

Controle de Qualidade para Revestimentos Cerâmicos Através da Análise Colorimétrica de Superfície Vidrada Monocromática

**Paula Pinheiro Machado^{1,2}, Dachamir Hotza^{1,3},
Carlos Petter², e Carlos Pérez Bergmann²**

¹*Centro de Tecnologia em Cerâmica - CTC, Criciúma - SC;*

e-mail: ctc@ponta.com.br

²*Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre - RS;*

e-mail:paulapm@vortex.ufrgs.br

³*Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis - SC*

Resumo: A análise colorimétrica por espectrofotometria é empregada neste trabalho como uma técnica de controle de qualidade de superfícies vidradas de revestimentos cerâmicos. Aplicou-se a metodologia de avaliação e controle colorimétrico, utilizada atualmente pela indústria têxtil, em superfícies vidradas planas e monocromáticas, através de análise instrumental. A técnica tem como princípios básicos a escolha de uma peça cerâmica como tom padrão e a medição de cor na superfície das peças cerâmicas amostradas utilizando-se o sistema de leitura CIELab. Finalmente, com base nas tolerâncias colorimétricas definidas pelo analista em função da luminosidade, tonalidade e saturação, foram confrontados os dados das amostras e do padrão e calculados os índices de variação de tonalidades (ΔE^*). As representações gráficas das medidas colorimétricas foram usadas como indicativo de variabilidade do processo produtivo, tendo em vista a padronização das características superficiais do vidrado. Esta permitiu maior confiabilidade quanto à repetibilidade da avaliação colorimétrica do revestimento, quando comparada à avaliação subjetiva associada a visão humana.

Palavras-chave: *colorimetria, CIELAB, vidrado, controle*

Introdução

Para a indústria cerâmica, no que se refere à aparência final do seu produto, em particular à cor exibida pelo vidrado, urge que se controle com maior eficiência todas as etapas do processo produtivo, dando especial atenção para a repetibilidade desta característica ajustada na linha de produção. Assim, reveste-se de elevada importância o conhecimento que o ceramista possui sobre as matérias-primas com que trabalha. Desta forma, o seu relacionamento com os fabricantes de matérias-primas (principalmente pigmentos), deve incluir o conhecimento do tipo de controle que estes realizam no seu processo produtivo, que garantirá as características dos produtos fornecidos.

Em verdade, a indústria cerâmica nacional conhece muito pouco, e por isso pouco aplica, os fenômenos de formação da cor, principalmente quando os mesmos en-

volvem processos de queima dos pigmentos corantes. Ainda que haja o interesse de controlar este fenômeno, algumas empresas adotam o método de avaliação visual numa tentativa de minimizar as variações de tonalidades

O tipo de ensaio colorimétrico mais comum realizado pelo técnico do laboratório de esmaltes para o controle das matérias-primas (pigmento) e/ou suspensões das misturas destes pigmentos, é o da comparação visual. Este consiste da dispersão de uma determinada concentração de pigmento sob uma base de esmalte que aplicada em uma peça cerâmica (lado a lado pigmento e/ou formulação padrão vs. amostra) são queimados e dão como resultado da avaliação-comparação visual a aceitabilidade ou não do lote. A informação que dele resulta permite minimizar ou mesmo eliminar os problemas de ajuste de cores, os quais se devem normalmente ao desconhecimento dos valores da 'força colorística'.

Na indústria cerâmica, pela alteração cromática ocasionada durante a queima, a formulação propriamente dita (predição de cor, conhecidas as concentrações de participantes na mistura) fica dificultada. Em trabalhos futuros serão mostrados os avanços neste campo.

No presente trabalho foi medida a cor de vidro queimado, com o objetivo de mostrar a aplicação da noção de diferença cromática como ferramenta de ajuste do processo produtivo e controle da cor.

Definição do sistema CIELAB

Um dos sistemas de medidas colorimétricas recomendado pelo CIE (Comissão Internationale d'Éclairage) desde 1976 e comumente usado na indústria cerâmica é o CIELAB.

A definição de cor baseada nos valores (tristímulus)³, representadas através das coordenadas X, Y e Z apresenta o inconveniente de não dispor de ferramentas adequadas para os estudos visando diferenciar duas cores. O sistema CIELAB converte estes valores num espaço uniforme de cor para as coordenadas L*, a*, b*, como mostra a Fig. 1³. Este sólido de cor fornece informações tanto sobre a cromaticidade quanto sobre a luminosidade da amostra, e reproduz bem a experiência visual.

De fato, os valores dos estímulos segundo X, Y e Z são transformados em valores que são agora representados nos eixos igualmente ortogonais; L*, eixo central da luminosidade, que numa escala de 0 a 100, representa o percurso do espaço cor desde o preto ao branco; a* o eixo que representa a variação entre o verde, valores negativos, ao vermelho, valores positivos; e por fim o eixo b*, que representa a variação de azul, valores negativos e amarelo valores, positivos. Os eixos a* e b* intersectam-se por ângulos retos na origem (0,0), correspondentes ao ponto acromático. A direção perpendicular ao eixo negro-branco é uma indi-

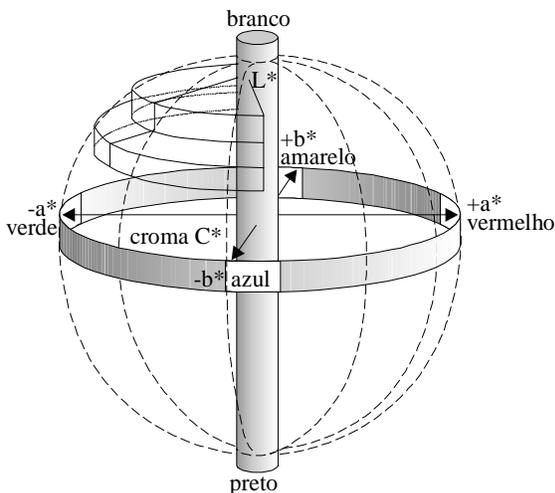


Figura 1. Diagrama do sólido de cor no espaço L*, a*, b*.

cação da tonalidade e a distância para este eixo é indicação da intensidade da cor ou saturação.

Uma cor em qualquer um dos planos a* b* também pode ser descrita em termos de cromaticidade C* que é a distância de sua coordenada (a,b) origem acromática (0,0), e do seu ângulo de tonalidade, h°, o qual é medido em graus numa escala de 0°-360° seguindo no sentido anti-horário a partir do eixo positivo de a*, no vermelho 0°, passando pelo eixo positivo de b*, no amarelo 90°, contornando e passando pelo verde 180°, pelo azul 270° e retornando ao vermelho 0°-360°, Fig. 2³.

A tonalidade é descrita em termos angulares podendo ser convertida em medida de distância (tonalidade métrica, H*), como mostra a Fig. 3⁴. O eixo de tonalidade métrica H*, segue com ângulos retos até o eixo de cromaticidade passando pelo padrão selecionado, permitindo que as diferenças de cor sejam expressas em termos de três coordenadas retilíneas, as quais quando comparadas com a amostra se apresentam sob o diferencial cromático ΔL^* , ΔC^* e ΔH^* .

Valores positivos de ΔC^* indicam amostras mais cromáticas, e valores negativos indicam menos cromáticas. Valores positivos de ΔH^* significam que a cor desloca-se no sentido anti-horário das tonalidades, acompanhada do aumento regular do ângulo das tonalidades. Se os valores

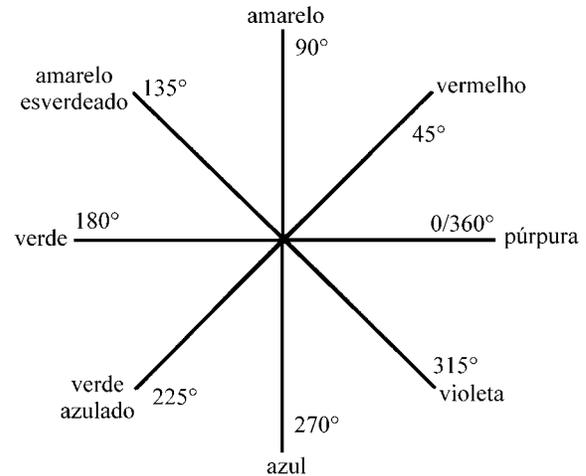


Figura 2. Plano de tonalidades em função de h°_{ab}

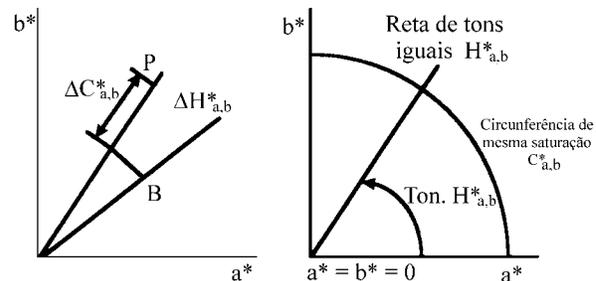


Figura 3. Esquema de saturação para CIELAB.

de ΔH^* são negativos ocorre o inverso. Por exemplo, com um padrão laranja o ΔH^* positivo significa mais amarelado e negativo mais avermelhado, portanto a denominação dada a esta mudança depende da cor do padrão na origem.

A relação entre os valores tristímulos e L^* , a^* , e b^* é dada através das seguintes equações^{1,4}:

$$L^* = 116 (Y/Y_0)^{1,3} - 16$$

$$a^* = 500 [(X/X_0)^{1,3} - (Y/Y_0)^{1,3}]$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_0)^{1,3} - (Z/Z_0)^{1,3}]$$

Onde X_0, Y_0 e Z_0 são valores tristímulos para o branco absoluto (100% de reflectância em toda a faixa do visível).

Desta forma, os valores de H^* e C^* passam a ser determinados pelas seguintes equações:

$$H^*_{ab} = \arctang(b^*/a^*) \quad C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

simultaneamente o valor de DC^* é dado pela equação:

$\Delta C^* = C^*_A - C^*_P$ onde A representa a amostra e P o padrão.

Por fim, o deslocamento na tonalidade é dada pela equação:

$$\Delta H^*_{ab} = [(\Delta E^*_{ab})^2 - (\Delta L^*_{ab})^2 - (\Delta C^*_{ab})^2]^{1/2}$$

Definição das tolerâncias cromáticas

A tolerância instrumental é estabelecida em função dos limites de tolerância da visão humana, que deve ser traduzida em termos de ΔE^* ^{2,4}.

Para facilitar a avaliação de tais diferenças (tolerâncias), assumem-se como constantes os critérios fonte de iluminação, o ângulo de incidência e o ângulo de observação. Não existe um ajuste cromático perfeito, mas para cores lisas em produtos cerâmicos adotam-se valores de ΔE^* num intervalo de 0,5 a 0,7 CIELAB. As discussões entre o fabricante de cerâmicos e o cliente, em relação a que valores adotar para cada produto, têm-se traduzido numa redução das tolerâncias fixadas, minimizando as diferenças encontradas e melhorando a uniformidade cromática do produto. Para este parâmetro, a diferença entre duas cores, definida como ΔE^* , é calculada através da equação

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

onde

$$\Delta L^* = (L^*_P - L^*_A)$$

$$\Delta a^* = (a^*_P - a^*_A)$$

$$\Delta b^* = (b^*_P - b^*_A)$$

Materiais e Métodos

Determinação da configuração e desempenho instrumental

Para a realização das medidas colorimétricas foi utilizado um espectrofotômetro ColorQuest de geometria 45°/0° da HunterLab com fonte de iluminação D₆₅ e ângulo de observação padrão 10°. Como escala de leitura colorimétrica adotou-se o sistema de coordenadas cromáticas do CIE, L^* , a^* , b^* . Os valores obtidos em cada medida colorimétrica são calculados automaticamente pelo *software* específico (Universal), para o tratamento dos dados espectrofotométricos ou podem ser calculados através das equações já apresentadas. Estes são posteriormente usados na construção da curva de reflectância e do gráfico das coordenadas cromáticas.

Materiais

Seleção de amostras para leitura colorimétrica no painel visual

Identificação de peças com número e referência do produto (retiradas da linha de produção).

Em um painel de avaliação visual cujas características construtivas e de iluminação obedecem a norma ISO 10545-2/95 foram avaliadas 10 peças cerâmicas monocromáticas azuis. Os requisitos básicos observados na superfície vidrada foram: planaridade, presença de arranhões (principalmente na zona de leitura), homogeneidade do tom por toda a peça e diferenças entre padrão e amostra no tocante a tonalidade e brilho.

Preparação das amostras

Após observação da superfície e de aceitar a amostra para a realização do ensaio, a superfície foi vigorosamente limpa com álcool Isopropílico. A limpeza teve por objetivo eliminar poeira, marcas de digitais ou algum outro tipo de gordura que, quando presentes na área de leitura, tendem a influenciar a reflectância dando uma resposta não condizente com a realidade.

Leitura Colorimétrica

Colocou-se a peça com a superfície vidrada virada para baixo em direção ao feixe de leitura do equipamento.

Foram realizadas cinco leituras (uma no centro e as outras 4 nos cantos) de cada peça sob uma área focalizada de 25,4 mm² por um tempo médio de cinco segundos.

Resultados e Discussão

Os resultados colorimétricos das 10 amostras ensaiadas e do padrão colorimétrico apresentam-se na Tabela 1 sob a forma de valores médios. O valor limite das tolerâncias de aceitabilidade da cor foi estabelecido como função da tolerância visual do analista que após comparar amostras com o padrão as classificou em “aceitas (A) ou rejeitadas (R)”.

Tabela 1. Valores experimentais de L*, a*, b*, ΔE*, ΔC* e ΔH* para um tom de azul.

	Clas.	L*	a*	b*	ΔE*	ΔC*	ΔH*
Padrão		16,28	18,15	-34,64			
Td+		0,3	0,75	0,75			
Td-		0,3	0,75	0,75			
A1	R	15,69	17,91	-33,91	0,97	-0,05	0
A2	R	16,17	17,35	-33,85	1,12	1,24	-0,2
A3	R	15,35	18,07	-33,94	1,17	1,54	-0,18
A4	A	16,1	17,72	-34,07	0,73	-0,98	-0,31
A5	R	15,66	17,26	-33,69	1,44	0,6	0,52
A6	R	15,86	18,89	-34,92	0,9	-1,25	-0,36
A7	A	16,02	17,42	-33,9	1,06	-0,7	-0,11
A8	R	18,38	18,7	-36,09	2,61	-0,65	0,25
A9	R	18,31	18,55	-35,82	2,38	-1,06	-0,35
A10	A	16,1	18,12	-34,59	0,19	-0,75	0,12

Os valores colorimétricos L*, a*, b* estão também apresentados na Fig. 4 (Padrão vs. Amostras). As amostras que foram aceitas são representadas por pontos de cor cinza e as rejeitadas por pontos de cor vermelha.

Para fins de interpretação o gráfico da Fig. 4 foi dividido em 2 partes. Um retângulo estreito no lado direito, representa a coordenada L* (luminosidade), e um retângulo maior do lado esquerdo que representa as coordenadas a* e b* (tonalidade).

Assim, no que se refere à claridade, as amostras 4, 7 e 10 (pontos de cor cinza), estão dentro do limite de tolerância, caracterizado pelas duas linhas horizontais azuis. As demais amostras (amostras 1, 2, 3, 5, 6, 8 e 9), representadas por pontos de cor vermelha, encontram-se fora deste limite de tolerância. Este resultado permite classificar as primeiras amostras como aceitas e as restantes como rejeitadas, quanto à claridade. Relativamente à tonalidade e à saturação, as amostras 4, 7 e 10, (pontos de cor cinza) estão dentro do limite de tolerância caracterizado pelo retângulo de linhas azuis. Dentro deste limite estão também as amostras 1, 3 e 6, pontos de cor vermelha, que embora aceitas pela pelas coordenadas a* e b*, são rejeitadas pela coordenada L*.

Os resultados obtidos com esta técnica, permitiram avaliar com facilidade, precisão e rapidez, a cor das 10 amostras em estudo. Desta forma fica evidente a aplicabilidade desta técnica tanto no controle da cor das peças em prova industrial, quanto no ajuste dos tons dos esmaltes ou engobes antes de serem liberados para a produção.

Quando a amostra e o padrão têm os valores iguais ou próximos, a representação gráfica dá-se no cruzamento das linhas que compõem o eixo do gráfico. Este é o caso da amostra 10.

Conclusão

Pôde-se observar nesta análise que tanto o DE* das amostras aceitas (4, 7, 10) quanto das rejeitadas (1, 3, 6) permanecem dentro ou muito próximo do limite teórico de trabalhabilidade aceitável, $DE^* \leq 1$.

Amostras não aceitas em L*, a*, b* podem ter sido mais expostas à chama de queima do forno, o que evidencia a hipótese de que certos pigmentos continuam o fenômeno de formação da cor, em regiões distintas da peça, concentrando mais o seu tom e modificando a textura da mesma nesses locais quanto mais tempo ficarem expostos à temperatura de queima.

As significativas variações colorimétricas alertaram para a necessidade de se controlar as características das matérias-primas, das suspensões de engobes e esmaltes até

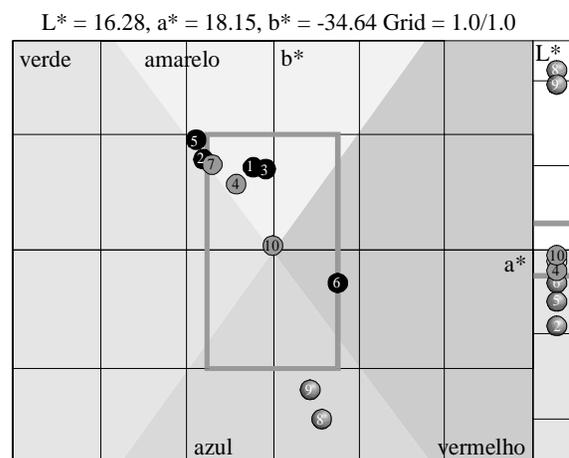


Figura 4. Representação gráfica da luminosidade e da tonalidade com os respectivos limites de aceitabilidade.

os parâmetros de queima (atmosfera e ciclo de queima no forno). Todas elas contribuem para a formação da cor final e desta forma para os desvios detectados.

Bibliografia

1. Lozano, R. Daniel. In *El Color y su Medición*. Editorial Américalee S.R.L., Buenos Aires, 1978.
2. Stasienuk, R.D.; Petrini, J.L. In *Formulación, Medida y Ajuste del Color en Esmaltes Cerâmicos*. Registro na ABC Trabalho nº 590, 1991.
3. Hunter, R.S., Harold, R.W. In *The Measurement of Appearance*, 2ª edição, 1987.
4. Tozzi, N. In *Smalti Ceramic Considerazioni Teoriche e Pratiche*. Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A - 1992.