

Tintas para Decoração Digital (Jato de Tinta) de Revestimentos Cerâmicos: Parte 2 – Fatores Responsáveis pelo Desempenho

A. V. Lot^a, L. J. J. Nieves^a, F. G. Melchiades^{a,b}, A. O. Boschi^a

^a Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

^b Centro de Revestimentos Cerâmicos – CRC, Parque Eco Tecnológico Damha I, São Carlos, SP, Brasil

*e-mail: anavirginia.lot@ppgcm.ufscar.br

Resumo

A tecnologia de decoração de revestimentos por impressão digital se difunde cada vez mais na indústria cerâmica brasileira. Na primeira parte desse trabalho, tintas adquiridas de fabricantes distintos foram avaliadas quanto às suas características colorimétricas e quanto ao seu comportamento de extensão sobre o substrato cerâmico. Diferenças significativas foram observadas entre essas tintas, o que, na prática, resulta em diferenças no seu rendimento, na gama cromática fornecida na impressão e na resolução das imagens impressas. O presente trabalho buscou identificar as causas para as diferenças de comportamento observadas entre as tintas. Constatou-se que tintas de uma mesma cor nominal adquiridas de fornecedores distintos são compostas por diferentes fases pigmentantes, o que explica as variações colorimétricas entre elas. Também foram observadas entre as tintas diferenças de viscosidade que se mostraram relacionadas às diferenças de extensão apresentadas pelas mesmas.

Palavras-chave: tintas pigmentadas, decoração digital, decoração por jato de tinta, revestimentos cerâmicos.

1. Introdução

Na impressão digital tradicional, as imagens coloridas são formadas por pontos de cor ciano, magenta, amarela e preta (quadricromia CMYK). No entanto, na indústria de revestimentos cerâmicos, devido a limitações de desempenho dos pigmentos utilizados [1], o conjunto de impressão é usualmente composto por tintas de cor azul, bege, marrom e preta, fornecendo uma gama cromática mais estreita na impressão.

Tintas dessas quatro cores de fornecedores distintos foram avaliadas na primeira parte deste trabalho [2] em relação ao seu comportamento colorimétrico e seu comportamento de extensão sobre a superfície de peças cerâmicas.

Tintas de fabricantes distintos de uma mesma cor nominal (que supostamente seriam da mesma cor) apresentaram variações colorimétricas significativas entre si. Na prática, isso significa que existirão diferenças na gama cromática fornecida na impressão e, consequentemente, na qualidade cromática das imagens impressas com conjuntos de tintas distintos. Também foram encontradas diferenças na extensão (espalhamento) dessas tintas sobre o substrato cerâmico. Gotas de tintas diferentes emitidas com um mesmo diâmetro inicial produziram pontos de tamanhos diferentes nas peças, o que pode interferir no rendimento dessas tintas e na resolução das imagens impressas com cada conjunto.

Nesse contexto, o presente trabalho buscou identificar as causas para as diferenças de comportamento entre as tintas estudadas que afetam o desempenho das mesmas na indústria.

2. Materiais e Métodos

Na primeira parte do trabalho [2] foram estudadas tintas de cor azul, bege, marrom e preta de três fornecedores distintos (1, 2 e 3).

Gotas dessas tintas foram aplicadas sobre a superfície de um porcelanato técnico esmaltado com uma micropipeta de volume 30µL a uma altura fixa das peças. As amostras foram queimadas e as características colorimétricas dos pontos consolidados no substrato foram avaliadas com um espectrofotômetro através da medida das coordenadas L*, a* e b* do espaço CIELab.

O comportamento de extensão das tintas sobre o substrato foi avaliado através da medida do seu índice de extensão (IE). O IE é calculado pela razão entre o diâmetro do ponto consolidado na peça e o diâmetro inicial da gota que originou tal ponto (diâmetro de abertura da micropipeta), conforme mostra a Equação 1[3].

$$IE = \frac{\text{Diâmetro do ponto}}{\text{Diâmetro da gota}} \quad (1)$$

Para as análises das causas das diferenças encontradas entre as tintas, foram selecionadas apenas duas tintas de cor azul (Azul 1 e Azul 2) e duas tintas de cor bege (Bege 1 e Bege 3).

A cor de pontos de uma determinada área depende do tipo de pigmento presente e da concentração do mesmo na tinta. Para análise do tipo de pigmento nas tintas analisadas, as mesmas foram calcinadas a 350°C por 1h, com taxa de aquecimento de 2°C/minuto para remoção do veículo e aditivos do sistema. Os pós resultantes

das calcinações - nomeados pigmentos Azul 1, Azul 2, Bege 1 e Bege 3 - foram submetidos à análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e à análise das fases cristalinas através da difração de raios X. A concentração de pigmentos nas tintas (correspondente ao teor de sólido nas mesmas) foi investigada através do cálculo da perda de massa na calcinação (aditivos e solventes).

A diferença no comportamento de extensão das tintas pode, entre outras variáveis, estar relacionada com a viscosidade das tintas. A viscosidade aparente das tintas foi medida com um viscosímetro Brookfield a 30rpm.

3. Resultados

3.1. Diferenças colorimétricas

Dentre as tintas estudadas na primeira parte do trabalho [2], as maiores diferenças colorimétricas foram encontradas entre duas tintas azuis (Azul 1 e 2) e entre duas de cor bege (Bege 1 e 3). A Tabela 1 retoma os resultados da análise colorimétrica dessas tintas, com os valores de L^* , a^* e b^* medidos. Uma graduação de cor foi aplicada às células da tabela para simular a cor indicada pelas coordenadas no espaço CIELab.

As diferenças colorimétricas entre as tintas de cor azul dos dois fornecedores avaliados são bastante significativas. A coordenada a^* é positiva para a tinta Azul 1, que apresenta, portanto, uma coloração azul misturada com uma componente vermelha, tendendo para o roxo. Por outro lado, a tinta Azul 2, com valores de a^* negativos, possui tonalidade azul mais esverdeada. Dessa forma, a gama cromática fornecida por cada uma dessas tintas é consideravelmente diferente.

Além disso, a tinta azul do fornecedor 2 se destaca com um valor de b^* de módulo mais elevado (valor mais distante do zero), o que significa que essa tinta fornece tonalidades azuis mais intensas e uma gama cromática mais ampla na impressão, contribuindo para a qualidade cromática das imagens impressas.

As duas tintas de cor bege apresentam, entre si, discrepâncias menores que as azuis em termos de tonalidade, mas diferem consideravelmente em relação à saturação da

cor. A tinta Bege 3, com valores de a^* e b^* mais elevados, apresenta maior intensidade de cor. Essa tinta, em relação à Bege 1, pode fornecer uma paleta de cores mais vivas no processo de impressão, o que é vantajoso em termos da qualidade cromática das imagens impressas.

A Tabela 2 apresenta a composição química dos pigmentos sólidos obtidos da calcinação das tintas. A Figura 1 apresenta a difração de raios X desses pigmentos, com as fases cristalinas detectadas em cada um.

Com a análise da composição química e das fases cristalinas presentes nos sólidos obtidos da calcinação das tintas, foi possível determinar os pigmentos em cada uma delas. A tinta Azul 1 é composta pela olivina ou silicato de cobalto, Co_2SiO_4 , um pigmento azul bastante comum. Detectou-se ainda uma pequena porcentagem de aluminato de cobalto, CoAl_2O_4 , pigmento azul de estrutura do tipo espinélio.

Na composição da tinta Azul 2 foi identificado um pigmento espinélio do tipo $(\text{Co,Zn})(\text{Cr,Al,Co})_2\text{O}_4$ de cor verde-azul. Isso explica porque enquanto a tinta Azul 1 apresenta coloração azul arroxeada (coordenadas a^* positivas na Tabela 1), a tinta Azul 2 fornece uma tonalidade azul mais esverdeada (coordenadas a^* negativas).

As diferenças de cor entre as tintas de cor bege de fornecedores diferentes também são justificadas pelas diferenças de composição entre elas. Em ambas as tintas foi encontrado o pigmento espinélio bege, $\text{Zn}(\text{Fe,Al,Cr})_2\text{O}_3$, solução sólida bastante rica em zinco. Apesar disso, na tinta Bege 3 foi encontrado ainda um pigmento zircão ($\text{Zr}(\text{SiO}_4)$) e a fase willemita (silicato de zinco) - Zn_2SiO_4 - que atua no sistema não como um pigmento, mas como um “buffer”, aditivo que evita reações pigmento-esmalte. A willemita satura o meio em zinco e evita que o espinélio bege (rico em zinco) reaja com o esmalte em altas temperaturas e sofra perda de saturação de cor.

De fato, essa tinta (Bege 3) apresenta maior saturação de cor se comparada à tinta Bege 1. Ambas apresentam o espinélio bege em sua composição, mas a mistura desse pigmento com um aditivo que preserva a intensidade da sua cor após a queima e, ainda, com uma segunda fase pigmentante, parece ter sido uma medida eficaz adotada pelo fabricante da tinta Bege 3 para garantir o bom desempenho colorimétrico da mesma.

Como mencionado anteriormente, a cor de um ponto impresso depende do tipo de pigmento presente na tinta e, no caso de tintas compostas por um mesmo pigmento, da concentração desse pigmento no sistema. Visto que as tintas estudadas são compostas, cada uma, por pigmentos distintos, não faz sentido comparar os valores de concentração desses pigmentos nas mesmas.

Tabela 1. Análise colorimétrica das tintas estudadas.

	L^*	a^*	b^*
AZUL 1	31,3	8,4	-14,3
AZUL 2	44,2	-9,9	-31,4
BEGE 1	43,4	9,7	10,0
BEGE 3	48,2	18,1	21,5

Tabela 2. Composição química dos pigmentos Azul 1, Azul 2, Bege 1 e Bege 3.

Pigmentos:	Al	Si	Co	Zn	Cr	Zr	Fe	Cu	Outros
Azul 1	3,1	24,9	69,9	-	-	0,1	-	1,2	0,8
Azul 2	31,8	1,0	28,8	8,9	22,8	5,0	0,1	0,8	0,8
Bege 1	19,3	0,4	0,1	50,1	13,4	0,9	15,7	-	0,1
Bege 3	8,8	12,5	-	44,7	7,8	17,3	8,7	-	0,2

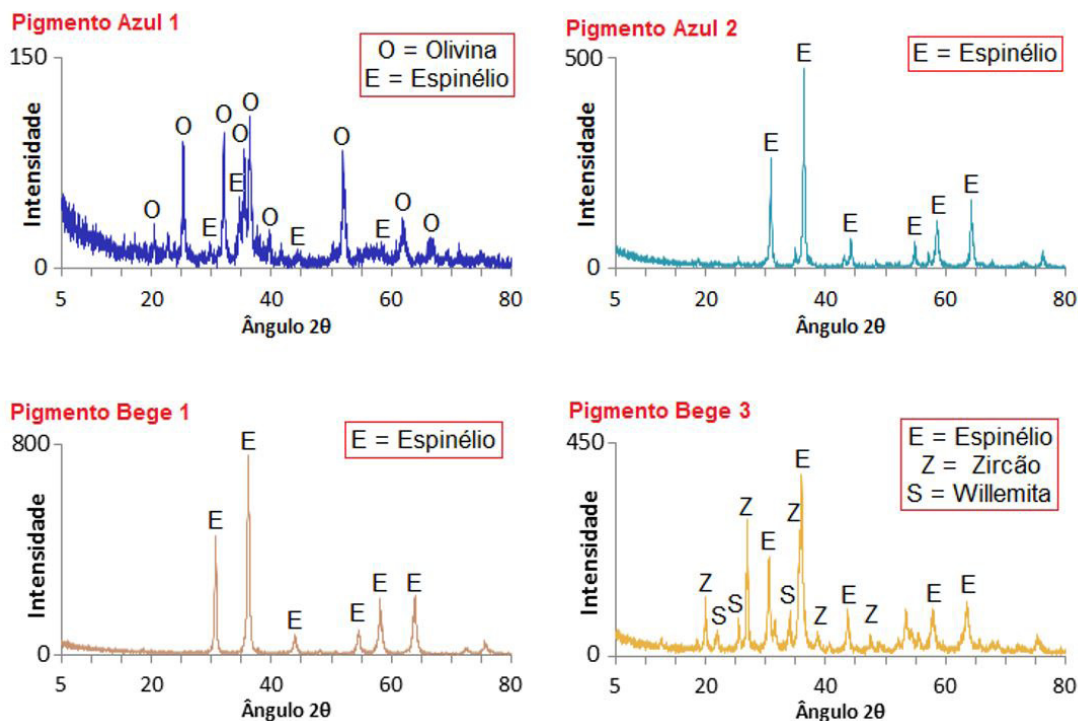


Figura 1. Difratoograma de Raios-X para os pigmentos Azul 1, Azul 2, Bege 1 e Bege 3.

3.2. Diferenças de extensão das tintas

A Figura 2 apresenta o índice de extensão das tintas estudadas e, ao lado, os valores da viscosidade aparente de cada uma delas para observação de possível correlação entre essas duas medidas.

Há uma diferença significativa no comportamento de extensão de tintas estudadas, o que, na indústria, contribui para que essas tintas apresentem diferenças de rendimento e forneçam imagens com diferentes resoluções. Tintas com índice de extensão menores, como a tinta Bege 1, são mais indicadas para a impressão de imagens com elevada resolução (visto que é possível a impressão de mais pontos por área da superfície decorada). Por outro lado, tintas com índice de extensão mais elevados, como a tinta Bege 3, podem render mais que as outras no processo de impressão (maior área da superfície é recoberta com menos gotas emitidas / menor volume de tinta).

Nota-se que existem também diferenças consideráveis entre as viscosidades das tintas e que foi possível observar uma relação entre essa característica e o índice de extensão: quanto maior a viscosidade, maior o IE da tinta. Isso pode ser explicado se considerarmos que a viscosidade das tintas pode afetar sua extensão de duas maneiras:

1. Na extensão da tinta propriamente dita, visto que tintas menos viscosas tendem a fluir mais facilmente, se espalhando mais sobre o substrato cerâmico e formando pontos maiores.
2. Na penetração da tinta nos poros do substrato e, consequentemente, em sua secagem, sendo que

	Índice de extensão	Viscosidade aparente (mPa.s)
Azul 1	26,0	24
Azul 2	28,3	30
Bege 1	22,0	23
Bege 3	31,7	35

Figura 2. Índices de extensão e viscosidade aparente (mPa.s) das tintas estudadas.

tintas menos viscosas tendem a penetrar mais facilmente nos poros da peça cerâmica e secam mais rapidamente.

Ao mesmo tempo em que a tinta se espalha sobre a superfície do revestimento ela está sendo sugada pelos poros desse substrato. Assim, a extensão da gota de tinta e sua secagem são fenômenos concorrentes. Se uma gota de tinta projetada no substrato seca muito rapidamente, sua extensão sobre a superfície do mesmo pode ficar limitada e o diâmetro do ponto formado é menor. Os resultados aqui apresentados apontam justamente nessa direção.

As tintas de menor viscosidade, por apresentarem menor resistência ao fluxo, teriam se espalhado mais sobre a peça do que as tintas mais viscosas. No entanto, essas tintas oferecem menor resistência à penetração nos poros do substrato e foram absorvidas mais rapidamente por estes. Sua secagem mais rápida, por sua vez, limitou o espalhamento da gota, o que resultou na formação de

pontos menores na peça. Por outro lado, as tintas mais viscosas, sugadas mais lentamente pelos poros do substrato, permaneceram por maior tempo sobre a superfície do mesmo, o que permitiu a maior extensão das gotas, com a formação de pontos maiores.

Apesar dessa importante correlação observada entre a viscosidade das tintas e seu índice de extensão, deve-se considerar que outras propriedades não avaliadas nesse trabalho - como, por exemplo, a tensão superficial das tintas - também influenciam no comportamento de extensão das gotas de tinta na superfície cerâmica.

4. Conclusões

As tintas avaliadas apresentam entre si expressivas diferenças colorimétricas e distinções em seu comportamento de extensão. Este trabalho identificou, através da caracterização das tintas, as causas para essas diferenças.

As diferenças colorimétricas entre tintas de uma mesma cor nominal são explicadas pelas diferenças na natureza dos pigmentos componentes em cada uma delas.

As diferenças no índice de extensão das tintas estão relacionadas com a viscosidade das mesmas. Tintas menos viscosas penetram mais rapidamente nos poros do substrato e sua extensão fica limitada, o que resulta

em pontos menores na superfície da peça. Tintas mais viscosas secam mais lentamente, se espalhando mais sobre a superfície e produzindo pontos maiores.

Agradecimentos

Ao CNPq, pela concessão de bolsa de mestrado à primeira autora e de doutorado à segunda autora.

Referências

- [1] DONDI M., BLOSI M., GARDINI D., ZANELLI C., Ceramic pigments for digital decoration inks: an overview. Ceramic Forum International, DKG (German Ceramic Society Report), 89, E59-E64, 2012.
- [2] LOT, A.V., NIEVES, L.J.J., MELCHIADES, F.G., BOSCHI, A.O. - Tintas para Decoração Digital (Jato de Tinta) de Revestimentos Cerâmicos: Parte I - Avaliação Comparativa do Desempenho, Cerâmica Industrial, Volume 21 - nº2, Março/Abril, 2016
- [3] SANZ, V. BAUTISTA, Y., BELDA, A., COLL, N., PATO, B, GONZALEZ, J. - Influencia De Las Condiciones De Impresión Sobre La Calidad De La Imagen, Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE)., Universitat Jaume I. Castellón. España y Coloronda S.L., Onda, España, Qualicer, 2014