

## Utilização da Espectrofotometria no Estudo da Influência do Percentual de Zirconita na Opacificação de um Esmalte Transparente

**Luciana Maccarini Schabbach<sup>1\*</sup>, Adriano Michael Bernardin<sup>2</sup>  
e Márcio Celso Fredel<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Depto. de Engenharia Mecânica, Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC

\* e-mail: luciana@pg.materiais.ufsc.br

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul  
Catarinense/UNESC, Criciúma - SC

**Resumo:** Todos os componentes do esmalte (frita, pigmento, opacificante) podem afetar a cor do esmalte. Normalmente maior ênfase é dada ao pigmento, embora outros elementos (opacificantes e precipitados destes) tenham igual importância no desenvolvimento da cor do esmalte. A opacidade de um esmalte é afetada pelo tamanho de partícula, índice de refração e volume do opacificante presente. Neste trabalho é avaliada a influência do percentual de zirconita (silicato de zircônio,  $ZrSiO_4$ ) na opacificação de um esmalte transparente. A caracterização da cor dos vidrados foi feita através da medida dos parâmetros de cor  $L^*, a^*, b^*$  e das curvas de reflectância espectral das superfícies por meio de um espectrofotômetro. O espalhamento da luz (opacificação) foi também avaliado através da relação dos coeficientes de absorção da luz (K) e espalhamento (S) da teoria de Kubelka-Munk. Através da medida dos espectros de reflectância e da relação K/S de Kubelka-Munk constatou-se que para percentuais de zirconita superior a 12% não ocorreu alteração significativa na opacificação.

**Palavras-chaves:** opacificante, cor, Kubelka-Munk

### Introdução

Os principais fatores que determinam o espalhamento da luz e, conseqüentemente, afetam a opacidade de um sistema bifásico são: tamanho de partícula, índice de refração e volume de partículas da segunda fase presente. Para opacificação de esmaltes e sistemas vidro-silicatos que têm índice de refração na faixa de 1,49 a 1,65, o opacificante, para ser efetivo, tem que ter um índice de refração substancialmente diferente deste valor, tamanho de partícula próximo ao comprimento da luz incidente e uma fração volumétrica alta<sup>3</sup>. A zirconita atualmente usada como opacificante possui alto índice de refração (1,96), uma alta dispersão e é consideravelmente mais barata que o óxido de titânio, também muito usado como opacificante.

O sistema CIELAB ou  $L^*, a^*, b^*$  é o mais usado para medir a cor de uma superfície cerâmica esmaltada, embora este apresente algumas falhas. Os valores  $L^*, a^*, b^*$  na

maioria das vezes não são relacionados com as concentrações dos pigmentos ou opacificantes adicionadas ao esmalte, dificultando a utilização desses parâmetros para o ajuste da cor. Melhores resultados são obtidos utilizando a teoria de Kubelka-Munk (K-M)<sup>1</sup>.

O modelo de K-M relaciona os coeficientes de absorção (K) e espalhamento (S) com a reflectância ( $R_\infty$ ), de acordo com a Equação 1:

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

A Equação 1 não considera a reflectância especular e interna. Uma correção na equação que considera estes fatores foi feita por Fresnel (1971) para materiais cerâmicos:

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

A Equação 2 fornece a razão dos parâmetros de K-M (K/S) para qualquer material cerâmico a partir dos dados de reflectância<sup>1</sup>.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do percentual de zirconita na opacificação de um esmalte transparente através dos espectros de reflectância e dos parâmetros.

### Procedimento Experimental

Neste trabalho foi utilizado um esmalte transparente para monoqueima obtido a partir da moagem em moinhos excêntricos de 92% de uma frita (à base de Zn e Ca), 8% de caulim e 50% de água, durante 30 min. A opacificação deste foi feita com a zirconita malha 500, granulometria mais usada industrialmente. O percentual em massa de zirconita adicionado em cada carga de moagem variou de 0 a 16%. A Tabela 1 apresenta a distribuição granulométrica da zirconita utilizada. Os esmaltes (com densidades previamente ajustadas) foram aplicados a binil (espessura de camada de 0,6 mm) sobre substratos cerâmicos engobados.

Os corpos de prova foram submetidos a queima num forno a rolos semi-industrial à temperatura máxima de queima de  $1170 \pm 10$  °C num ciclo de 35 min. Para a medida dos parâmetros de cor  $L^*, a^*, b^*$  e das curvas de reflectância espectral das superfícies vidradas foi usado um espectrofotômetro Hunter Lab Color Quest com geometria 45/0, luz  $D_{65}$  e ângulo de 10° com componente especular inclusa. A opacificação dos vidrados resultantes foi analisada mediante a relação dos coeficientes de absorção e espalhamento (K/S), calculada a partir da Equação 2 com os dados de reflectância espectral.

**Tabela 1.** Distribuição granulométrica a laser da zirconita utilizada.

% de Partículas	Tamanho de Partícula (µm)
10	< 0.39
50	< 2.34
90	< 11.15
100	< 23.00

**Tabela 2.** Parâmetros  $L^*, a^*, b^*$  do engobe e dos vidrados.

% de Opacificante	$L^*$	$a^*$	$b^*$
engobe	91.8	0.4	2.8
0	88.4	-0.5	3.6
2	89.3	-0.8	3.6
4	88.9	-0.8	2.4
6	90.7	-0.8	2.0
8	91.3	-0.7	1.7
10	91.6	-0.5	1.7
12	93.1	-0.7	1.8
14	92.4	-0.7	1.2
16	93.0	-0.7	1.3

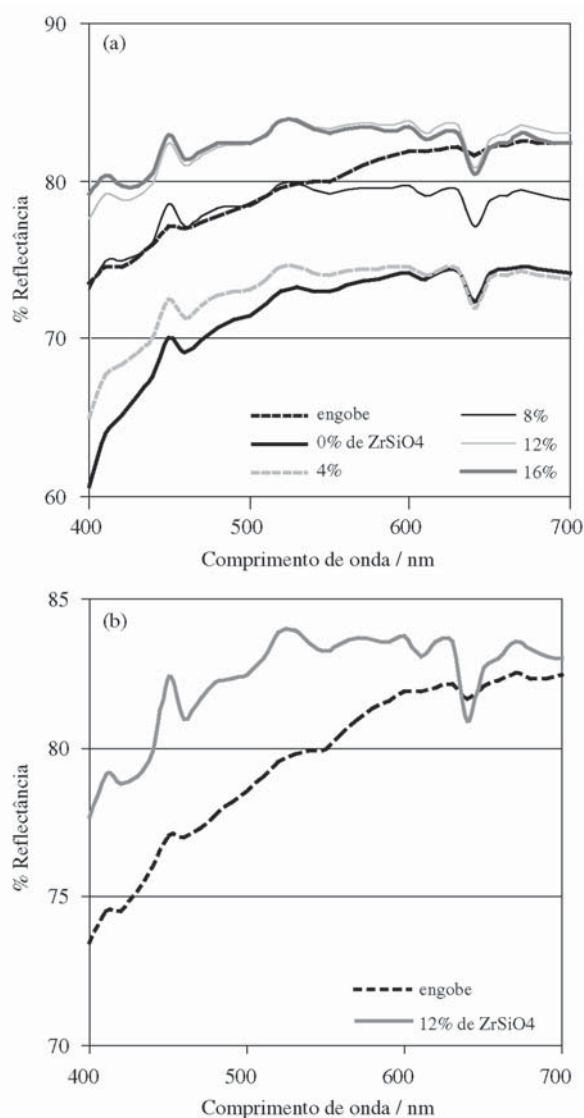
### Resultados e Discussões

A Tabela 2 apresenta valores referentes aos parâmetros  $L^*, a^*, b^*$  do engobe (após queima) e dos vidrados opacificados.  $L$  indica a luminosidade, +a (vermelho), -a (verde), +b (amarelo) e -b (azul).

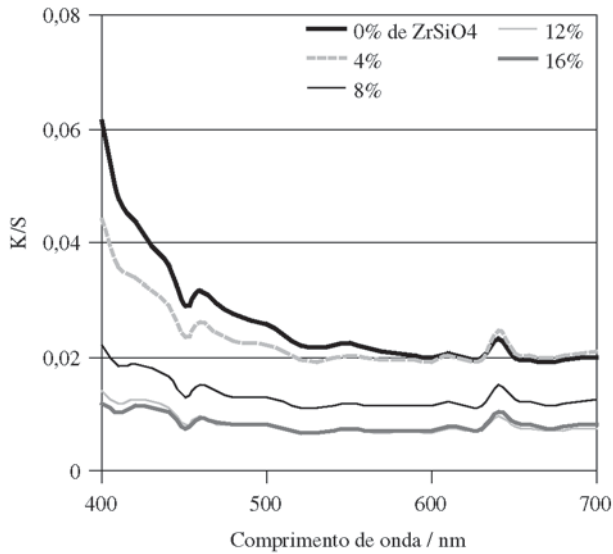
As reflectâncias espectrais do engobe e dos vidrados opacificados são mostradas na Fig. 1a. A Fig. 1b compara a reflectância do engobe e do vidrado com 12% de zirconita, mostrando o aumento da reflectância.

A relação dos coeficientes de absorção e espalhamento de Kubelka-Munk (K/S) em função do comprimento de onda é apresentada na Fig. 2.

A Fig. 3 mostra a variação da relação K/S em função do percentual de opacificante (zirconita) no esmalte.



**Figura 1.** Curvas (a) reflectância espectral do engobe e dos vidrados opacificados e (b) reflectância do engobe e do vidrado com 12% de zirconita.



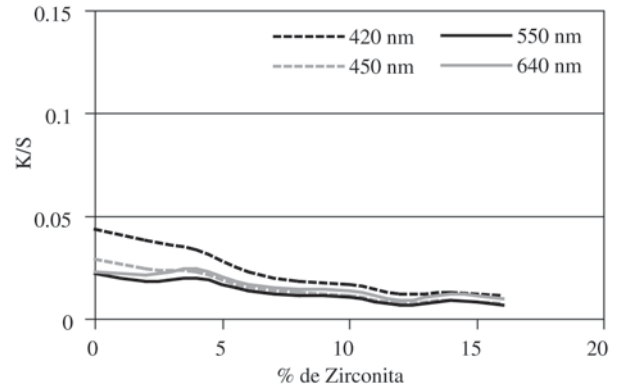
**Figura 2.** K/S em função do comprimento de onda para os vidrados analisados.

## Conclusões

Os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  fornecem apenas indicações da cor e da opacidade, visto que ambos não estão relacionados de maneira quantitativa com os percentuais de opacificante no esmalte.

Através da medida dos espectros de reflectância e da relação K/S de Kubelka-Munk constatou-se que para o esmalte transparente utilizado um maior espalhamento da luz (maior opacificação) ocorreu para um teor de 12% de zirconita. Percentuais superiores (14 e 16%) não apresentaram alteração significativa na opacificação tanto pela análise visual como pela análise dos parâmetros de Kubelka-Munk.

Os parâmetros de Kubelka-Munk (K/S), obtidos a partir das reflectâncias espectrais, fornecem informações im-



**Figura 3.** K/S em função do percentual de opacificante no esmalte.

portantes para o desenvolvimento de cores e novas formulações, pois permitem relacionar a absorção ou espalhamento da luz com o percentual de opacificante utilizado.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa Ferro Enamel do Brasil, ao Centro de Tecnologia em Cerâmica e a CAPES pelo apoio fornecido para o desenvolvimento deste trabalho.

## Referências Bibliográficas

1. Eppler, R.A. "Predicting the Color of a Ceramic Glaze" *Ceramic Bulletin*, v. 69, n. 2, p. 228-230, 1990.
2. Blonski, R.P. "The Effect of Zirconita Dissolution on the Color Stability of Glazes", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, v. 15, n. 1, p. 249-265, 1994.
3. Kingery, W.D. *et al.* Introduction to Ceramic, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons, 1960.
4. Booth, F.T. "The Principles of Glaze Opacification with Zirconium Silicate", *Trans. Bri. Ceram. Soc.*, v. 58, p. 532-564, 1959.