sulfite e da amostra digitalizada.

Por meio da Figura 5.104, é possível verificar uma grande diferença entre a amostra cerâmica e a amostra digitalizada. A amostra cerâmica Preta apresenta uma cor mais pura, enquanto que sua imagem analisada no *Software Adobe Photoshop* apresenta-se muito mais amarelada (alto valor de b^*). A cor preta, teoricamente, é obtida pela mistura das cores magenta, ciano e amarelo. De fato, devido à presença de impurezas, o que se verifica é um marrom escuro. Tal fato pode ter sido responsável pela cor mais amarelada da imagem digitalizada, do que a cor observada no vidro cerâmico.

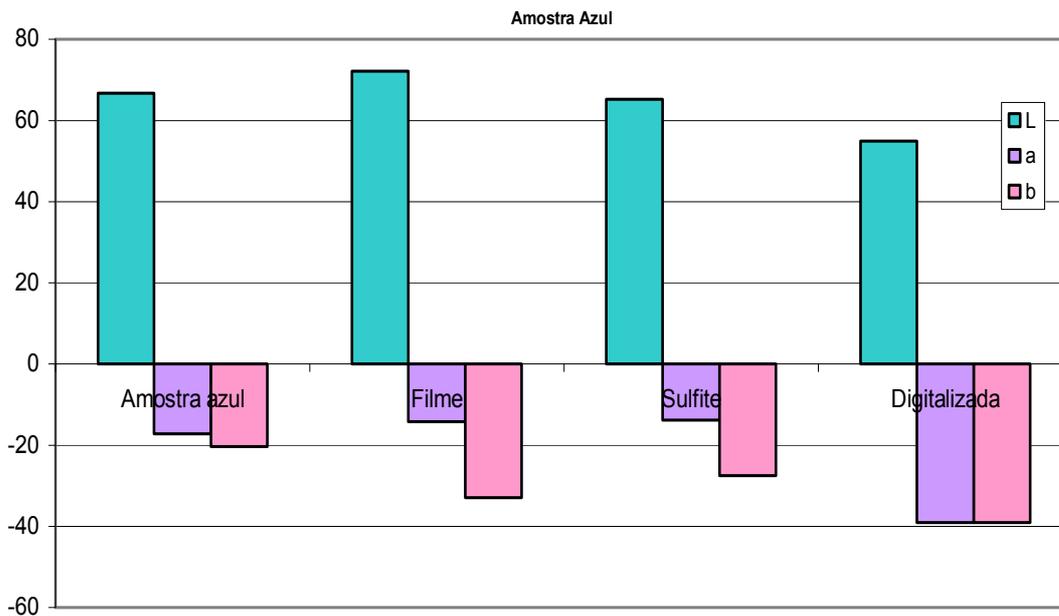


Figura 5.105 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Azul, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.

No caso da amostra Azul, apresentada na Figura 5.105, percebe-se um comportamento similar em todas as situações, embora a imagem digitalizada apresente uma cor mais intensa que as demais.

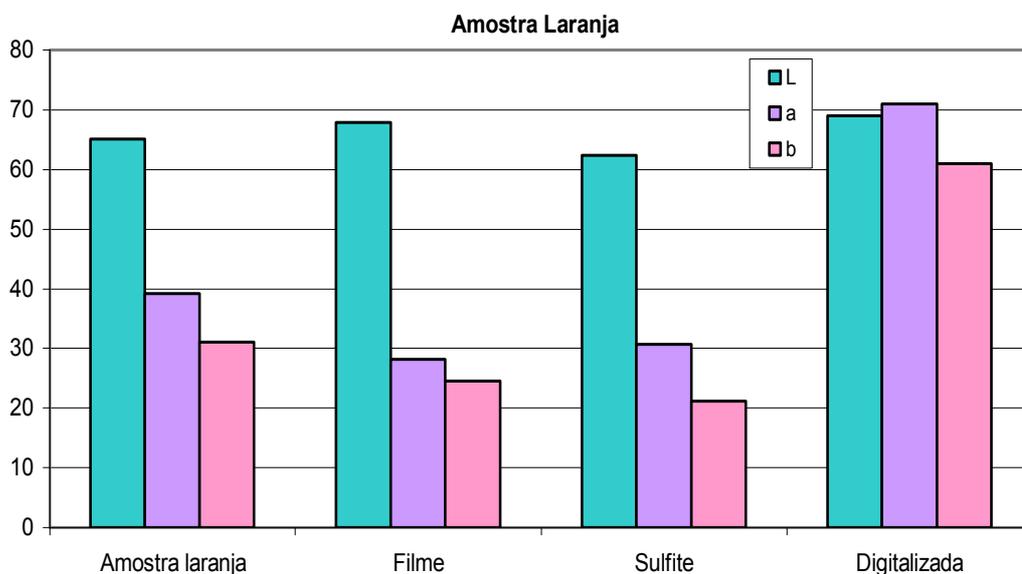


Figura 5.106 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Laranja, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.

Já a amostra Laranja, como mostrado na Figura 5.106, tem a sua imagem digitalizada mais avermelhada que nos demais casos (amostra e impressões), como pode ser comprovado na análise do valor da coordenada a^* .

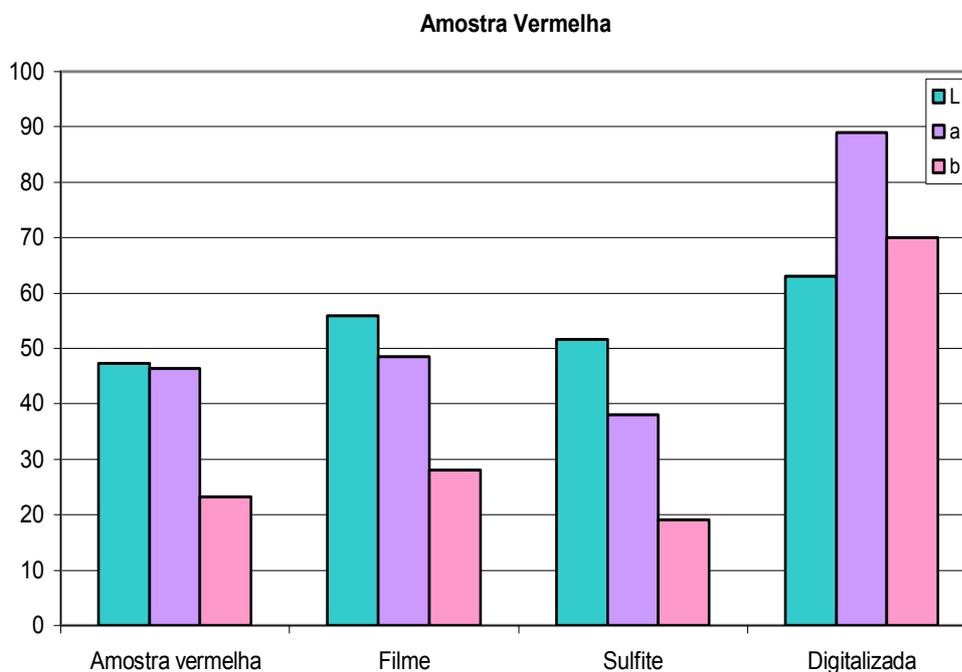


Figura 5.107 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Vermelha, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.

A imagem digitalizada da amostra Vermelha (Figura 5.107) apresentou-se mais clara (maior valor da coordenada L^*), mais amarelada (com alto valor de b^*) e com uma cor vermelha mais intensa (maior valor da coordenada a^*) do que a amostra cerâmica e as impressões.

A amostra Amarela (Figura 5.108) teve a cor mais intensa na imagem digitalizada. As outras situações apresentam uma tonalidade muito semelhante.

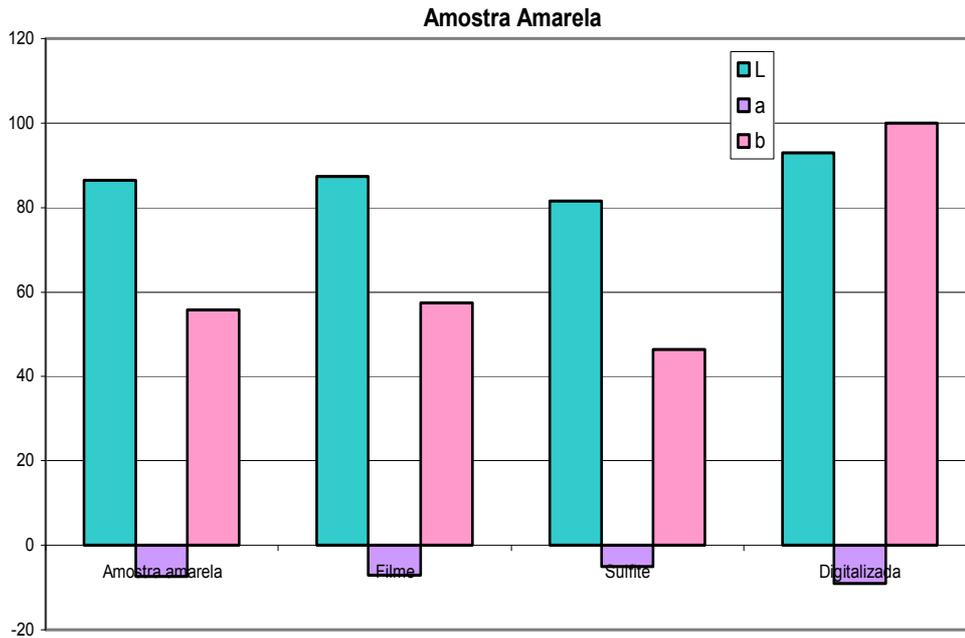


Figura 5.108 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Amarela, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.

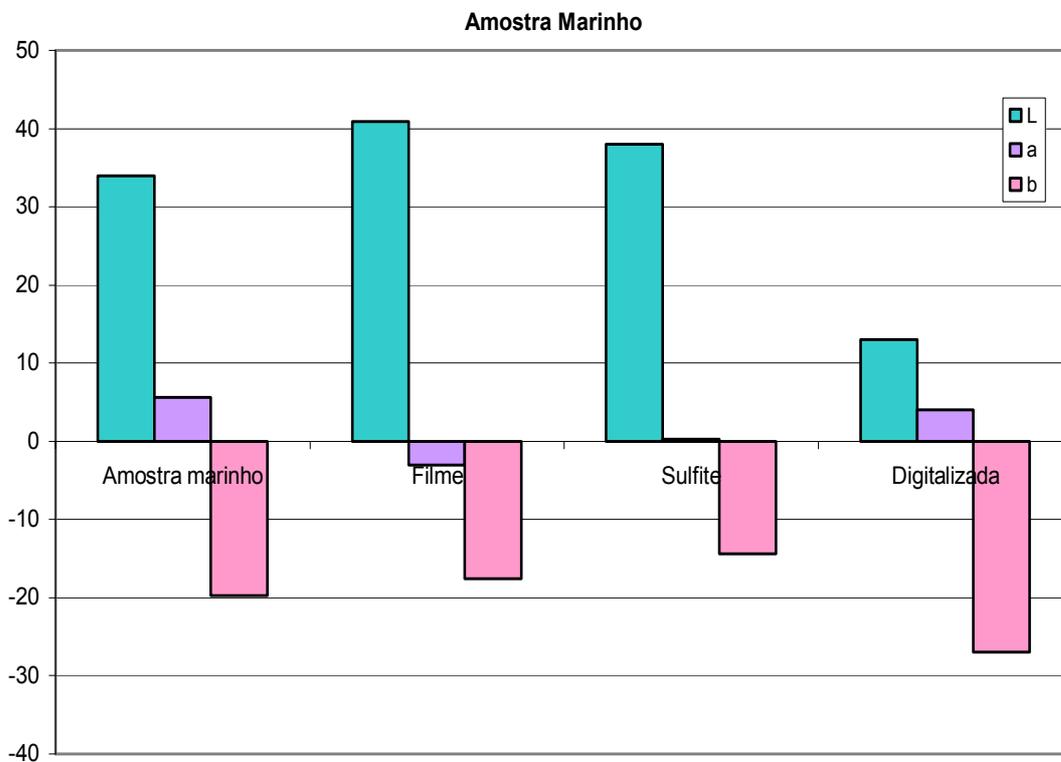


Figura 5.109 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Marinho, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.

A amostra Marinho (Figura 5.109) mostrou-se muito mais escura na imagem digitalizada, enquanto que as imagens impressas estavam mais claras do que a amostra cerâmica.

A imagem digitalizada da amostra Lilás (Figura 5.110) não apresenta contribuição de azul-amarelo (coordenada b^*). Já para a amostra Verde (Figura 5.91), a imagem digitalizada apresentou uma contribuição da coordenada a^* (verde) muito mais intensa do que nas outras situações.

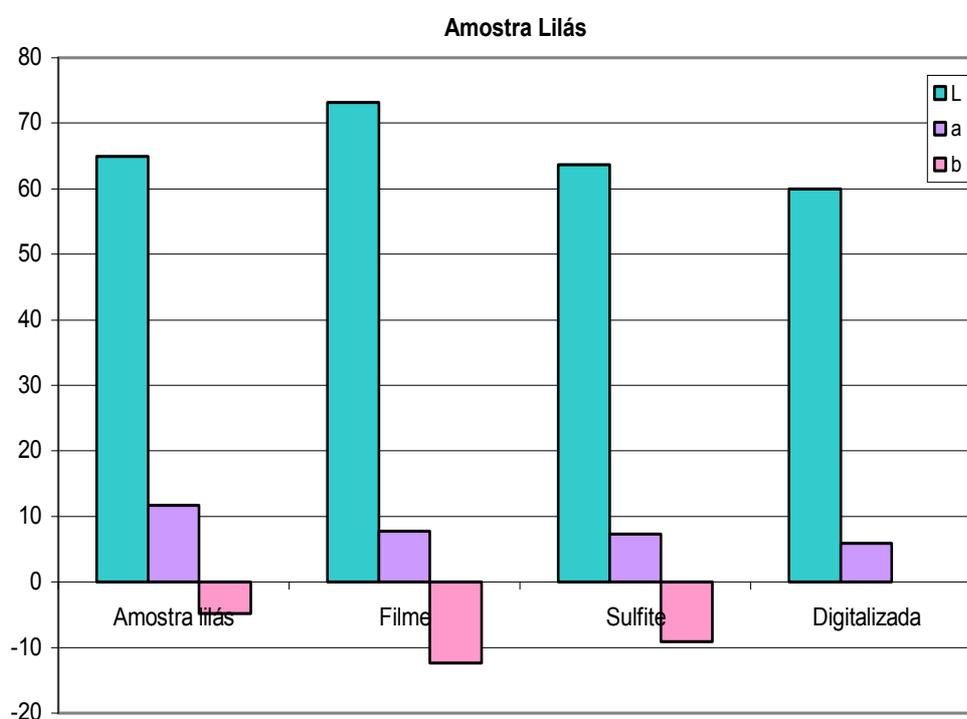


Figura 5.110 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Lilás, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.

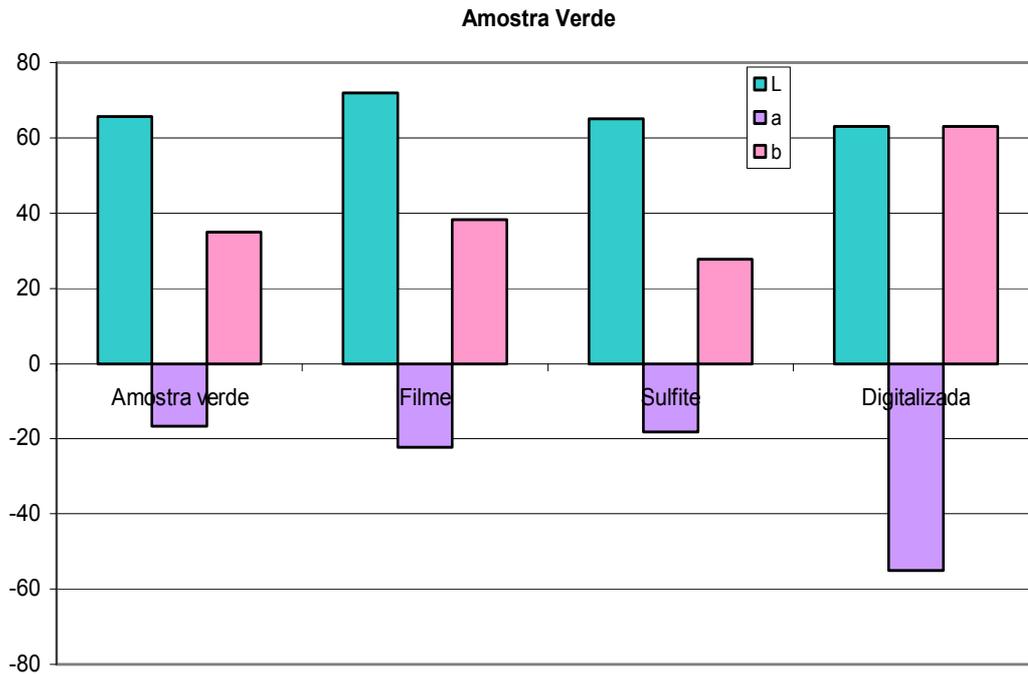


Figura 5.111 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Verde, da imagem digitalizada impressa em filme fotográfico, da impressão em papel comum e da amostra digitalizada.

Na Tabela 5.16 são apresentados os valores de ΔE da imagem impressa em filme fotográfico, em papel sulfite e a imagem digitalizada. Todos os cálculos foram feitos utilizando a amostra cerâmica como padrão. Com exceção da amostra Lilás, todas as cores apresentaram valores de ΔE maiores para a imagem digitalizada. Isso pode ser devido ao *software* utilizado (*Adobe Photoshop*) e por se tratar de um sistema de cores (RGB) de natureza muito distinta ao do sistema CIE-L*a*b* comumente utilizado na indústria cerâmica.

Tabela 5.16 Valores de ΔE das imagens impressas e digitalizadas, calculados com relação à amostra cerâmica.

Valores de ΔE com relação à amostra cerâmica		
Filme fotográfico	Papel sulfite	Imagem digitalizada
Preta		
6,88	2,09	67,33
Azul		
13,89	7,97	30,94
Vermelha		
10,12	10,32	65,20
Amarela		
1,98	10,71	44,79
Marinho		
7,78	8,62	22,22
Lilás		
11,86	4,56	9,03
Verde		
8,95	7,38	47,54
Laranja		
13,02	13,23	43,91

Para confirmar a tendência da grande diferença de tonalidade entre as amostras cerâmicas e suas respectivas imagens digitalizadas, cujos resultados foram analisados anteriormente (Figuras 5.104 a 5.111), um novo lote de amostras de cores vivas foi avaliado.

Este novo lote de amostras, procedente do Laboratório de Certificação do Centro Cerâmico do Brasil, foi também caracterizado por meio de espectrofotômetro, e teve as coordenadas cromáticas das imagens determinadas pelo *software Adobe Photoshop*. A Figura 5.112 apresenta a imagem fotográfica das amostras analisadas.

Nas Tabelas 5.17 e 5.18 são apresentados os valores das coordenadas cromáticas das amostras cerâmicas e da imagem digitalizada dessas amostras, respectivamente.



Figura 5.112 Imagem digitalizada de amostras cerâmicas monocromáticas.

Tabela 5.17 Coordenadas cromáticas das amostras cerâmicas, determinadas por meio de espectrofotômetro.

L	a	b
Preto		
27,25	0,41	-0,10
Cinza		
47,33	0,00	-2,78
Vermelho		
39,59	35,67	18,35
Verde		
35,09	-8,62	9,02
Amarelo		
69,45	20,76	66,77
Branco		
91,64	0,40	0,96
Azul		
28,91	7,29	-20,66

Tabela 5.18 Coordenadas cromáticas da imagem digitalizada das amostras cerâmicas, determinadas por meio do *software Adobe Photoshop*.

L	a	b
Preto		
1	0	1
Cinza		
42	-7	-3
Vermelho		
41	55	44
Verde		
25	-30	35
Amarelo		
75	16	84
Branco		
92	-5	1
Azul		
7	21	-40

Para melhor visualização da diferença de tonalidade medida entre a amostra cerâmica e a imagem digitalizada da mesma, foram construídos, a partir dos resultados apresentados nas Tabelas 5.17 e 5.18, os gráficos apresentados nas Figuras 5.113 a 5.119.

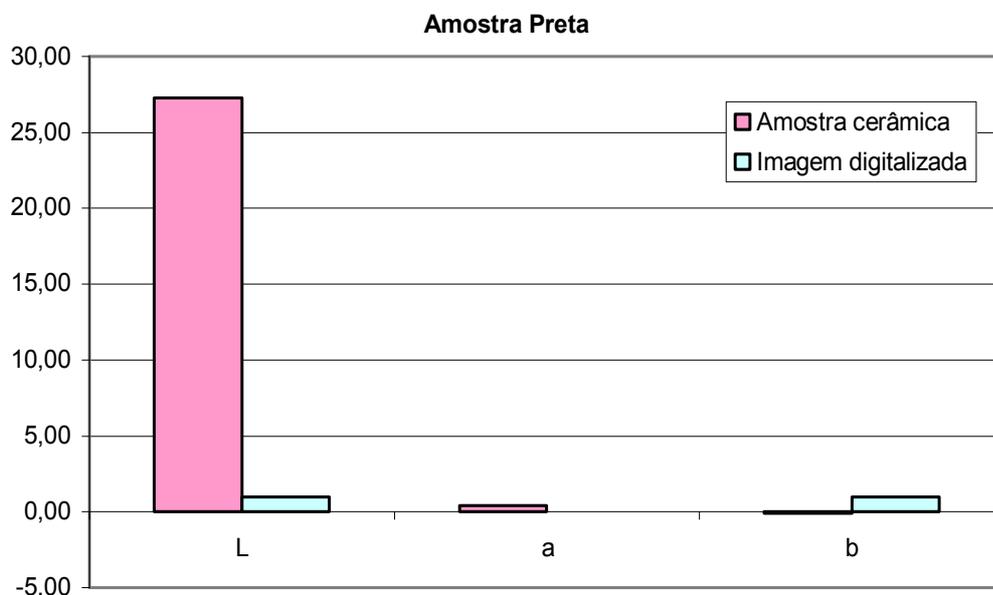


Figura 5.113 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Preta e da imagem digitalizada da amostra.

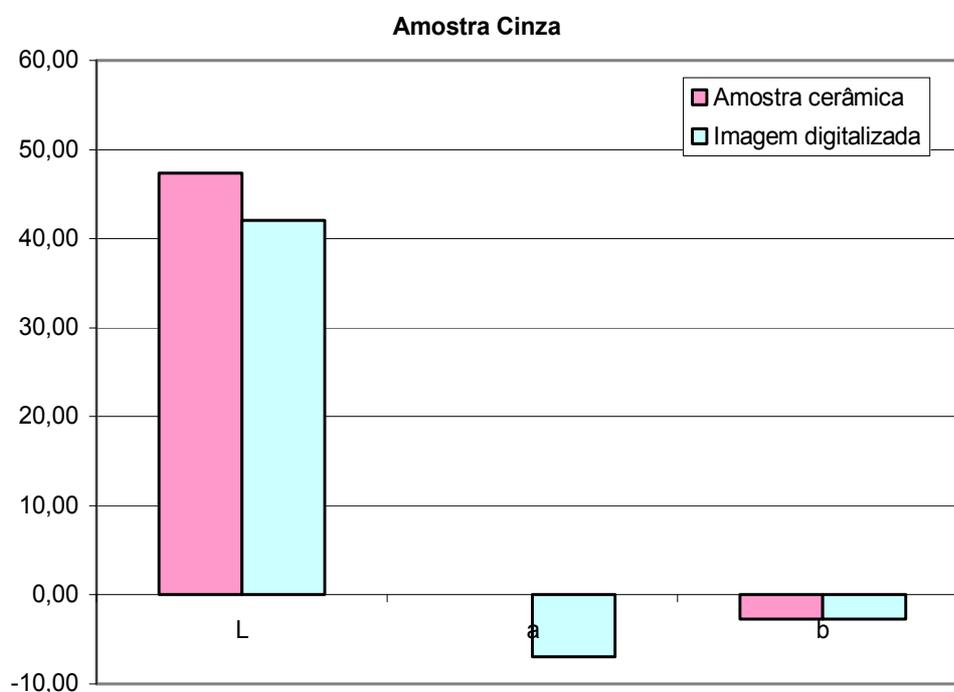


Figura 5.114 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Cinza e da imagem digitalizada da amostra.

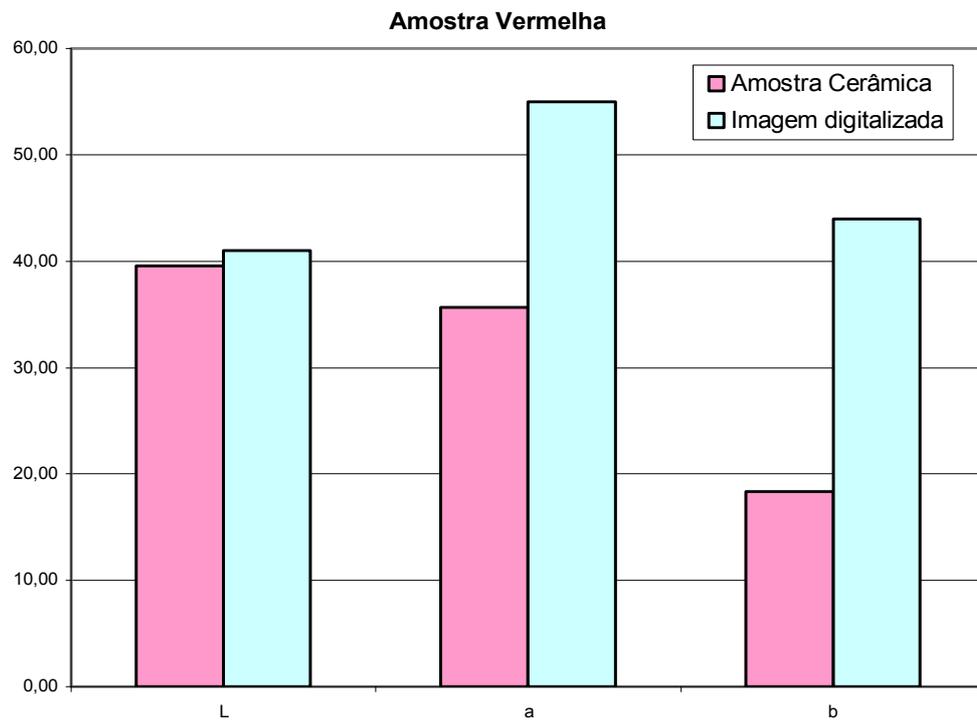


Figura 5.115 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Vermelha e da imagem digitalizada da amostra.

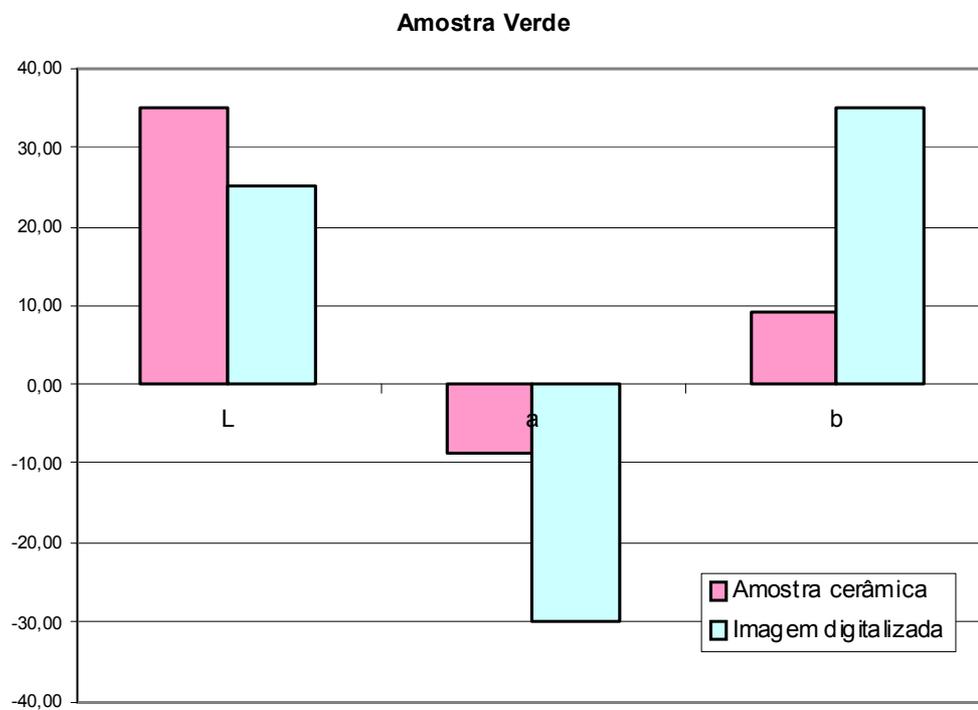


Figura 5.116 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Verde e da imagem digitalizada da amostra.

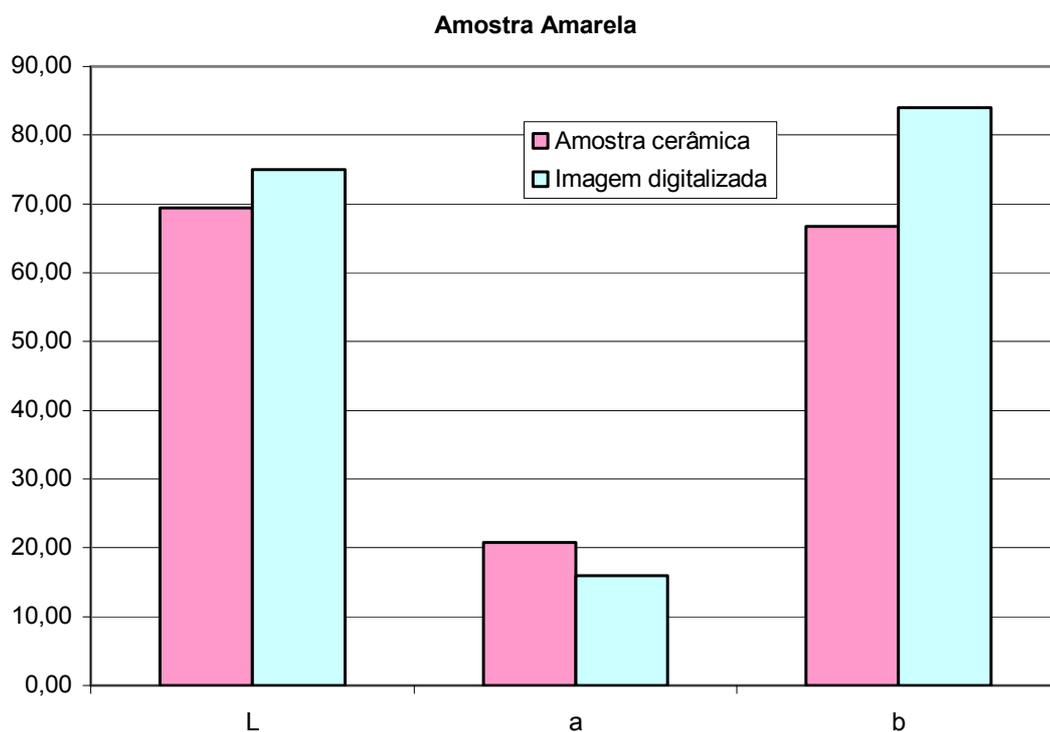


Figura 5.117 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Amarela e da imagem digitalizada da amostra.

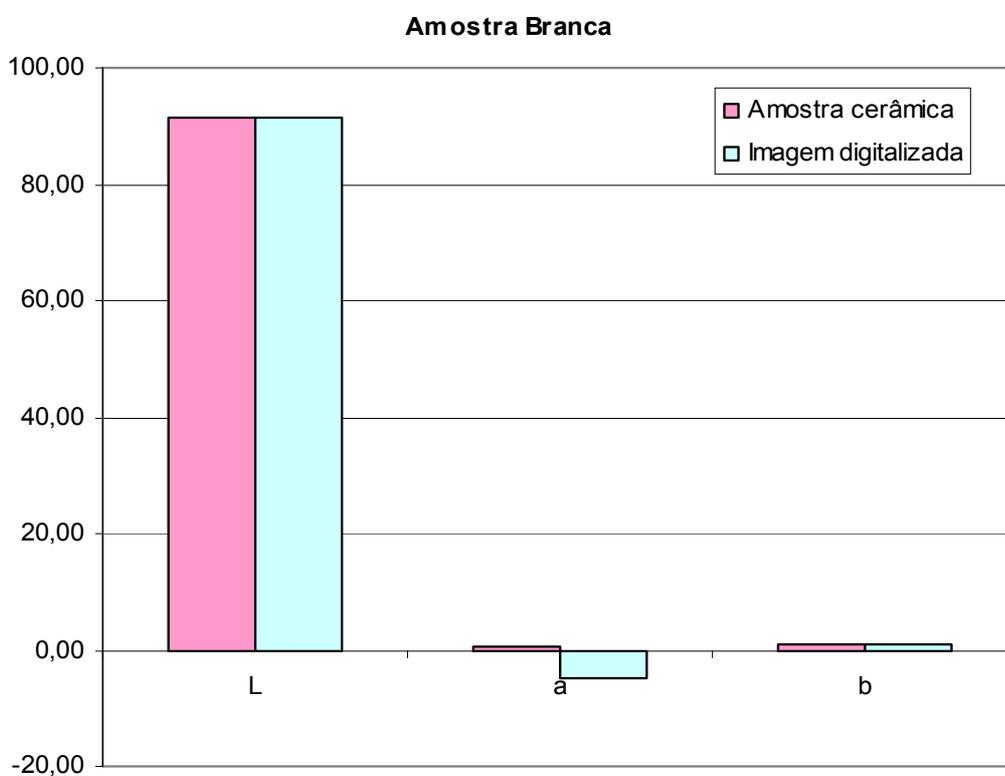


Figura 5.118 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Branca e da imagem digitalizada da amostra.

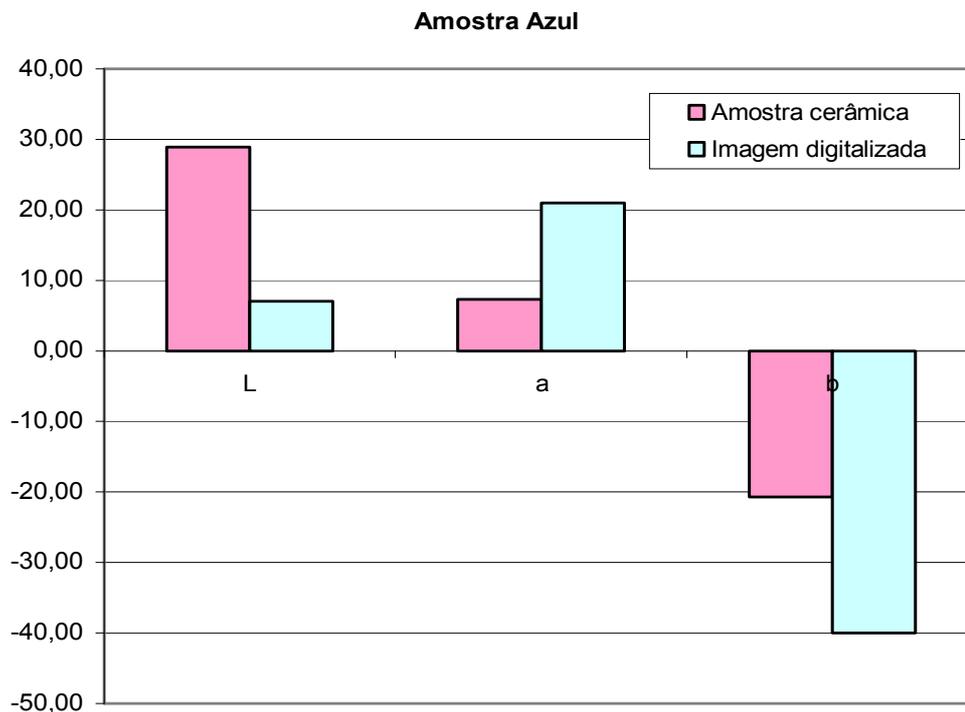


Figura 5.119 Coordenadas cromáticas da amostra cerâmica Azul e da imagem digitalizada da amostra.

Ao se comparar os valores das coordenadas cromáticas, percebe-se que a amostra cerâmica Preta (Figura 5.113) é mais clara que o observado na sua imagem digitalizada. A amostra Cinza (Figura 5.114) tem uma contribuição da coordenada a (tendendo a tons esverdeados), o que não é observado na amostra cerâmica. A imagem digitalizada da amostra Vermelha (Figura 5.115) apresenta uma cor mais intensa e amarelada do que a amostra real.

Pela observação das coordenadas cromáticas da amostra Verde (Figura 5.116), observam-se valores bem diferentes entre os dois casos analisados: a amostra cerâmica é mais clara, “menos verde” e menos amarelada que a sua imagem vista por meio do computador.

As amostras Amarela (Figura 5.117) e Branca (Figura 5.118) foram as que menos se desviaram da sua imagem digitalizada. No caso da cor Azul (Figura 5.119), a imagem é mais escura, mais avermelhada e com azul mais intenso do que a amostra cerâmica correspondente.

Os resultados das análises deste segundo lote de amostras de cores vivas mais uma vez mostraram que, para determinadas cores, os desvios das tonalidades observadas são muito mais acentuadas do que para outras. Este fato ocorre especialmente para as amostras de coloração Preta e Verde. A amostra Preta apresenta uma cor menos saturada na imagem digital do que na amostra cerâmica. Uma tendência oposta é verificada para a amostra Verde. Um dos fatores que podem contribuir para essa discrepância é a própria limitação do programa computacional utilizado, uma vez que o monitor analisa pelo sistema de cor RGB e a medida adotada refere-se ao sistema CIE-L*a*b*, que pode ser mais sensível para essas cores e/ou essas cores são mais sensíveis a essas mudanças de sistemas de cor.

6 CONCLUSÕES

Por meio de todas as etapas realizadas durante esta pesquisa, pode-se comprovar que a previsão de uma cor em revestimentos cerâmicos, desde a sua concepção até o final da etapa de queima, é um processo de difícil execução.

Muitos fatores industriais podem afetar a cor do produto final. Associado a isso, verificou-se que a cor “digital” difere da cor real do produto.

A diferença entre o sistema RGB, que é o espaço de cor dos monitores de computador e é tricromático, e o sistema CIE-L*a*b*, que é o mais utilizado para a medição das cores de objetos (quadricromático, além de considerar a luminosidade do objeto) afeta a análise das cores durante a etapa de criação.

Com base nos resultados dos experimentos realizados, o pigmento Preto foi o que apresentou maior distanciamento da tonalidade observada na amostra cerâmica e na respectiva imagem digital. Tal fato vai de encontro com a dificuldade dos coloríficos de se encontrar um pigmento Preto com alto poder colorante e com uma cor saturada, com mínimas influências das coordenadas a^* e b^* .

Para as condições experimentais adotadas nesta pesquisa, não houve diferença significativa entre os métodos de dosagem de pigmentos (porcentagem em massa ou em volume) e, desta forma, devido à maior facilidade em se utilizar a dosagem por porcentagem mássica, além do menor desvio que esta proporciona, ela pode ser considerada a melhor maneira para coloração de vidrados cerâmicos.

Existe uma grande dificuldade em adotar uma equação que correlacione a previsão da tonalidade, com base nas curvas de refletância, em esmaltes e tintas de base transparente, para as condições estabelecidas e utilizadas neste trabalho.

As simplificações na teoria de Kubelka-Munk não se aplicam aos materiais transparentes e semi-transparentes, que foram objetos desse estudo, embora possa ser aplicada a materiais opacos.

Existe uma grande dificuldade na realização de cálculos em vidrados transparentes devido à ausência de informações necessárias para essa etapa e falta de detalhamento matemático na literatura encontrada.

A criação de um banco de dados de coordenadas cromáticas de pigmentos em concentrações diversas é uma ferramenta muito útil para o conhecimento do comportamento dos pigmentos e sua interação com os vidrados.

Embora os resultados apresentados não possibilitassem uma solução para o problema de tonalidade em revestimentos e demais produtos cerâmicos, espera-se que se tenha conseguido gerar uma contribuição científica para a literatura, que é muito escassa e baseada principalmente em resultados empíricos obtidos na indústria de revestimentos cerâmicos, além de servir como uma motivação para estudos futuros.

Apesar do processo tintométrico estar em fase de implantação na indústria cerâmica e em estudo contínuo, pode-se dizer que ele ainda não é perfeitamente dominado, uma vez que muitas variáveis de processamento podem alterar a tonalidade desejada no produto. Cabe lembrar que o sistema tintométrico não considera a etapa de criação do desenho digital, partindo apenas de cores já conhecidas.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar a viabilidade da utilização de outros modelos teóricos;
- Estudar detalhadamente as propriedades óticas dos vidrados cerâmicos transparentes e translúcidos, a fim de se encontrar um modelo matemático mais adequado a estes tipos de materiais;
- Realizar os cálculos com demais valores de r_i (Equação 4.1) para se verificar a real influência desse coeficiente;
- Realizar cálculos utilizando séries matemáticas para se tentar aproximar mais os resultados experimentais com os calculados;
- Estudar novas teorias e, por conseqüência, equações que possibilitem cálculos que se aproximem dos valores reais, medidos em vidrados aplicados em produtos comerciais;
- Desenvolver um modelo de cor mais adequado à realidade cerâmica;
- Estudar comparativamente os modelos de cor aplicados em outras classes de materiais, tais como têxtil e gráfica, em relação aos materiais cerâmicos;
- Estudar diferentes tipos de bases cerâmicas;
- Estudar, para um mesmo sistema de cor, a influência dos parâmetros de processamento cerâmico, sobretudo decoração, na variabilidade de tonalidades.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SICHI, M. As recentes técnicas colorimétricas e tintométricas na gestão industrial da cor. Aplicações e possíveis desenvolvimentos no campo cerâmico. **Revista Cerâmica Informação**, p. 33-38, n. 55, 2007.
- [2] QUINTEIRO, E. **Vidrados – Fundamentos, Fabricação e Utilização**. Centro Cerâmico do Brasil, 2002.
- [3] SERAFIM, M.A. et al. A inserção da ferramenta digital na decoração cerâmica. **Revista Cerâmica Informação**. N. 20, jan/fev 2002.
- [4] RENAU, R.G. **Pastas y Vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos**. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 1994.
- [5] ANDREOLA, F. Comportamento reológico de esmaltes cerâmicos: influência da composição e das variáveis de preparação das fritas cerâmicas. **Revista Cerâmica Informação**, p. 59-63, n. 28, 2003.
- [6] TOZZI, N. **Smalti Ceramici – Considerazioni teoriche e pratiche**. Faenza: Gruppo Editoriale, 1992.
- [7] PÉREZ, E.A. **Apuntes de Esmaltes y Colores Cerámicas**. Castellón: Generalitat Valenciana, 1991.
- [8] RINCÓN, J.M. et al. **Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos: Su Fabricación y Utilización**. Castellón: Faenza Editrice Ibérica S. L., 1992.
- [9] Vários autores, **Colore, pigmenti e colorazione in cerámica**, Società Cerâmica Italiana, Ed. SALA, pp. 59-72, Modena, Itália, 2003.
- [10] STÉFANI, R. **Pigmentos cerâmicos rosa de cromo-estanho**. 1997. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos.
- [11] CABRELON, M.D. **Estudo da Reação de Formação do Pigmento Cerâmico Azul (V-ZrSiO₄) a Partir de SiO₂, ZrO₂ e V₂O₅**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos.
- [12] PAGANELLI, M. **Effetto delle variabili di processo sul colore e sull'apparenza del materiale nell'industria ceramica – Colore, pigmenti e colorazione in Cerâmica**. Ed. S.A.L.A. srl, Modena-Itália.

- [13] TAYLOR, J. R. Et al. **Ceramics Glaze Technology**. Oxford: Pergamon Press, 1986.
- [14] FARKAS, C. Tecnocor – **Apostila do Seminário de Tecnologia Instrumental em Colorimetria e Aparência**. Rio Claro, 2006.
- [15] SCHABBACH, L. M. **Estudo da Espectrofotometria na Caracterização e Predição de Cores de Esmaltes Cerâmicos Monocromáticos Opacos**. 2004. Tese (Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [16] AKERMAN, M. **Efeito do Cobalto na Coloração de Vidros Sodo-Cálcicos Industriais**. 2007. Tese (Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [17] CORALIS, Site da Internet. Acesso em janeiro de 2006. www.coralis.com.br/artigos
- [18] COLOR TEC, Site da Internet. Acesso em julho de 2006. www.color-tec.com/color
- [19] PEDROSA, I. **Da Cor a Cor Inexistente**. Brasília: Editora Universidade de Brasília, 224p, 1982.
- [20] LÓPEZ, P. E. **Esmaltes y Pigmentos Cerâmicos**. Castellón: Faenza Editrice Ibérica S. L., 2001.
- [21] MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. **Revista Cerâmica Industrial**. V.4, n1-6, 1999.
- [22] MURDOCK, S.H.; WISE, T.D.; EPPLER, R.A. Predicting the Color of a Ceramic Glaze. **Ceramic Bulletin**. V. 69, n. 2. 1990.
- [23] SCHABBACH, L.M.; BONDIOLI, F. et al. Color in Ceramic Glazes: Analysis of Pigment and Opacifier Grain Size Distribution Effect by Spectrophotometer. **Journal of the European Ceramic Society**. V.28, p. 1777-1781, 2008.
- [24] EPPLER, D.R.; EPPLER, R.A. Calculando a Cor do Esmalte a Partir de Padrões de Pigmentos e Opacificantes. **Revista Cerâmica Industrial**. V.9, n. 4, 2004.
- [25] KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. **Zeitschrift für Technischen Physik**. V.12, p. 593-601, 1931.
- [26] PANT, D.R. **Determination of Optical Characteristics of Materials for Computer Colorant Analysis**. Tese (Doutorado) – University of Joensuu, 2006.

- [27] APARICIO, J.P.P.;LEHRKE, J. Metodo Para El Ajuste Del Color em Esmaltes Opacos Coloreados. **Anais Qualicer**. 1994.
- [28] MESTRE, S.; SANCHEZ, E.; ET al. Utilización de La Teoría de Kubelka-Munk para Optimizar El Reciclado de Cerâmica Crudos de Gres Porcelánico. **Boletín de La Sociedade Española de Cerâmica y Vidrio**. V. 41, n. 5. 2002.
- [29] YANG, L. Modelling Ink-jet Printing – Does Kubelka-Munk Theory Apply? **IS&T's NIP18: International Conference on Digital Printing Technologies**. 2002.
- [30] CERQUEIRA, P.P.C. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos Coloridos de TiNxOy**. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Minho, 2002.
- [31] MARTINEZ, F. Variação de Tonalidade: Design e Fitolitos. **Revista Cerâmica Industrial**. V.4, n1-6, 1999.
- [32] SCHABBACH, L.M.; FREDEL, M.C. et al. Predição da Cor em Esmaltes Cerâmicos Opacos Utilizando o Modelo de Kubelka-Munk. **Revista Cerâmica Industrial**. V.9(4), 2004.
- [33] WRIGHT, W.D. **The Measurement of Colour**. Glasgow: Van Nostrand Reinhold Company, 1969.
- [34] WYSZECKI, G; STILES, W.S. **Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulas**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1967.
- [35] SCHABBACH, L.M.; BERNARDIN, A.M. Utilização da Espectrofotometria no Estudo da Influência do Percentual de Zirconita na Opacificação de um Esmalte Transparente. **Revista Cerâmica Industrial**. V. 7 (2), 2002.
- [36] MARTÍ, V. et al. Método Racional de Preparação e Ajuste de Tintas Serigráficas. **Revista Cerâmica Industrial**. V. 3 (4-6), 1998.
- [37] BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T. Color Matching Algorithms in Ceramic Tile Production. **Journal of the European Ceramic Society**. V. 26, p. 311-316, 2006.
- [38] SAUNDERSON, J.L. Calculation of the Color of Pigmented Plastics. **Journal of the Optical Society of America**. V. 32, p. 727-736, 1942.
- [39] YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka-Munk Theory: I. Theory and Application. **Journal of the Optical Society of America**. V. 21. N. 10, p. 1933-1941, 2004.

- [40] YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka-Munk Theory: II. Unified Framework for Homogeneous and Inhomogeneous Optical Media. **Journal of the Optical Society of America**. V. 21. N. 10, p. 1942-1952, 2004.
- [41] DUNTLEY, S.Q. The Optical Properties of Diffusing Materials. **Journal of the Optical Society of America**. V. 32, N. 2, p. 61-70, 1942.
- [42] YANG, L. et al. Light Scattering and Ink Penetration Effects on Tone Reproduction. **Journal of the Optical Society of America**. V. 18, p. 360-366, 2001.
- [43] WEE, A.G. et al. Color Formulation and Reproduction of Opaque Dental Ceramic. **Dental Materials**. V. 21, p. 665-670, 2005.
- [44] SARDAR, D.K.; LEVY JR., L.B. Comparative Evaluation of Absorption Coefficients of KCl:Eu^{2+} and $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ Using a Spectrophotometer and an Integrating Sphere. **Journal of Applied Physics**. V. 79, N. 3, p. 1759-1762, 1996.
- [45] BERNADIN, A.M.; RIELLA, H.G. Variação de Tonalidades em Placas Cerâmicas e Escalas Colorimétricas: CMC x CIELAB x CIELCH. **Revista Cerâmica Industrial**. V. 4 (1-6), 1999.
- [46] MIYAGAWA, Y. et al. Optical Properties of Direct Restorative Materials. **Journal of Dental Research**. V. 60 (5), p. 890-894, 1981
- [47] DODGSON N.A., WISEMAN, N.E. Graphic Design for Ceramic Tiles. **Eurographics UK '95**. p. 27-38, 1995.
- [48] IUPAC. Physical chemistry division commission on colloid and surface chemistry. Recommendations for the characterization of porous solids. **(Technical report) Pure & Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.
- [49] PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus Editora, 1985. 190 p.
- [50] ZAUBERAS, R.T. **Desenvolvimento de uma Metodologia para a Formulação e o Processamento de Massas para Porcelanato**. 2004. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos.

APÊNDICE A

A Tabela A.1 refere-se à planilha com exemplos das medidas e dos cálculos realizados na tentativa de se encontrar um valor mais próximo de K/S para as amostras obtidas pela mistura dos pigmentos Azul e Mostarda. Os cálculos envolvem as medidas das tintas em fundo preto e em fundo branco. A Figura A1. mostra a comparação entre as curvas K/S versus Comprimento de Onda medidas e calculadas.

Tabela A.1 Planilha com exemplos das medidas e cálculos envolvidos na tentativa de se aproximar os valores de K/S medidos e os valores calculados.

Name	Status	% Reflectance																
		400	410	430	450	470	490	510	530	550	570	590	610	630	650	670	690	700
Target	SCI/100	77,11	79,33	81,42	81,91	82,38	82,92	83,33	83,64	83,73	84,20	84,30	84,42	84,50	84,36	84,39	84,30	84,25
	SCE/100	72,72	74,96	77,09	77,61	78,12	78,70	79,12	79,44	79,56	80,06	80,20	80,36	80,46	80,33	80,38	80,31	80,25
	SCI/0	Rkm	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98
1 Branco	SCI/100	77,37	79,66	81,89	82,31	82,73	83,33	83,63	83,93	84,12	84,48	84,66	84,77	84,73	84,57	84,65	84,59	84,58
	SCE/100	72,98	75,27	77,55	78,01	78,46	79,09	79,41	79,73	79,96	80,36	80,57	80,73	80,71	80,56	80,66	80,61	80,60
	SCI/0	0,84	0,86	0,87	0,88	0,88	0,88	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89
	SCE/0	Rexccorrigi	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46
4 Preto	SCI/100	5,34	5,35	5,21	5,14	5,08	5,04	5,00	4,99	4,97	4,99	5,01	5,00	5,05	5,10	5,17	5,26	5,36
	SCE/100	0,13	0,20	0,18	0,20	0,22	0,26	0,29	0,33	0,37	0,40	0,46	0,48	0,55	0,61	0,69	0,77	0,88
	SCI/0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
	SCE/0	Rexccorrigi	0,21	0,30	0,28	0,30	0,33	0,38	0,42	0,47	0,51	0,54	0,61	0,63	0,69	0,74	0,81	0,87
7 FLU B	SCI/100	73,69	77,18	80,18	80,96	81,95	82,75	83,19	83,41	83,58	83,69	83,67	83,62	83,35	83,05	82,89	82,63	82,52
	SCE/100	68,56	72,07	75,16	76,02	77,06	77,90	78,40	78,64	78,85	79,00	79,02	79,01	78,77	78,49	78,35	78,13	78,01
	SCI/0	0,81	0,84	0,86	0,86	0,87	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
	SCI/ADJ	Rinfinito	0,72	0,75	0,78	0,80	0,82	0,83	0,83	0,83	0,82	0,81	0,81	0,80	0,79	0,79	0,78	0,78
	SCE/AD	Rexccorrigi	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,45	2,45	2,45	2,45
		Rinf 2	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41
		beta	-0,64	-0,54	-0,46	-0,43	-0,38	-0,35	-0,34	-0,34	-0,34	-0,37	-0,39	-0,41	-0,43	-0,44	-0,47	-0,48
		z	-0,51	-0,39	-0,31	-0,28	-0,24	-0,22	-0,20	-0,21	-0,21	-0,23	-0,25	-0,26	-0,28	-0,29	-0,31	-0,33
		K	-0,21	-0,14	-0,09	-0,08	-0,06	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,06	-0,06	-0,07	-0,08	-0,08	-0,09	-0,10
		S	-3,79	-3,36	-3,13	-3,04	-2,88	-2,84	-2,79	-2,82	-2,84	-2,91	-2,98	-3,03	-3,11	-3,15	-3,24	-3,30
8 FLU P	SCI/100	24,01	23,86	23,40	22,90	22,51	22,15	21,80	21,51	21,35	21,04	20,83	20,70	20,57	20,54	20,47	20,59	20,69
	SCE/100	18,89	18,80	18,44	18,02	17,71	17,42	17,13	16,89	16,77	16,49	16,32	16,22	16,11	16,09	16,04	16,16	16,26
	SCI/0	0,32	0,32	0,31	0,31	0,30	0,30	0,29	0,29	0,29	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
	SCE/0	Rexccorrigi	2,32	2,32	2,32	2,32	2,31	2,31	2,31	2,30	2,30	2,30	2,30	2,29	2,29	2,29	2,30	2,30
9 3 AB	SCI/100	34,95	36,98	38,05	33,25	25,33	19,65	15,14	11,82	10,88	8,97	8,02	8,45	8,59	9,45	14,26	29,38	41,22
	SCE/100	30,12	32,17	33,34	28,60	20,75	15,14	10,68	7,40	6,50	4,62	3,70	4,14	4,29	5,15	9,94	25,03	36,84
	SCI/0	0,46	0,49	0,50	0,44	0,34	0,26	0,19	0,14	0,12	0,09	0,07	0,08	0,08	0,10	0,18	0,40	0,54
	SCE/0	beta	-0,11	-0,08	-0,06	-0,05	-0,03	-0,02	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02	-0,05
		beta 2	1,68	1,63	1,65	1,47	1,17	0,91	0,67	0,45	0,38	0,28	0,22	0,23	0,22	0,25	0,43	0,84
	SCI/ADJ	z	-0,06	-0,04	-0,03	-0,03	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,02	-0,03
		z2	0,49	0,48	0,49	0,45	0,39	0,32	0,26	0,19	0,16	0,12	0,10	0,10	0,11	0,18	0,30	0,35
		K	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,01
		K2	0,52	0,51	0,51	0,48	0,41	0,34	0,27	0,20	0,17	0,13	0,10	0,11	0,10	0,12	0,19	0,32
	SCE/AD	S	-0,41	-0,37	-0,33	-0,28	-0,21	-0,16	-0,12	-0,08	-0,07	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,06	-0,11	-0,24
		S2	1,21	1,18	1,19	1,10	0,94	0,79	0,62	0,46	0,39	0,30	0,24	0,25	0,24	0,28	0,44	0,74
		k/s	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
# 3 MB	SCI/100	15,74	16,92	19,26	22,82	28,24	35,46	44,13	52,79	60,45	66,49	70,49	73,00	74,23	74,90	75,26	75,48	75,59
	SCE/100	10,71	11,93	14,37	18,00	23,47	30,74	39,42	48,10	55,79	61,86	65,88	68,43	69,69	70,38	70,75	71,00	71,10
		Rexccorrigi	2,20	2,23	2,27	2,31	2,36	2,39	2,41	2,43	2,44	2,44	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45
	SCI/0	0,19	0,21	0,25	0,31	0,38	0,47	0,57	0,65	0,72	0,76	0,79	0,81	0,82	0,83	0,83	0,83	0,83
	SCE/0	beta	0,24	0,21	0,20	0,22	0,23	0,27	0,31	0,36	0,41	0,46	0,51	0,54	0,57	0,59	0,62	0,64
		beta 2	-6,65	-6,60	-7,48	-8,57	-10,13	-11,88	-13,73	-15,19	-16,26	-16,82	-16,73	-16,81	-16,25	-15,84	-15,20	-14,72
	SCI/ADJ	z	0,11	0,10	0,09	0,10	0,10	0,12	0,13	0,16	0,17	0,19	0,20	0,21	0,23	0,23	0,24	0,25
	SCE/AD	k	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,08
		S	0,80	0,84	0,93	1,07	1,28	1,55	1,83	2,09	2,30	2,41	2,47	2,50	2,50	2,50	2,48	2,49

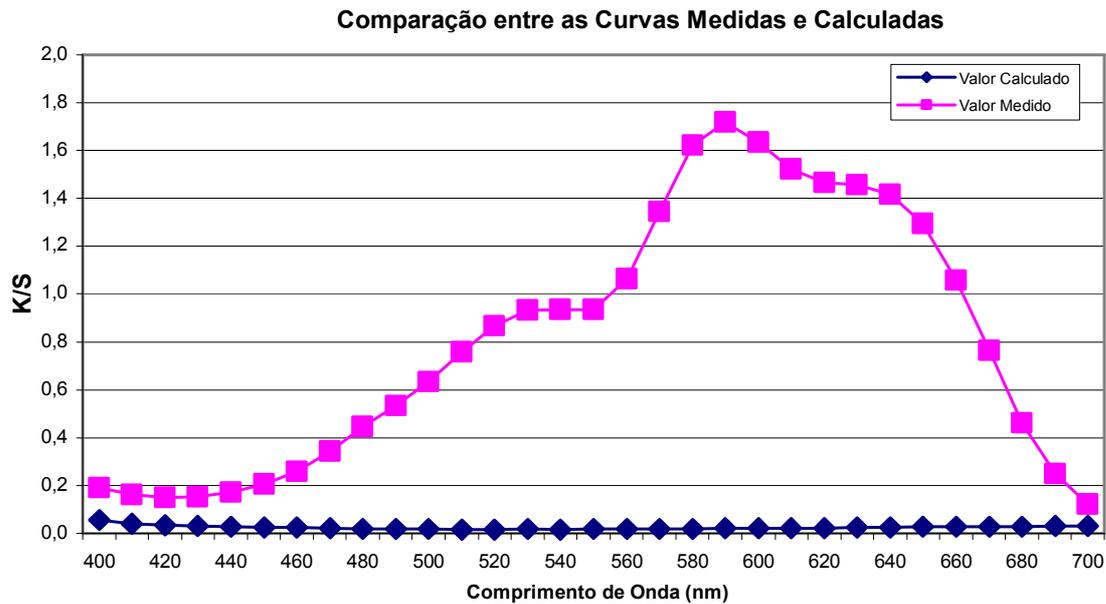


Figura A.1 Comparação entre os valores de K/S medidos e calculados, em função do Comprimento de Onda, para a tinta 5% de pigmento Azul e 95% de pigmento Mostarda, num teor de pigmento total de 3%.

APÊNDICE B

Nas Figuras B.1 e B.2 são apresentadas as curvas de refletância em função do comprimento de onda das tintas com 5% de pigmento, com a proporção de 0,8 do pigmento Azul e 0,2 de pigmento Mostarda, em porcentagem em massa e em porcentagem em volume, respectivamente. Os valores de K, utilizado na equação de Kubelka-Munk variaram entre 0,3 a 0,5. Os casos onde as proporções dos pigmentos são de 0,04 Azul e 0,01 Mostarda são apresentados nas Figuras B.3 e B.4.

Nas Figuras B.5 e B.6 são mostradas as curvas para o caso onde se tem 0,95 de fluxo, 0,04 de pigmento Azul e 0,01 de pigmento Mostarda. As curvas que se apresentam mais próximas, em ambos os casos (porcentagem mássica e volumétrica) foram as baseadas nos cálculos onde se adotou K igual a 0,3.

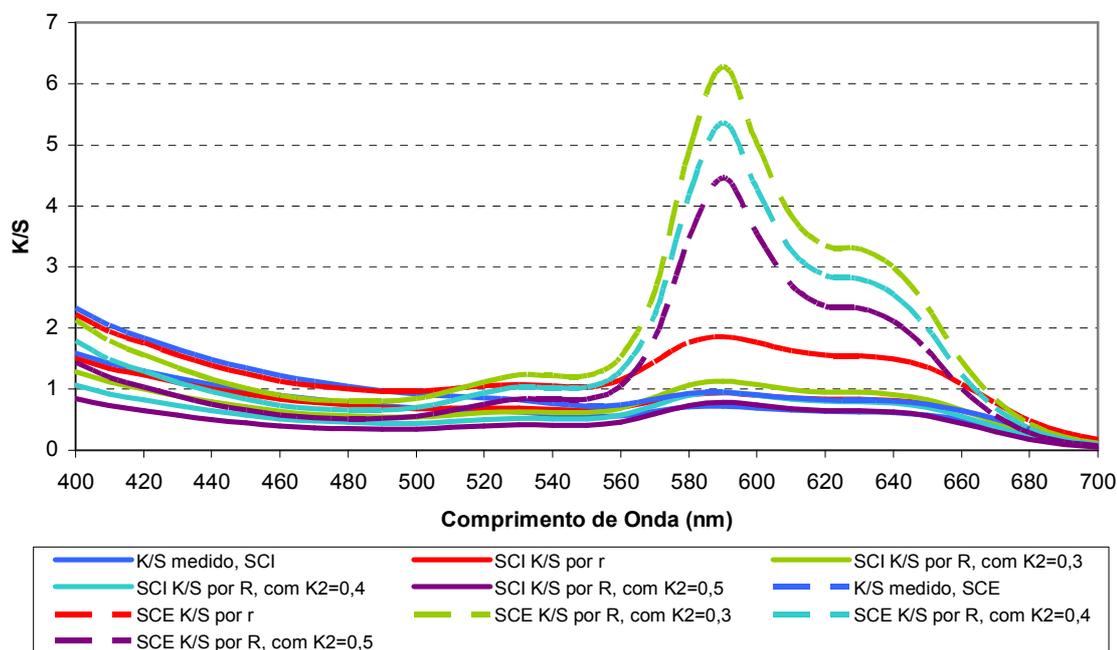


Figura B.1 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% em massa de pigmento, sendo a proporção utilizada: 0,8 Azul e 0,2 Mostarda, com valores de K iguais a 0,3, 0,4 e 0,5.

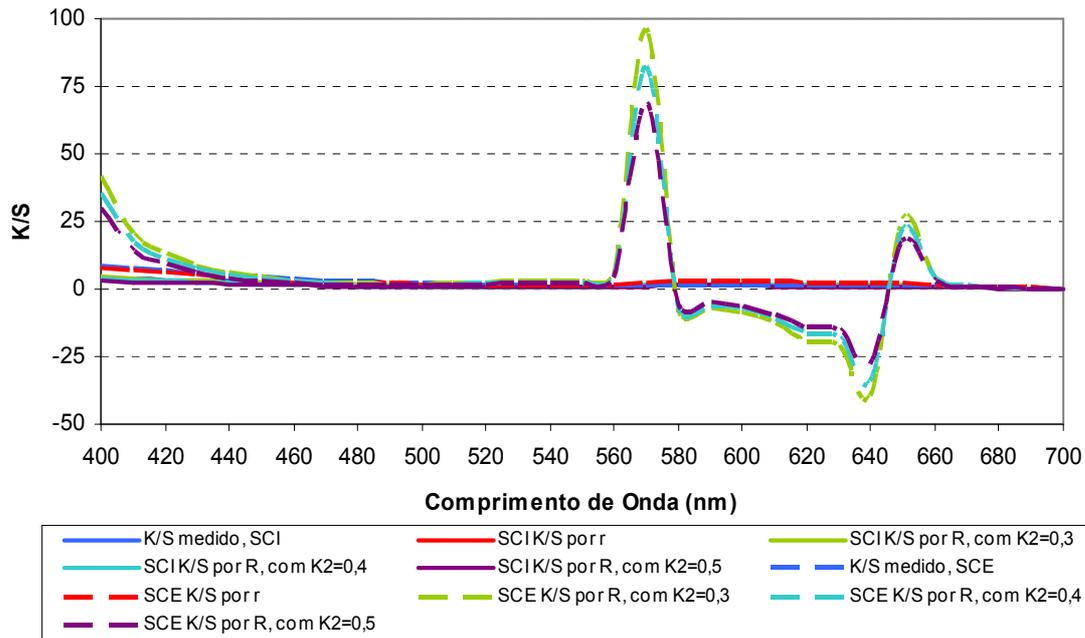


Figura B.2 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% em volume de pigmento, sendo a proporção utilizada: 0,8 Azul e 0,2 Mostarda, com valores de K iguais a 0,3, 0,4 e 0,5.

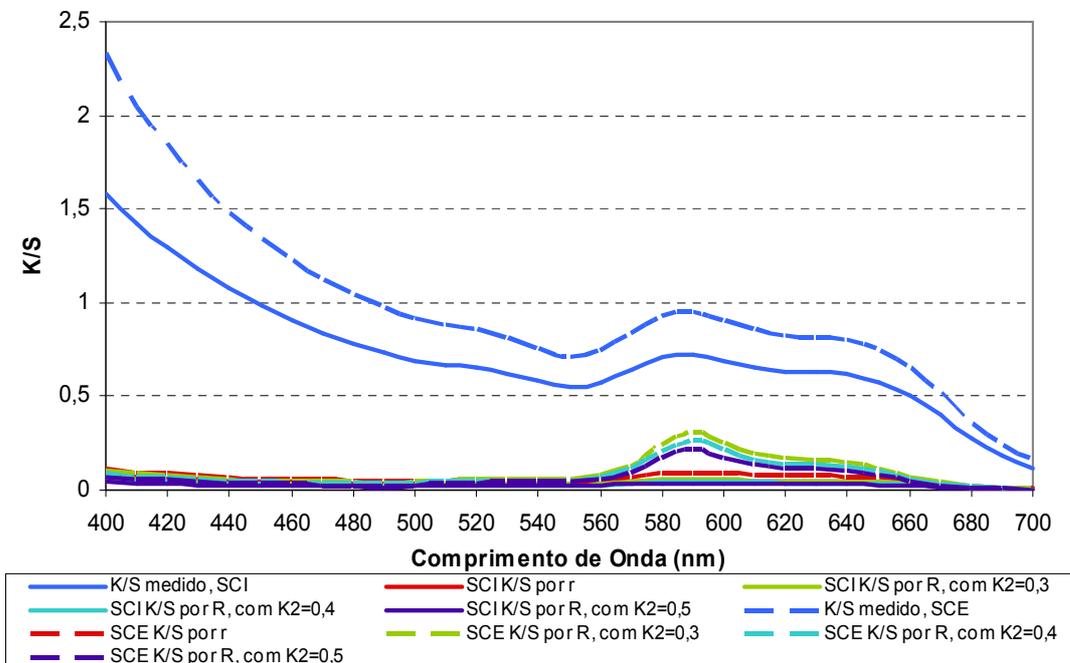


Figura B.3 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% em massa de pigmento, sendo a proporção utilizada: 0,04 Azul e 0,01 Mostarda, com valores de K iguais a 0,3, 0,4 e 0,5.

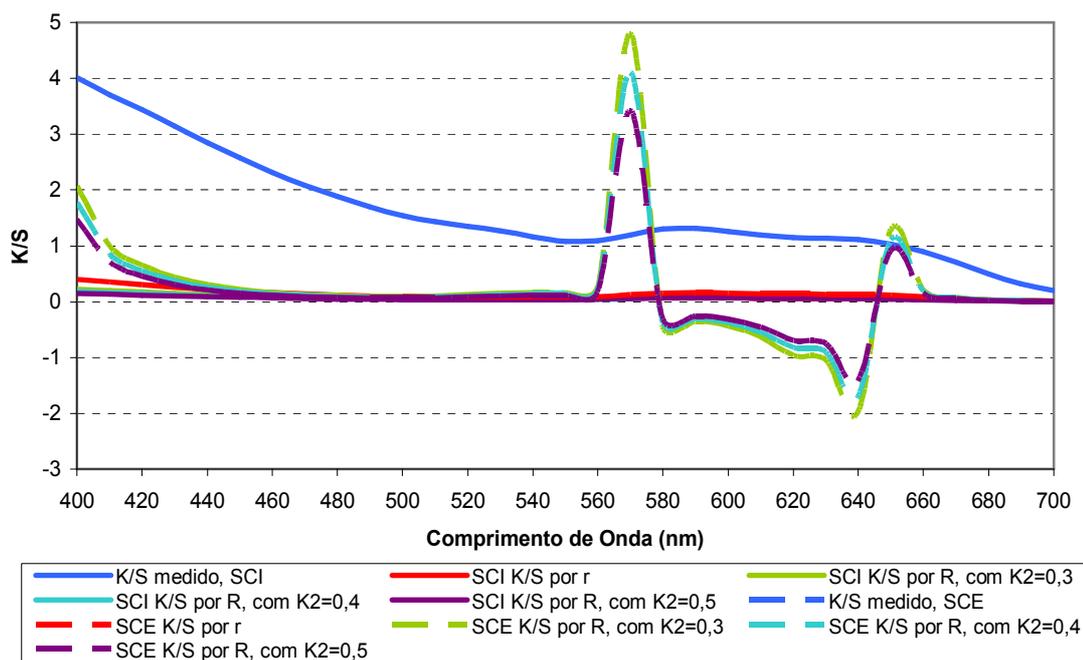


Figura B.4 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% em volume de pigmento, sendo a proporção utilizada: 0,04 Azul e 0,01 Mostarda, com valores de K iguais a 0,3, 0,4 e 0,5.

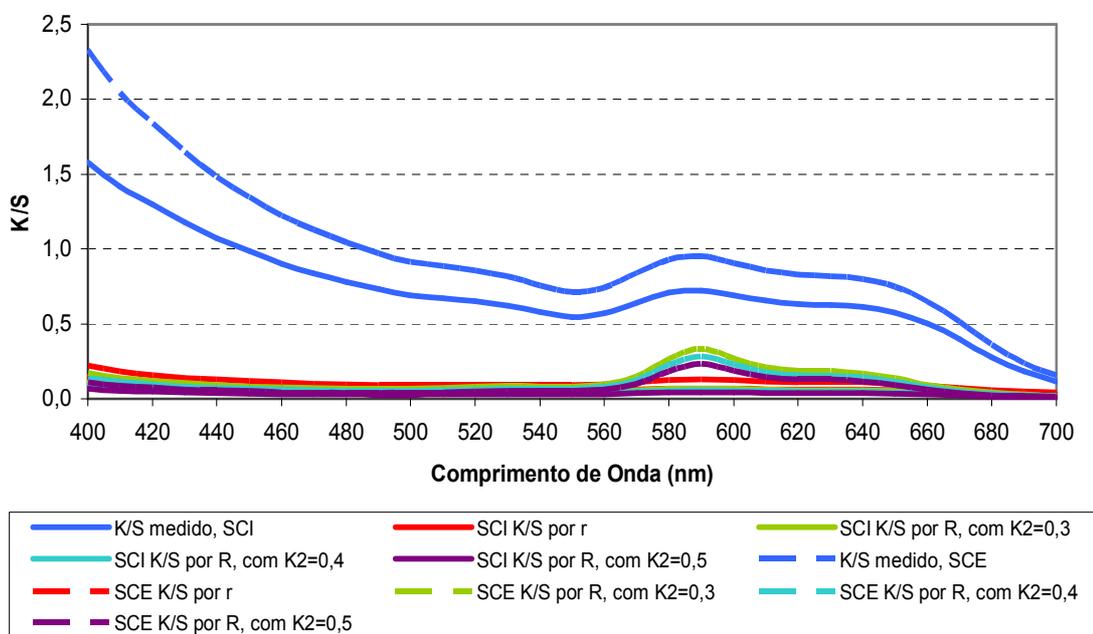


Figura B.5 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% em massa de pigmento, sendo a proporção utilizada: 0,04 Azul e 0,01 Mostarda e 0,95 de Fluxo, com valores de K iguais a 0,3, 0,4 e 0,5.

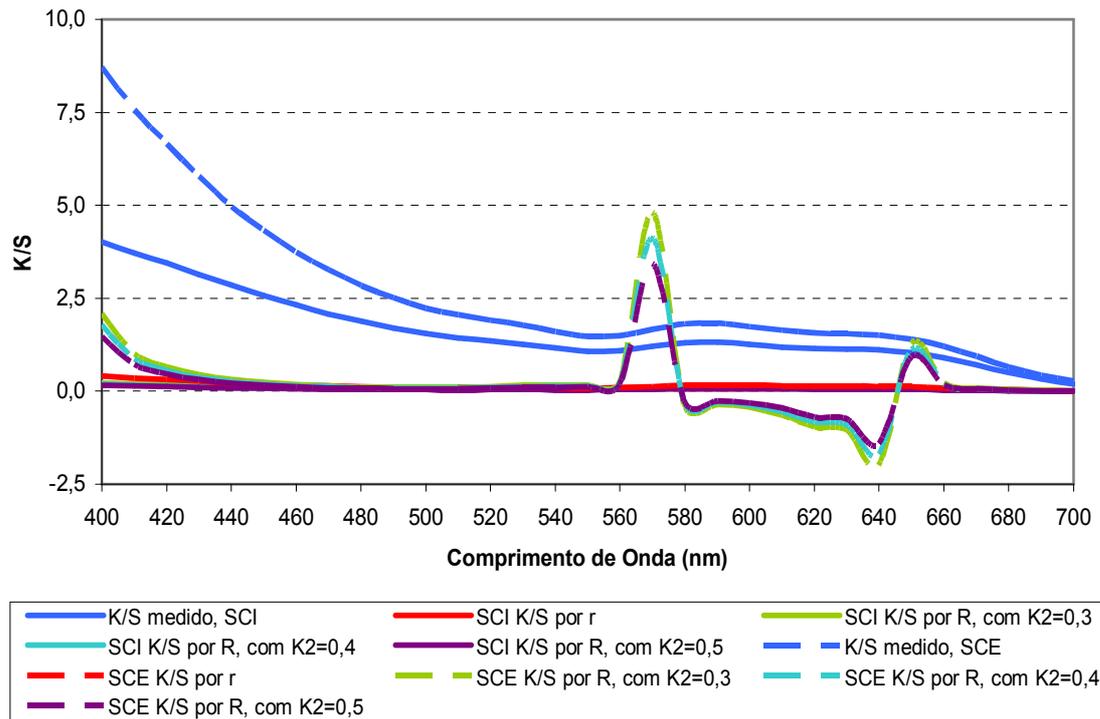


Figura B.6 Curvas de Refletância versus Comprimento de Onda para as tintas preparadas com 5% em volume de pigmento, sendo a proporção utilizada: 0,04 Azul e 0,01 Mostarda e 0,95 de Fluxo, com valores de K iguais a 0,3, 0,4 e 0,5.

Tabela C.3 Planilha com exemplos das medidas e dos cálculos envolvidos na determinação das curvas de Refletância, de K/S versus Comprimento de Onda e desvios para as tintas com 5% em massa de pigmento total.

Teor de pig		Status	% Reflectance													
Name			400	420	460	480	520	540	560	600	620	640	680	700		
5%	M1	SCI/100	18,910	21,660	29,590	35,920	51,230	58,160	63,940	70,480	72,010	72,790	73,580	73,650		
		SCE/100	14,160	16,940	24,950	31,310	46,660	53,620	59,430	66,020	67,590	68,400	69,220	69,280		
		R (SCE)	0,142	0,169	0,250	0,313	0,467	0,536	0,594	0,660	0,676	0,684	0,692	0,693		
		Rcorr	0,224	0,263	0,369	0,446	0,612	0,678	0,730	0,786	0,799	0,805	0,812	0,812		
		Azul 100	Amarelo 0	K/S	1,346	1,032	0,539	0,343	0,123	0,076	0,050	0,029	0,025	0,024	0,022	0,022
				K/S prev c	1,346	1,032	0,539	0,343	0,123	0,076	0,050	0,029	0,025	0,024	0,022	0,022
				Rincluso	0,189	0,217	0,296	0,359	0,512	0,582	0,639	0,705	0,720	0,728	0,736	0,737
				K/S prev f	1,249	0,967	0,514	0,329	0,119	0,073	0,048	0,028	0,024	0,023	0,021	0,021
				Dif cálculo	7,203	6,236	4,611	4,086	3,764	3,767	3,838	3,926	3,725	3,534	3,337	3,434
				Dif. Cálculo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5%	M3	SCI/100	20,160	22,910	28,420	30,700	33,740	35,670	36,020	32,750	34,170	34,710	48,360	62,040		
		SCE/100	15,390	18,180	23,770	26,100	29,240	31,190	31,580	28,350	29,800	30,350	43,970	57,640		
		R (SCE)	0,154	0,182	0,238	0,261	0,292	0,312	0,316	0,284	0,298	0,304	0,440	0,576		
		Rcorr	0,241	0,280	0,354	0,384	0,422	0,445	0,450	0,411	0,429	0,435	0,585	0,715		
		Azul 80	Amarelo 20	K/S	1,192	0,924	0,589	0,495	0,396	0,346	0,337	0,421	0,381	0,367	0,147	0,057
				K/S prev c	1,142	0,880	0,539	0,475	0,530	0,539	0,600	0,957	0,842	0,806	0,235	0,071
				Rincluso	0,202	0,229	0,284	0,307	0,337	0,357	0,360	0,328	0,342	0,347	0,484	0,620
				K/S prev f	1,108	0,868	0,561	0,474	0,382	0,335	0,327	0,410	0,371	0,358	0,144	0,055
				Dif cálculo	7,025	6,078	4,775	4,256	3,427	3,234	2,960	2,780	2,535	2,455	2,562	2,942
				Dif. Cálculo	4,197	4,834	8,528	4,172	-33,768	-55,763	-78,138	-127,047	-121,010	-119,823	-59,217	-23,792
5%	M12	SCI/100	21,900	24,470	25,830	23,720	20,030	19,860	18,940	15,410	16,340	16,690	29,350	48,430		
		SCE/100	17,030	19,640	21,100	19,070	15,480	15,370	14,490	11,010	11,960	12,310	24,950	44,010		
		R (SCE)	0,170	0,196	0,211	0,191	0,155	0,154	0,145	0,110	0,120	0,123	0,250	0,440		
		Rcorr	0,264	0,300	0,320	0,292	0,243	0,241	0,229	0,178	0,192	0,197	0,369	0,585		
		Azul 50	Amarelo 50	K/S	1,023	0,816	0,725	0,856	1,182	1,194	1,302	1,905	1,704	1,638	0,539	0,147
				K/S prev c	0,836	0,651	0,538	0,672	1,139	1,233	1,425	2,349	2,066	1,979	0,554	0,144
				Rincluso	0,219	0,245	0,258	0,237	0,200	0,199	0,189	0,154	0,163	0,167	0,294	0,484
				K/S prev f	0,947	0,763	0,684	0,811	1,122	1,140	1,245	1,816	1,633	1,571	0,523	0,143
				Dif cálculo	8,044	7,070	5,973	5,598	5,344	4,775	4,550	4,885	4,370	4,282	3,000	2,835
				Dif. Cálculo	18,275	20,205	25,773	21,551	3,591	-3,206	-9,477	-23,317	-21,238	-20,809	-2,780	2,242
5%	M5	SCI/100	31,960	34,960	30,640	24,840	18,200	17,560	16,320	12,840	13,630	13,900	25,580	44,570		
		SCE/100	27,160	30,200	26,000	20,280	13,770	13,180	11,970	8,540	9,340	9,620	21,270	40,240		
		R (SCE)	0,272	0,302	0,260	0,203	0,138	0,132	0,120	0,085	0,093	0,096	0,213	0,402		
		Rcorr	0,397	0,433	0,382	0,309	0,218	0,210	0,192	0,140	0,152	0,157	0,322	0,546		
		Azul 20	Amarelo 80	K/S	0,459	0,370	0,499	0,774	1,401	1,490	1,702	2,642	2,360	2,272	0,715	0,189
				K/S prev c	0,531	0,423	0,537	0,869	1,749	1,926	2,251	3,740	3,290	3,152	0,873	0,217
				Rincluso	0,320	0,350	0,306	0,248	0,182	0,176	0,163	0,128	0,136	0,139	0,256	0,446
				K/S prev f	0,433	0,351	0,476	0,740	1,340	1,431	1,636	2,530	2,269	2,190	0,697	0,185
				Dif cálculo	5,873	5,384	4,754	4,654	4,494	4,085	4,402	4,432	3,995	3,770	2,496	2,207
				Dif. Cálculo	-15,671	-14,306	-7,706	-12,224	-24,881	-29,295	-32,232	-41,555	-39,426	-38,731	-22,130	-14,923
5%	M2	SCI/100	36,830	39,530	29,630	21,820	14,430	13,620	12,480	9,590	10,200	10,410	20,670	39,410		
		SCE/100	32,020	34,780	25,000	17,280	10,020	9,250	8,150	5,310	5,930	6,150	16,380	35,090		
		R (SCE)	0,320	0,348	0,250	0,173	0,100	0,093	0,082	0,053	0,059	0,062	0,164	0,351		
		Rcorr	0,455	0,486	0,370	0,268	0,163	0,151	0,134	0,089	0,099	0,102	0,255	0,490		
		Azul 0	Amarelo 100	K/S	0,327	0,271	0,537	1,001	2,156	2,389	2,801	4,668	4,106	3,934	1,086	0,266
				K/S prev c	0,327	0,271	0,537	1,001	2,156	2,389	2,801	4,668	4,106	3,934	1,086	0,266
				Rincluso	0,368	0,395	0,296	0,218	0,144	0,136	0,125	0,096	0,102	0,104	0,207	0,394
				K/S prev f	0,309	0,258	0,513	0,954	2,046	2,272	2,666	4,399	3,897	3,746	1,057	0,260
				Dif cálculo	5,357	4,894	4,537	4,675	5,098	4,894	4,819	5,771	5,098	4,776	2,630	2,117
				Dif. Cálculo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela C.4 Planilha das medidas dos valores de Refletância em função do Comprimento de Onda para o Fluxo Vítreo e o Esmalte cerâmico (base).

		410	430	450	470	490	510	530	550	570	590	610	630	650	670	690
Fluxo	SCI/100	71,090	74,780	76,190	77,550	78,690	79,410	79,950	80,330	80,700	80,840	81,050	80,940	80,850	80,770	80,890
	SCE/100	66,040	69,780	71,230	72,650	73,860	74,650	75,230	75,660	76,090	76,270	76,530	76,440	76,390	76,320	76,460
Esmalte	SCI/100	71,800	75,090	76,390	77,520	78,620	79,320	79,890	80,350	80,870	81,190	81,400	81,470	81,410	81,530	81,710
	SCE/100	67,370	70,680	72,010	73,180	74,340	75,080	75,700	76,200	76,770	77,130	77,380	77,480	77,440	77,590	77,780

Tabela C.5 Planilha dos cálculos envolvidos na determinação das curvas de K/S versus Comprimento de Onda (medidas e calculadas) e desvios para as tintas com 1%, 3% e 5% em massa de pigmento total (proporções de pigmentos: 80%-20%, 50%-50% 20%-80%).

1%	80-20 exp	0,514	0,567	0,605	0,635	0,661	0,681	0,691	0,705	0,708	0,684	0,688	0,699	0,703	0,726	0,779
	80-20 calc	0,537	0,589	0,624	0,652	0,680	0,707	0,727	0,747	0,758	0,755	0,761	0,767	0,769	0,778	0,803
	50-50 exp	0,604	0,653	0,675	0,678	0,667	0,656	0,638	0,641	0,633	0,589	0,590	0,603	0,608	0,639	0,720
	50-50 calc	0,587	0,636	0,656	0,660	0,654	0,654	0,651	0,661	0,661	0,637	0,640	0,650	0,653	0,674	0,731
	20-80 exp	0,632	0,678	0,684	0,660	0,613	0,577	0,540	0,533	0,517	0,458	0,458	0,473	0,478	0,520	0,633
	20-80 calc	0,637	0,683	0,689	0,667	0,628	0,602	0,575	0,575	0,564	0,518	0,519	0,532	0,536	0,569	0,660
		400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
3%	100-0 exp	0,336	0,383	0,433	0,490	0,561	0,632	0,695	0,744	0,780	0,803	0,817	0,826	0,830	0,832	0,834
	80-20 exp	0,341	0,386	0,426	0,462	0,492	0,517	0,529	0,550	0,554	0,516	0,521	0,537	0,543	0,578	0,668
	80-20 calc	0,377	0,422	0,457	0,487	0,523	0,568	0,608	0,644	0,669	0,676	0,687	0,697	0,701	0,710	0,739
	50-50 exp	0,429	0,474	0,497	0,495	0,469	0,448	0,421	0,422	0,409	0,350	0,351	0,367	0,373	0,416	0,541
	50-50 calc	0,440	0,481	0,493	0,482	0,466	0,471	0,476	0,495	0,502	0,485	0,492	0,503	0,507	0,529	0,597
	20-80 exp	0,473	0,512	0,509	0,462	0,387	0,338	0,291	0,283	0,264	0,204	0,203	0,219	0,224	0,266	0,402
20-80 calc	0,502	0,540	0,528	0,477	0,410	0,374	0,345	0,345	0,336	0,294	0,296	0,309	0,314	0,347	0,455	
		400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
5%	100-0 exp	0,224	0,263	0,310	0,369	0,446	0,531	0,612	0,678	0,730	0,764	0,786	0,799	0,805	0,808	0,812
	80-20 exp	0,241	0,280	0,319	0,354	0,384	0,409	0,422	0,445	0,450	0,406	0,411	0,429	0,435	0,475	0,585
	80-20 calc	0,270	0,308	0,339	0,369	0,411	0,467	0,522	0,573	0,611	0,629	0,646	0,659	0,665	0,674	0,700
	50-50 exp	0,264	0,300	0,322	0,320	0,292	0,271	0,243	0,241	0,229	0,177	0,178	0,192	0,197	0,237	0,369
	50-50 calc	0,339	0,375	0,382	0,370	0,357	0,370	0,387	0,415	0,432	0,427	0,437	0,449	0,454	0,472	0,533
	20-80 exp	0,397	0,433	0,430	0,382	0,309	0,261	0,218	0,210	0,192	0,140	0,140	0,152	0,157	0,194	0,322
20-80 calc	0,409	0,442	0,426	0,370	0,304	0,274	0,252	0,256	0,253	0,224	0,228	0,239	0,243	0,270	0,367	
0-100 exp	0,455	0,486	0,455	0,370	0,268	0,210	0,163	0,151	0,134	0,089	0,089	0,099	0,102	0,135	0,255	

Tabela C.6 Planilha com exemplos dos cálculos envolvidos na determinação das curvas de K/S versus Comprimento de Onda (medidas e calculadas) e desvios para as tintas com 1%, 3% e 5% em volume de pigmento total (proporções de pigmentos: 80%-20%, 50%-50% 20%-80%).

		410	430	450	470	490	510	530	550	570	590	610	630	650	670	690
100-0 azul	1%	0,530	0,403	0,293	0,196	0,124	0,076	0,049	0,033	0,025	0,020	0,018	0,017	0,016	0,016	0,016
	3%	1,516	1,159	0,832	0,548	0,334	0,194	0,113	0,069	0,045	0,034	0,027	0,024	0,023	0,022	0,021
	5%	4,668	3,437	2,334	1,460	0,857	0,479	0,268	0,154	0,095	0,065	0,050	0,043	0,039	0,037	0,036
	K	1,035	0,759	0,510	0,316	0,183	0,101	0,055	0,030	0,018	0,011	0,008	0,007	0,006	0,005	0,005
F0	-0,866	-0,609	-0,378	-0,213	-0,112	-0,052	-0,021	-0,005	0,003	0,006	0,008	0,008	0,009	0,009	0,009	
			0,293													
		410	430	450	470	490	510	530	550	570	590	610	630	650	670	690
0-100 mostarda	1%	0,086	0,078	0,101	0,165	0,253	0,356	0,435	0,437	0,610	0,763	0,685	0,658	0,591	0,360	0,125
	3%	0,216	0,210	0,295	0,527	0,854	1,255	1,609	1,642	2,429	3,179	2,796	2,662	2,334	1,307	0,403
	5%	0,413	0,407	0,579	1,074	1,805	2,801	3,781	3,957	6,311	8,762	7,529	7,057	5,996	2,938	0,802
	K	0,082	0,082	0,120	0,227	0,388	0,611	0,837	0,880	1,425	2,000	1,711	1,600	1,352	0,644	0,169
F0	-0,007	-0,015	-0,034	-0,093	-0,194	-0,363	-0,568	-0,628	-1,159	-1,765	-1,463	-1,340	-1,081	-0,398	-0,065	