

Decorações In-Glaze de Alto Relevo para Aplicação em Porcelana Doméstica, por Processos Serigráficos

Luis Paulo N. Costa Simões^a, João António Labrincha^{b*}

^aEngenharia de Materiais, Universidade de Aveiro – UA,
Campus de Santiago, 3810, Distrito de Aveiro, Aveiro, Portugal

^bDepartamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro – UA,
Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos – CICECO,
Campus de Santiago, 3810, Distrito de Aveiro, Aveiro, Portugal

*e-mail: jal@cv.ua.pt

Resumo: O presente trabalho é uma contribuição à constante necessidade de evolução da porcelana de mesa decorada, visando à melhora de algumas propriedades da decoração serigráfica. Foram formulados relevos impressos através de telas de malha 43 a 77 fios.cm⁻¹, de elevado recorte e definição. Para tal as emulsões e as técnicas de emulsificação com secagem incorporada foram refinadas. O resultado foi a obtenção de decalques em relevo com espessuras superiores a 200 µm para aplicação e queima “in-glaze” entre 1180 e 1250 °C. Além disso, a necessidade de aumentar a resistência à abrasão das superfícies decoradas levou à utilização de fritas dopadas com partículas de reforço (alumina, mullita ou zirconita, em teores entre 5 e 10%), mas esta solução originou um considerável aumento da ocorrência de marcas por contato com talheres. Na tentativa de minimizar o defeito foram criadas superfícies de menor rugosidade, mediante a cobertura da decoração por fritas à base de B₂O₃. O resultado foi confirmado por microscopia de força atômica, com máxima rugosidade superficial da ordem de 32 nm, resultando numa decoração mais resistente à marca de talheres.

Palavras-chave: porcelana, decoração serigráfica, alto relevo.

1. Introdução

Mais do que um simples corpo cerâmico de uso diário, a porcelana, neste caso a porcelana de mesa, tem hoje características que a elegem como um produto técnico de elevado padrão com relação a suas propriedades físicas e químicas como: resistência mecânica ao impacto nas bordas, resistência ao risco por talheres (“marca de metal”), resistência a detergentes alcalinos (aos álcalis), choque térmico, etc. Também as técnicas de decoração e o design destes produtos sofreram uma enorme evolução, sendo confrontadas com requisitos e especificações de qualidade de elevada exigência.

A obtenção de decorações em relevo não pode ser dissociada das condições de queima a que as peças estarão sujeitas. Estas composições são normalmente aplicadas sobre o vidro, à temperatura máxima de 850 °C. No seu aspecto destaca-se o relevo proeminente e brilhante sobre o vidro da peça, mas de fraca resistência à detergência, abrasão e marcas de metais, especialmente talheres. A utilização de tintas cerâmicas de alta temperatura (1250 °C) para formar estruturas de relevo, designadas por tintas “in-glaze”, obriga à formulação de composições com características de queima menos comuns. As tintas “in-glaze” tendem a migrar para o interior do vidro da porcelana, ficando protegidas por este de agentes exteriores agressivos de natureza física ou química. Aumenta, dessa forma, a sua durabilidade química e a resistência ao desgaste mecânico de abrasão, sem alterar as suas características técnicas e artísticas. Em um padrão para relevo “in-glaze” pretende-se manter todas estas propriedades químicas e mecânicas e, além da criação de um efeito estereoscópico, obter uma estrutura tridimensional sobre o vidro.

1.1. Processo de impressão serigráfica

O uso de técnicas serigráficas no processo de criação e desenvolvimento de decorações para porcelana é um processo de impressão que permite quantificar o volume de material impresso.

A tela controla o consumo e quantidade de depósito de tinta a ser impressa pela escolha da natureza da fibra da tela e da frequência do número de fios. O conhecimento e controle dos três componentes básicos do processo de impressão serigráfica, o quadro serigráfico, a tinta serigráfica e o processo de impressão são fundamentais para assegurar a qualidade da impressão¹.

O equilíbrio dinâmico entre o tecido e a matriz está diretamente relacionado com o tipo de tensão da tela (mecânico ou pneumático), mas depende também da qualidade do material que constitui a estrutura da matriz. A adoção de perfis de alumínio de diferentes seções, formas e espessuras em função da dimensão da matriz e das tensões a que será submetida a tela são fatores fundamentais no controle de deformações e distorções da imagem a ser impressa.

Na serigrafia cerâmica as tintas são compostas por dois componentes: um meio serigráfico e um pó cerâmico, designado como pigmento. As propriedades intrínsecas a serem controladas são a viscosidade, a distribuição de tamanhos de partículas e o teor de sólidos. A viscosidade da tinta resulta das características das matérias-primas que a compõem e da sua formulação (teor relativo de sólidos). A viscosidade da tinta é afetada pelas características reológicas do meio serigráfico e pela densidade do pó. O meio serigráfico deverá ser capaz de dispersar o pó cerâmico, garantindo a necessária fluidez da suspensão a ser impressa. O uso de meios com propriedades tixotrópicas (aumento da viscosidade da suspensão em repouso) permite aumentar a viscosidade da suspensão, minimizando os riscos de escorrimento através da tela.

Na prática, na formulação de uma pasta de uma tinta cerâmica sabe-se que, dependendo da maior ou menor densidade do pigmento, obtém-se um fluido com menor ou maior viscosidade, podendo-se compreender melhor o comportamento do material ao ser impresso; de outro modo, a escolha de uma tela pode ficar condicionada pelas

características da tinta que se pretende usar. “A viscosidade ideal de uma pasta é aquela que proporciona uma rápida velocidade de impressão, um resultado de impressão detalhado e uma constância de cor obtida durante o processo de impressão”².

O uso de pós cerâmicos finos é um requisito essencial para garantir um correto processo de impressão. A variação do tamanho de partícula altera a superfície específica do material e consequentemente a capacidade de mistura deste com o meio. O meio serigráfico deve envolver todas as partículas do pó, e quanto mais fino o pó, maior quantidade de meio serigráfico será necessária. Por outro lado, o teor de sólidos resulta da proporção da mistura meio serigráfico/pó cerâmico e afeta a fração de componentes não voláteis da tinta, valor importante nas características de queima da mistura.

O processo de impressão consiste na deposição de uma quantidade adequada de tinta sobre um substrato, por transposição através de uma tela e sob a ação do movimento e pressão de uma espátula. Na proximidade do ponto de contato entre a espátula e a tela, gera-se uma forte pressão hidráulica que obriga a tinta a penetrar através das malhas abertas da tela, preenchendo-as até que a tinta entre em contato com o substrato. Os valores de pressão, do ângulo de impressão, da velocidade de impressão e da dureza da espátula determinam a qualidade do processo de impressão, em estreita relação com a viscosidade da tinta³. Transferir para um substrato uma imagem que deverá ser a perfeita reprodução de um original é o grande desafio de quem opera sistemas de impressão serigráfica. Obter uma reprodução perfeita significa atingir um correto balanço de cor e tonalidade e capacidade de reproduzir detalhes¹.

Perante este desafio, é necessário identificar as condições nas quais será desenvolvida a ótima qualidade de impressão. É fundamental perceber que o processo de impressão serigráfica, ao contrário de outros processos de impressão, baseia-se em dois planos: um plano vertical onde a tinta sofre uma pressão para atravessar a espessura da tela e da emulsão e um plano horizontal em que a tinta irá preencher o espaço entre as paredes da emulsão. É necessário assegurar as condições mínimas para obter uma boa qualidade de impressão, onde:

- a face externa da tela deverá proporcionar um contato perfeito e uniforme com a superfície do substrato e vice-versa, isto é, a qualidade da superfície da emulsão deve apresentar valores de rugosidade baixos. O valor da rugosidade desta superfície (Rz) deve ser próximo a zero (Rz: altura média da rugosidade, média aritmética dos valores elementares da máxima altura pico-vale, medidas em cinco comprimentos de avaliação elementares)⁴; e
- a parede formada pela camada de emulsão deve formar um ângulo de 90° com o substrato a ser impresso; este aspecto avaliará se o número de camadas de emulsão e se o tempo de exposição a que foi sujeita estarão corretos.

Obtendo-se estas duas condições garante-se a qualidade de impressão; a intensidade da impressão e a sua definição resultarão da combinação do número de fios e da espessura da emulsão¹. A aplicação da emulsão deve obedecer ao princípio de que todas as malhas da tela deverão ficar vedadas à sua passagem, dando origem a um filme homogêneo, sem a presença de bolhas de ar ou diferenças de espessura.

Após escolha da tela a ser emulsionada deve-se ter em conta algumas características da emulsão: a sua viscosidade e o teor de sólidos. Estas duas propriedades irão definir o modo de aplicação da emulsão. O número de camadas não depende só da composição da emulsão, mas também da abertura da tela e do tipo de aplicação da emulsão.

O processo de foto-exposição das telas é determinante na qualidade das mesmas, afetando a durabilidade, adesão, definição e resolução da emulsão. De outra forma, é nesta fase que se definem as características finais da tela, em termos de qualidade da impressão

relativamente à imagem original: a qualidade da imagem impressa só poderá ser tão boa como o original se a qualidade da tela for comparada à qualidade da imagem que lhe dá origem. Os picos de emissão espectral devem situar-se entre 350-420 nm, coincidindo com o máximo de sensibilidade das emulsões. As lâmpadas de halogênio emitem um espectro descontínuo de radiação com valores máximos por volta de 400 nm e sem incidências na zona do infravermelho, evitando o superaquecimento.

1.2. Propriedades mecânicas da porcelana

Os materiais tendem a sofrer alterações na medida em que são expostos ou sujeitos a ações do meio ao qual são expostos, sejam de ordem mecânica, física, química ou biológica, constituindo processos de deterioração ou envelhecimento. O desgaste configura um dos mecanismos mais comuns de deterioração dos materiais. O caráter progressivo do desgaste evidencia a importância do tempo no processo de deterioração e permite compreender que, além de dependente das condições de agressividade do meio, sofre alterações sucessivas não necessariamente lineares⁵.

Para Simioli⁶, a abrasão manifesta-se de duas formas diferentes: pela mudança do aspecto superficial e pela remoção de material. Naturalmente a mudança de aspecto é uma consequência da alteração da superfície, atribuída à perda de material. Para materiais cuja evidência estética é importante, os critérios de avaliação são muitas vezes estabelecidos com base em parâmetros visuais. Há uma forte preocupação em avaliar como o fenômeno do desgaste se manifesta, sem descuidar a busca de materiais com melhor desempenho.

Entendendo-se a dureza como a resistência de um corpo à penetração de outro, na perspectiva do estudo do desgaste, cerâmicas mais duras apresentarão maior resistência ao desgaste. Por outro lado, materiais cristalinos possuem maior dureza que materiais amorfos com a mesma composição química. Para aumentar a resistência ao desgaste deverão ser utilizados materiais duros e de preferência cristalinos⁷.

Normalmente o reforço de um vidro cerâmico é obtido com a adição de fases cristalinas refratárias ou de agentes de elevada dureza como mulita, zircônia ou coríndon, permanecendo insolúveis e estáveis na matriz vítrea. A incorporação de cristais de zircônia a partir do silicato (zircão ou zirconita), por exemplo, é tida como um agente nucleador, conferindo ao vidro opacidade e incrementando as propriedades mecânicas⁸.

As alterações da superfície que sofre desgaste resultam em alterações no brilho da peça, causadas por variações no índice de refração. O desgaste, além de atuar sobre a rugosidade acaba por expor poros originalmente fechados, resultando numa diminuição do brilho; observa-se um efeito de espalhamento da luz incidente e não a sua reflexão.

A rugosidade superficial é parte integrante da textura de uma superfície. A alteração da rugosidade, por ação de agentes físico-químicos, provoca um enfraquecimento da estrutura superficial, reforçando a eficácia dos agentes de desgaste. De outra forma, as variações de rugosidade superficial são consequência de ações de desgaste uma vez que este representa uma perda de material.

Os efeitos de marcas de metal nos vidrados de peças cerâmicas têm sido acompanhados de forma persistente pela indústria de porcelana, em particular de louça de mesa. As marcas metálicas são definidas como linhas negras, acompanhadas por danos no vidro, causado por deposição de metal durante o uso de utensílios metálicos como talheres⁹.

A Sociedade Francesa de Cerâmica¹⁰ define a diferença entre risco e marca: marca ou “marca de metal” é o depósito de material deixado pela faca (material macio) sobre um suporte susceptível de o receber (dada a sua rugosidade), sendo passível de fácil remoção. O risco é um processo de degradação irreversível do suporte, provocado por

outro mais duro, dando origem à perda de material com consequente aparecimento de zonas rugosas, seguidas de um processo secundário de marca.

Carrilho et al.⁴ verificaram que pratos de porcelana que apresentam rugosidade significativa ($R_a = 0,29 \mu\text{m}$) sofrem marca de metal permanente mesmo em contato com metais de dureza inferior e independentemente da força exercida (R_a : Rugosidade média, média aritmética dos valores absolutos do perfil rugosidade)⁴.

Em porcelana com rugosidade superficial baixa ($R_a = 0,11 \mu\text{m}$), os vestígios de marcas são facilmente removíveis por lavagem, independentemente da dureza do metal. Foi então possível admitir que o fenômeno da marca de metal tenha origem na deposição de partículas metálicas em micro defeitos na superfície do vidro da porcelana. Perante este cenário, a decoração é tida como uma irregularidade na superfície do vidro, tornando-se num depósito de partículas metálicas à passagem do metal.

2. Procedimento Experimental

2.1. Caracterização dos materiais

Foram preparados quadros serigráficos com diferentes telas e utilizados dois tipos de emulsão, cujas características e parâmetros controlados estão representados respectivamente nas Tabelas 1 e 2.

A aplicação de emulsão foi feita em máquina automática com secagem incorporada; a emulsão foi aplicada na face exterior da tela, de acordo com o seguinte ciclo: uma camada emulsão; quatro ciclos de secagem; duas camadas de emulsão; seis ciclos de secagem (Tabela 3).

Após a aplicação da primeira camada de emulsão, a tela foi sujeita a um processo completo de secagem, permitindo se obter “o efeito de parede”, ou seja, a criação de uma superfície consistente do ponto de vista físico e mecânico, facilitando as aplicações seguintes e permitindo incrementar a taxa de espessamento da camada de emulsão, fundamental para realçar o relevo. O ciclo de aplicação foi repetido várias vezes até se alcançar a espessura de emulsão pretendida e garantir uma definição adequada, assegurada pelo recorte da emulsão na tela.

O cálculo do tempo de exposição à fonte de luz foi obtido experimentalmente a partir da visualização da qualidade do recorte da estrutura da emulsão e a respectiva definição da imagem pretendida, por comparação do resultado obtido em diferentes tempos. A fonte de luz utilizada, de halogênio e com 5 kW de potência, estava colocada a 1,2 m de distância da tela; a revelação da tela foi processada automaticamente com jatos de água de 10 bar de pressão.

A imagem que se pretendia reproduzir foi obtida por tratamento computadorizado e transformada em fotolito. Este tipo de imagens deve ser composta unicamente por manchas sólidas e deve possuir contornos bem definidos. Para dar volume ao relevo, sem perder definição da imagem original, utilizou-se a técnica de impressão em multicamada diferenciada, como se exemplifica na Figura 1. Partindo do original, processou-se uma primeira imagem com a mesma dimensão ou equivalente; fez-se uma nova imagem, a partir de uma ligeira redução relativamente à primeira, de modo a que a segunda fica-se completamente detida pela mancha da primeira e assim sucessivamente.

Esta forma de tratamento da imagem e consequente impressão permitem obter sucessivos incrementos no volume do relevo sem perder definição dos limites do original. O resultado é uma construção da imagem em sucessivas camadas dispostas em pirâmide.

O processo de impressão de tinta foi realizado com recurso de uma máquina de impressão cilíndrica. A preparação das composições de relevo envolveu operações de pesagem dos pigmentos e meios serigráficos, mistura dos mesmos até a obtenção de uma pasta e consequente passagem da mistura em moinho tricilíndrico para homogeneização da mistura.

Os compostos usados na elaboração da tinta de relevo e as suas principais características estão apresentados na Tabela 4. As temperaturas de queima aconselháveis e os valores dos coeficientes de dilatação são dados pelo fornecedor. O valor do coeficiente de dilatação da mistura A + B foi determinado em dilatômetro laboratorial (Netzsch 402).

Para identificação das fases cristalinas presente nas amostras recorreu-se à difração de raios X (DRX). A caracterização morfológica, microestrutural e composicional dos relevos impressos foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), pela utilização de um microscópio “Hitachi, SU 70”, a 30 kV, equipado com acessório de espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

Pelo princípio de funcionamento da microscopia de força atômica (Atomic Force Microscopy, AFM), a varredura da superfície da amostra com o uso de uma ponta piramidal (agulha) integrada a uma haste flexível, que se encontra a distâncias muito pequenas da amostra (da ordem de alguns Å), proporcionou alta resolução espacial (a nível atômico) na visualização da superfície dos materiais.

Após queima do material impresso, a uma temperatura entre 1180-1250 °C e durante 2 horas em forno contínuo, as amostras foram submetidas ao teste de resistência ao ataque por detergentes de acordo com a norma ASTM C676, durante 2, 4 e 6 horas, com avaliações entre grau 0 e 4 após passagem de um pano pelas zonas decoradas. As amostras foram sujeitas ao teste de marca de metal (“marca de metal”) numa máquina laboratorial com as seguintes características técnicas e segundo a descrição do processo:

- o teste de resistência à marca de metal consiste numa simulação em ambiente laboratorial do efeito do uso de utensílios metálicos como facas sobre a superfície do vidro ou da zona decorada da peça (geralmente pratos). Com um movimento regular de vaivém é aplicada uma força de aproximadamente 0,3 kg sobre uma faca de aço 18/10 que desliza sobre a zona decorada da peça, em ciclos de 6 e 12 passagens sobre uma linha imaginária, após o que se analisa a existência ou não de riscos sobre a zona testada e se estes são ou não de fácil remoção com a simples passagem de um pano de algodão (Figura 2). O aparecimento de riscos escuros, permanentes ou de difícil remoção, é sintoma de deposição de metal na superfície do vidro e, portanto de fraca resistência à marca por metal. A Tabela 5 classifica as várias etapas do risco por “marca de metal”.

Tabela 1. Caracterização das telas e parâmetros controlados na fabricação de quadros serigráficos.

Tela	Tensão aplicada (N.cm ⁻¹)	Espessura de malha após tensão (μm)	Espessura teórica da malha (μm)	Volume teórico (cm ³ .m ⁻²)	Tensão após 24 horas de repouso (N.cm ⁻¹)
43-90-PW	30	136	162	57	28
55-80-PW	28	103	124	41	26
77-55-PW	24	75	90	25	22



Figura 1. 1) Imagem da construção dos vários fotolitos. De a para c a dimensão e a espessura da imagem vão diminuindo, assim como o volume de depósito impresso; 2) e 3) planta da sobreposição das sucessivas camadas.

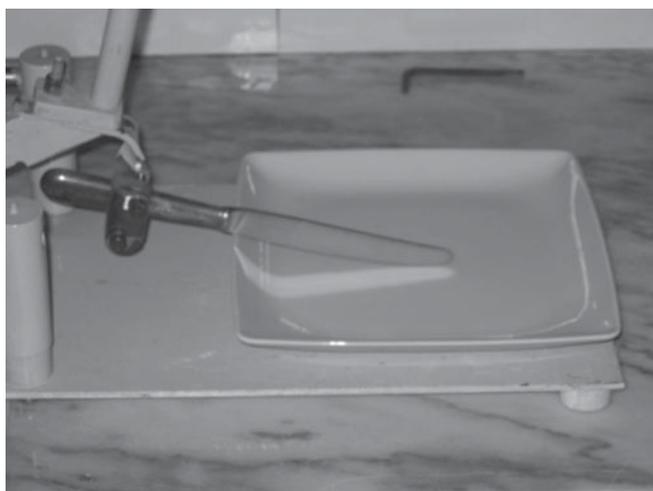


Figura 2. Mecanismo utilizado para reproduzir testes de marca por metal em peças cerâmicas.

Tabela 2. Caracterização das emulsões fotopoliméricas*.

Designação da emulsão	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (MPa.s)	Cor
E1	34	4000	Azul
E2	67	7000	Violeta

*A composição envolve álcool e acetato polivinílico, polímeros sensíveis à radiação ultravioleta (UV) e acrilatos.

Tabela 3. Parametrização do processo de emulsificação automático.

Emulsão	Número de camadas	Pressão de aplicação (Pa)	Número de ciclos de aplicação	Velocidade de aplicação (m.s ⁻¹)	Temperatura de secagem (°C)
E1	12	262,5	4	0,08	250
E2	6	262,5	2	0,04	250

3. Resultados

3.1. Preparação e tratamento de imagem

A idéia de relevo está ligada à presença de volume, somente obtida pelo processo de impressão serigráfica pela utilização de telas tidas como “grosseiras”, no caso as de 43 e 55 fios.cm⁻¹, ou seja, aquelas que garantem maiores valores de área aberta e, conseqüentemente, maior volume teórico de emulsão passante (Tabela 1). A obtenção do “efeito de parede” por aplicação/secagem de sucessivas camadas de emulsão permite obter uma espessura de emulsão considerável, fundamental para a obtenção de relevo. A secagem intercalada atua, de cada vez, sobre uma camada de emulsão de espessura relativamente constante e reduzida, sendo mais uniforme e controlada.

O ajuste da viscosidade e, sobretudo, do teor de sólidos da emulsão é determinante para minimizar o número de camadas a serem aplicadas sobre a tela para atingir a requerida espessura. Com a emulsão E2 (Tabela 3) consegue-se obter maior espessura com menor número de aplicações, graças ao elevado teor de sólidos (Tabela 2). Nas condições atuais, uma maior espessura de emulsão garante também superior solidez da camada depositada sobre a tela como demonstram as imagens da Figura 3. O recorte perfeito e o pormenor do detalhe são garantidos pela verticalidade da parede de emulsão, condição essencial para a obtenção de uma boa qualidade de impressão¹.

3.2. Preparação de composições de relevo

A correta mistura entre a tinta e o vidrado permite obter uma formulação com adequadas características de queima, sem surgimento de defeitos superficiais (por exemplo, bolhas), e com relação ajustada entre os coeficientes de dilatação entre o vidrado e a decoração. A mistura [50% A + 50% B] (% ponderal) após queima a 1180-1250 °C em forno contínuo durante 120 minutos originou uma camada de relevo com um aspecto homogêneo e isento de defeitos superficiais. O valor do coeficiente de dilatação da mistura ($\alpha = 50,7 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) é superior ao do vidro de porcelana ($\alpha = 40 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), permanecendo a camada de decoração em ligeira tração relativamente ao vidrado.

A Tabela 6 apresenta a composição química dos compostos A e B, cuja mistura caracterizada por DRX (Figura 4) detectou a presença de uma fase cristalina predominante – cassiterita.

Para a mesma mistura foi calculada a quantidade, em volume e massa, do meio serigráfico necessário para obter um valor de CPVC (“Colour Powder Volume Concentration”, ou Concentração Volumétrica de Força de Cor) ideal para assegurar um bom comportamento, quer durante o processo de impressão, quer durante o processo de queima. A razão ideal de empastamento para esta mistura é de aproximadamente 100:60 ou 1,67:1.

A impressão da pasta originou valores de depósito de tinta, medidos após a secagem da impressão para cada tipo de emulsão e tela, indicados na Tabela 7. O aumento de espessura obtido na impressão dos relevos por uso da emulsão E2 tornou-a eleita para ensaios posteriores designados por: (i) AM1 e AM2, de acordo com a tela usada; (ii) AM3 quando se praticou dupla impressão (AM1 + AM2). Desta forma, foram obtidas as espessuras após secagem indicadas na Tabela 8.

Tabela 4. Caracterização dos compostos da tinta do padrão de relevo.

Designação	Descrição	Cor após queima	Temperatura de queima (°C)	Coefficiente de dilatação $\alpha \times 10^{-7} (C^{-1})$
A	Pigmento cerâmico	Branca	1180-1250	71
B	Pigmento cerâmico	Incolor	1180-1300	40
A + B	Mistura (50% A + 50% B)	Branca	1180-1250	50,7

Tabela 5. Classificação do risco de marca de metal.

Classificação	Grau de ataque	Descrição
Grau 0	Nenhum	Sem alterações na superfície da peça ou ligeiro risco eliminado por ação da lavagem com água e passagem de um pano
Grau 1	Ligeiro	Risco com ligeira coloração e remoção possível com a aplicação de um limpador de metais e lavagem com água
Grau 2	Moderado	Risco com coloração de difícil remoção
Grau 3	Severo	Risco acentuado com coloração permanente

Tabela 6. Composição química dos componentes das tintas de relevo A e B.

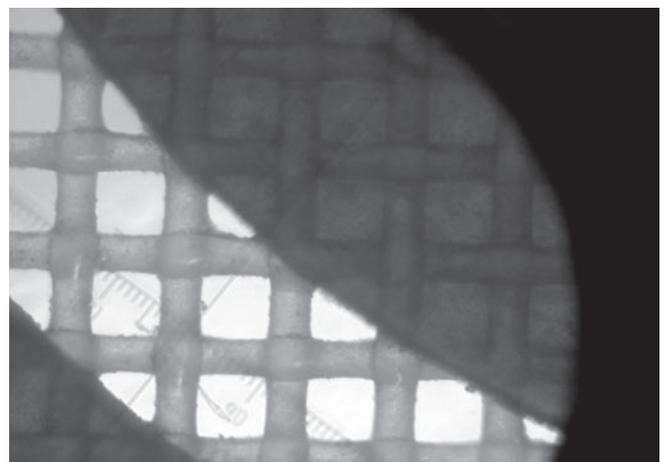
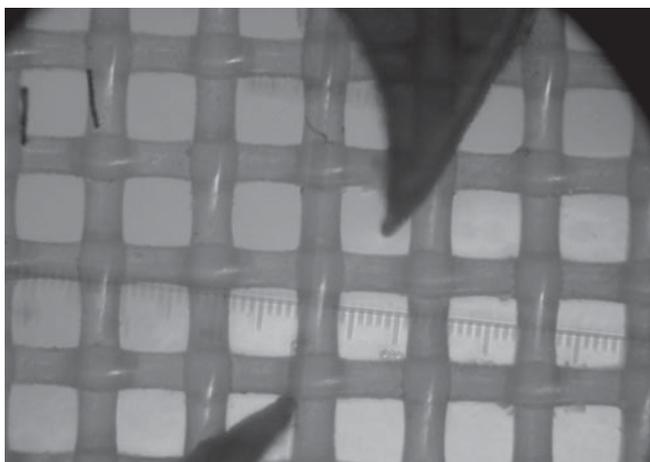
Designação	SiO ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	BaO	SnO ₂
A	25-30	15-20	20-25	0-5	10-15	-	20-25
B	45-55	30-35	-	7-12	5-10	4-7	-

Tabela 7. Espessuras obtidas após aplicação da emulsão (valores em µm).

Emulsão/tela	Número de ciclos	Espessura da tela	Espessura da tela + emulsão	Espessura da emulsão
E1: 43-90-PW	4	136	204	68
E2: 43-90-PW	2	136	270	137
E1: 55-80-PW	4	103	156	53
E2: 55-80-PW	2	103	203	100
E1: 77-55-PW	4	75	145	70

Tabela 8. Espessura (µm) da camada impressa após secagem, em função da tela e da emulsão usadas e após sucessivas aplicações (AM1, AM2 e AM3).

Emulsão	Tela 43-90-PW	Tela 55-80-PW	Tela 77-55-PW	Total
E1	70	55	50	148
E2	135 (AM1)	101 (AM2)	-	212 (AM3)

**Figura 3.** Recorte da emulsão numa tela 43-90-PW (imagem ampliada em 200×).

3.3. Caracterização dos relevos

Os resultados laboratoriais dos testes de detergência e marca de metal feitos nas amostras AM1, AM2 e AM3 estão expressos na Tabela 9. Os valores 0, 1, 2 e 3 representam a escala de risco referenciada na Tabela 5. O aparecimento de riscos escuros, permanentes ou de difícil remoção, é sintoma de deposição de metal na superfície do vidro e, portanto, de fraca resistência à marca de metal. Apesar dos testes de detergência demonstrarem aparente ausência de ataque à decoração, o risco por marca de metal agrava-se com o aumento do número de horas de detergência e com o número de passagens da faca.

Em razão dos resultados obtidos, foram feitos ensaios adicionais para melhorar a resistência das decorações. De acordo com alguns autores^{7,8}, a adição de elementos de reforço mecânico, tais como cristais ou fases policristalinas, pode incrementar a resistência das fritas ao desgaste abrasivo. A idéia central da introdução de partículas cristalinas numa matriz vítrea, com o objetivo de se aumentar a resistência ao desgaste do conjunto, é que o menor desgaste das partículas cristalinas e de maior dureza diminuirá o desgaste do conjunto⁷.

Após impressão das várias camadas de relevo, foram realizados ensaios com a impressão em tela 120-34-PW de um filme fino (5-7 μm) de diferentes fritas comerciais (TS), cuja composição química aproximada é fornecida na Tabela 10. A escolha destas fritas teve por objetivo diferenciar algumas propriedades: (i) a composição química; e (ii) temperatura de queima (1080-1150 $^{\circ}\text{C}$ para TS1 e TS2 e 1200-1300 $^{\circ}\text{C}$ para TS3).

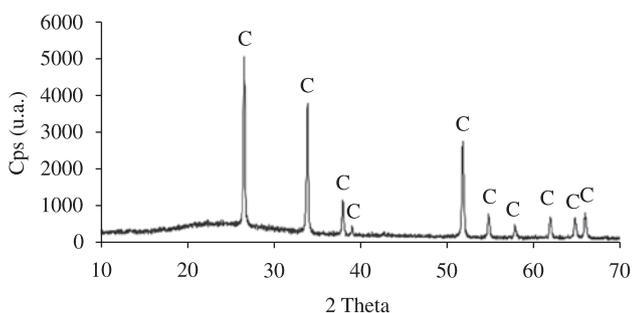


Figura 4. Difratograma de raios X da mistura A + B [C = Cassiterita].

As fritas foram dopadas com cristais de reforço (mulita, alumina ou zircão) em teores de 5 e 10% em massa. A adição de materiais cristalinos foi feita durante o empastamento do material com o meio serigráfico, tendo sido ajustada a viscosidade da pasta para garantir a adequada fluidez no processo de impressão.

Os decalques foram aplicados em porcelana e queimados à temperatura de 1180-1250 $^{\circ}\text{C}$, durante 2 horas em forno contínuo. A adição dos agentes dopantes revelou o aparecimento de uma superfície mais irregular e, por isso, mais susceptível ao risco por peças metálicas. De fato, todas as amostras apresentaram sinais de marca de metal após o ensaio de 2 horas de detergência. Este fenômeno é explicado pelo fato das fases cristalinas na superfície criarem irregularidades de relevo, que aumentam a resistência tangencial da superfície e que se opõe ao deslizamento do metal em relação à superfície do material, aumentando a fricção e potencializando o arrancamento de material pela ação de agentes abrasivos^{7,11}. O arrancamento traduz-se no aumento de poros abertos e posterior deterioração de propriedades. Por isso, as novas amostras dopadas apresentaram maiores sinais de marca de metal que as amostras sem dopagem⁹.

As análises microestrutural e composicional (MEV/EDS) efetuada sobre as amostras TS2 + 10% Mulita, TS1 + 10% Al_2O_3 e TS3 + 10% SiZrO_4 revelaram diferentes comportamentos dos materiais dopantes. A Figura 5 evidencia a presença de cristais de mulita, caracterizados pela forma acicular, bem dispersos na frita TS2; pontualmente observa-se a presença de zircão (pontos mais claros) presente na composição da frita base. Embora não havendo evidência de afloramentos dos cristais de mulita à superfície, é razoável que numa camada impressa de 5 a 7 μm , os cristais de mulita com dimensão superior provoquem irregularidades na topografia da superfície originando o aparecimento de risco à passagem de metal.

Ao contrário da amostra anterior, os cristais de Al_2O_3 (Figura 6) apresentam-se pior distribuídos, formando alguns aglomerados de consideráveis dimensões, originando superfícies heterogêneas e irregulares. As zonas mais claras da imagem denotam a presença de cristais de cassiterita, oriunda da composição da camada de relevo (A + B); sendo o óxido de estanho pouco solúvel em fritas e vidrados, alguns cristais poderão permanecer isolados e mesmo aflorar à superfície.

A amostra TS3 + 10% SiZrO_4 (Figura 7) apresenta cristais de zircão, de tom mais claro, e de alumina, ambos dispersos na fase vítrea. São visíveis as zonas de retração diferencial, consequência do processo, resultando em alterações na estrutura da superfície das amostras, tornando-as irregulares.

Tabela 9. Comportamento dos relevos em termos de detergência e marca de metal.

Amostra	Detergência			Marca de metal, "marca de metal"							
				Padrão		2 horas		4 horas		6 horas	
	2 horas	4 horas	6 horas	6 x	12 x	6 x	12 x	6 x	12 x	6 x	12 x
AM1	0	0	0	0	1	1	2	2	2	2	2
AM2	0	0	0	0	0	1	2	2	2	2	2
AM3	0	0	0	0	0	1	2	2	2	2	3

Tabela 10. Composição química aproximada das fritas usadas no recobrimento da superfície dos relevos, segundo indicações dos fornecedores (Ferro Enamel).

Frita	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	$\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	CaO/MgO	ZnO	ZrO_2	Fe_2O_3	TiO_2
TS1	56-59	12-16	5-6	5-6	10-13	2-3	-	-	-
TS2	56-59	7-10	8-10	8-10	5-8	4-5	4-7	-	-
TS3	70-74	10-13	-	2,6-3,8	11-14	-	-	$\leq 0,2$	$\leq 0,15$

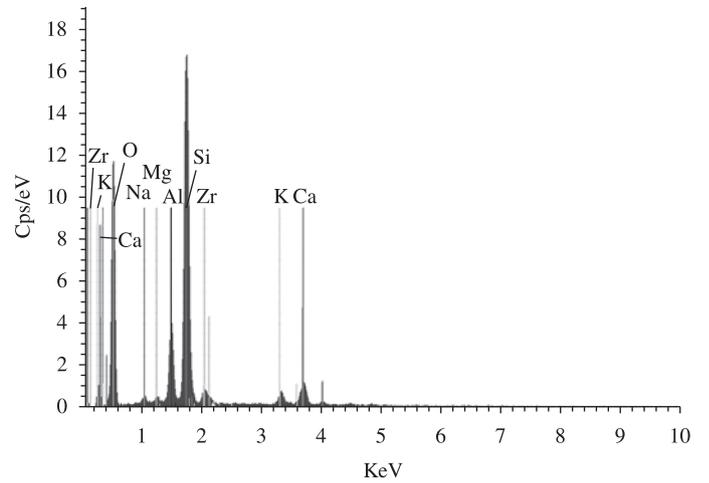
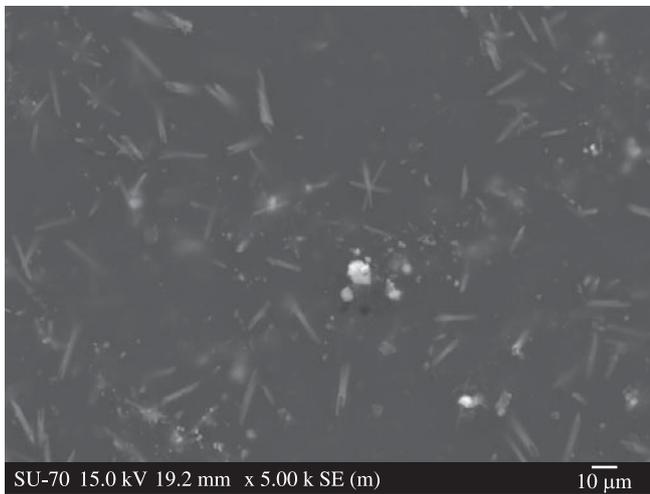


Figura 5. Microestrutura (MEV) da frita TS2 dopada com 10% de mulita, após impressão sobre o relevo e queima a 1180-1250 °C durante 2 horas. À direita mostra-se o espectro de EDS.

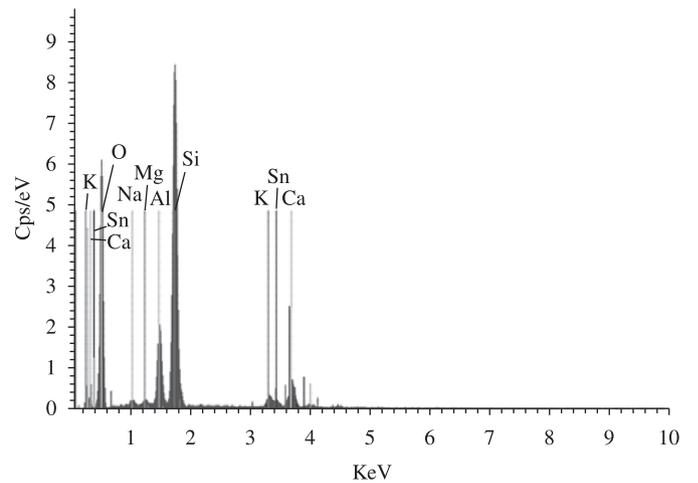
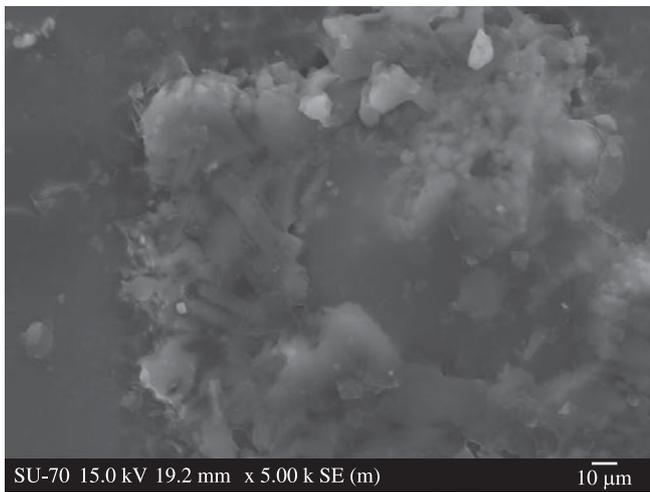


Figura 6. Microestrutura (MEV) da frita TS1 dopada com 10% de Al_2O_3 , após impressão sobre o relevo e queima a 1180-1250 °C durante 2 horas. À direita mostra-se o espectro de EDS.

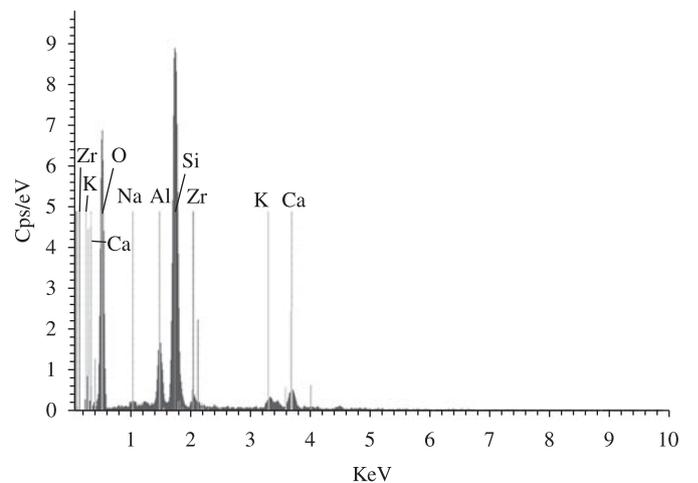
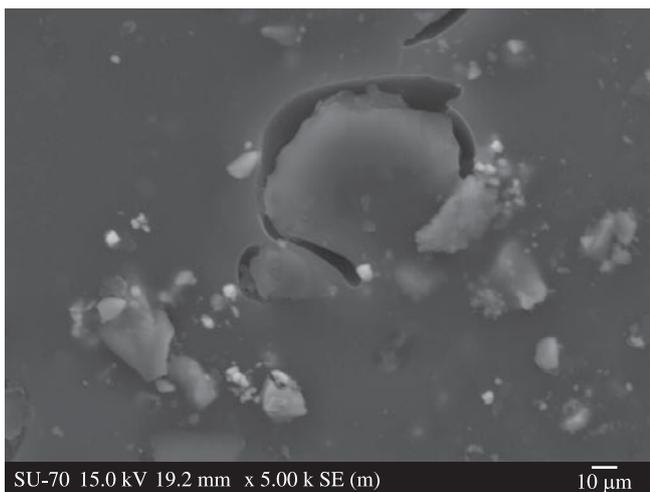


Figura 7. Microestrutura (MEV) da frita TS3 dopada com 10% de $SiZrO_4$, após impressão sobre o relevo e queima a 1180-1250 °C durante 2 horas. À direita mostra-se o espectro de EDS.

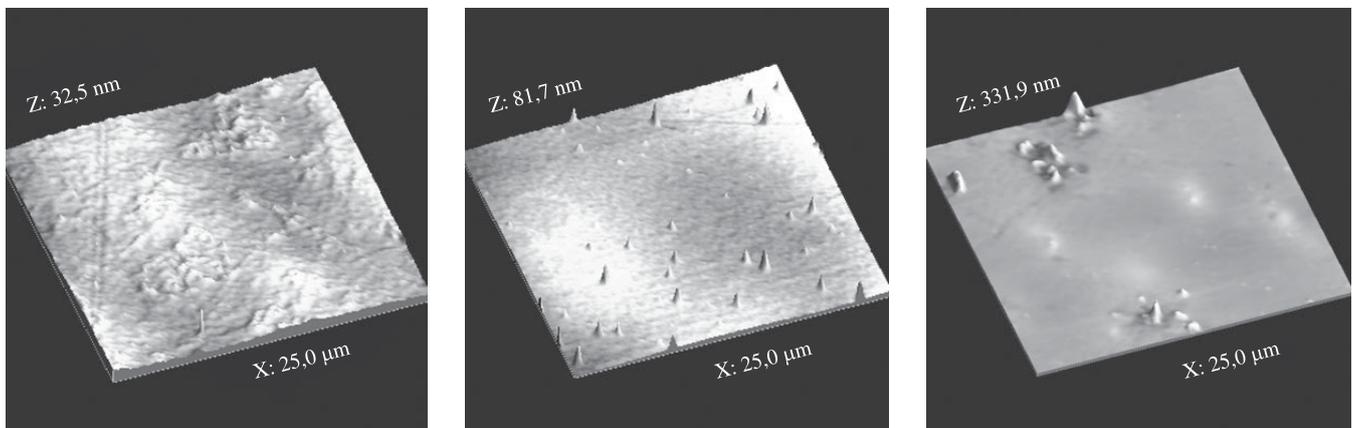


Figura 8. Representação 3D de AFM da topografia das camadas de relevo com aplicação de FS1, FS2 e FS3, após queima a 1180-1250 °C durante 2 horas, com valores de rugosidade RMS de 32,5, 31,7 e 331,9 nm, respectivamente.

De fato, os sinais de marca de metal estão diretamente relacionados com danos sofridos na superfície do vidro ou da área decorada, causados pela deposição de metais durante o seu manuseio. Mais importante do que obter uma superfície mecanicamente resistente é tentar garantir uma perfeita planaridade superficial (superfície lisa), ou seja, ausência de rugosidades que potencializem o alojamento de partículas metálicas deixadas durante o contato com os utensílios.

Por isso, o passo seguinte consistiu no tratamento da superfície por impressão de uma fina camada de vidro para cobrir os relevos. A Tabela 10 descreve a composição teórica dos 3 compostos selecionados e apresenta os resultados dos testes de detergência e marca de metal da camada final. A opção por fritas que contêm B_2O_3 para revestir a superfície do relevo pretendeu aumentar a planaridade/lisura superficial da camada formada, uma vez que este óxido é um agente formador de rede vítrea e simultaneamente fundente³.

As amostras FS1 e FS2, após teste de detergência e de resistência à marca de metal, evidenciaram a ausência de risco por ação de utensílios metálicos, apresentando grau 1 às 6 horas de detergência e após 12 ciclos de teste à marca de metal. As análises de Microscopia de Força Atômica revelam uma superfície com valores de rugosidade RMS de 32,5 nm e 31,7 nm, respectivamente para FS1 e FS2, e de 331,9 nm para FS3 (Figura 8).

A composição da amostra FS3, sendo mais refratária e menos fusível que FS1 e FS2, apresenta uma rugosidade RMS consideravelmente superior (331,9 nm), fator que potencializa a ocorrência de marca de metal.

A capacidade de criar uma superfície isenta de rugosidades está diretamente relacionada com a fusibilidade da frita; o teste de fritas com temperaturas de queima recomendáveis, dentro do intervalo de queima dos relevos ou ligeiramente inferior, permite obter uma película vítrea à superfície dos relevos, protegendo-os da ação dos utensílios metálicos. Por outro lado, a frita mais refratária origina resultados negativos, traduzidos por acréscimo de defeitos de marca de metal. Desta forma, o uso de fritas de boro aplicadas por serigrafia sobre o depósito de padrões de relevo permite obter superfícies com baixa rugosidade, garantindo proteção da decoração de relevo ao risco por marca de metal.

4. Conclusões

As alterações feitas à forma tradicional de produção de decalques, nomeadamente no fabrico de telas, permitiu obter decorações em padrão de relevo com espessuras superiores a 200 μm, com elevada definição e qualidade e recorrendo a um número máximo de três impressões.

A necessidade de aproximar algumas das propriedades da decoração às exigências do mercado levou à aplicação de tratamentos de superfície nos relevos, tornando-os resistentes à agressão dos utensílios metálicos comuns. O risco por marca de metal é muito mais grave em termos visuais, dada a sua coloração cinzenta, que o riscado comum da porcelana.

Um fator que influencia o aparecimento da marca de metal é a presença de zonas de contacto irregular na superfície, que funcionam como pontos de retenção de partículas de metal deixados pela passagem dos utensílios. Estas zonas de contato apresentam irregularidades que podem ter duas origens: irregularidades acidentais, com origem no manuseio das peças, e irregularidades inerentes à textura da superfície. O tratamento de superfície efetuado com fritas à base de óxido de boro permitiu obter uma superfície da decoração isenta de rugosidades e resistente à marca de metal.

Referências

1. PEYSKENS, A. **The Technical Fundamentals of Screen Making**. Italy: SAATI S, 1989. p. A. 146.
2. Color and Glass Performance Materials Group. **FERRO**. Germany. CerDePrint media guide.
3. ACIMAC. A Tecnologia no Processo de Vidragem e Decoração na Indústria Cerâmica. In: **Curso e formação para técnicos da indústria cerâmica**. Aveiro: [s.n.], 2001.
4. CARRILHO, E. et al. Efeito de dois sistemas de branqueamento da rugosidade da superfície do esmalte. **Revista Portuguesa de Estomatologia, Medicina Dentária e Cirurgia Maxilofacial**, p. 72, 2007.
5. ABITANTE, A. L. R. et al. Considerações sobre a Durabilidade de Placas Esmaltadas Solicitadas por abrasão. **Cerâmica Industrial**, p. 9, 2004.
6. SIMIOLI, M. L. Il metodo PEI se allarga. **Ceramic World Review**, v. 3, p. 46-51, 1992.
7. DIAS, L. L. Efeitos da adição de alumina, Mulita, Titânia e Zircônia sobre a resistência ao desgaste de vidrados cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 3, p. 19 – 24, 2000.
8. LLUSAR, M. et al. Study of zircon or zirconia crystals addition in ceramic glazes by impedance spectroscopy. **Ceramics Internacional**, v. 31, p. 182-188, 2005.
9. HYOJIN LEE, M. C.; CASTILONE, R. J. Marca de metal of Dinnerware glaze: Correlation with Friction and surface Roughness. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 25, n. 2, p. 81-92, 2004.
10. BLANC, J. J. Méthode d'essais de marquage des assiettes par les couteux. **L'Industrie Céramique & Verrière**, v. 986, p. 36 – 42, 2003.
11. CASTILONE, R. J. et al. Marca de metal Behavior of Stoneware Glazes. **The American Ceramic Society Bulletin**, v. 76, n. 3, p. 76-80, 1997.