

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

**METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE TINTAS PARA  
DECORAÇÃO DIGITAL DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

Ana Virgínia Lot

São Carlos  
2016



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

**METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE TINTAS PARA  
DECORAÇÃO DIGITAL DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

Ana Virgínia Lot

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

Orientador: Dr. Anselmo Ortega Boschi  
Co-orientador: Dr. Fábio Gomes Melchades  
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos  
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L882m      Lot, Ana Virgínia  
              Metodologia para avaliação do desempenho de tintas  
              para decoração digital de revestimentos cerâmicos /  
              Ana Virgínia Lot. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
              93 p.

              Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
              São Carlos, 2016.

              1. Decoração digital. 2. Decoração por jato de  
              tinta. 3. Revestimentos cerâmicos. I. Título.

## **DEDICATÓRIA**

Ao meu pai, minha mãe e meu irmão, que vibram comigo na realização de cada sonho e que me dão as condições, a motivação e a força para sonhar.

## **VITAE DA CANDIDATA**

Graduação em Engenharia de Materiais pela  
Universidade Federal de São Carlos (2013)

And just when I couldn't run this race anymore  
The sun bursts, clouds break  
This is life in color

(Ryan Tedder / Brent Kutzle)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Ana Virginia Lot, realizada em 10/03/2016:

---

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi  
UFSCar

---

Prof. Dr. João Baptista Baldo  
UFSCar

---

Dra. Ana Paula Margarido Menegazzo  
CCB



## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao PPGCEM/DEMa pela estrutura e suporte disponibilizado.

Aos colegas do LaRC e CRC, pelo auxílio em minhas atividades.

Às colegas de casa durante esse período. Pela convivência maravilhosa, pela amizade e por serem exemplos de dedicação no que fazem.

Ao Jack, Pistola, Ferrugem, Lô e Banzo pelas horas de quiosque que alegraram meus dias durante a realização deste trabalho e por todas as experiências compartilhadas no DEMa e na vida.

Ao meu coorientador, Dr. Fábio Gomes Melchiades, por ser uma referência profissional e pelas sábias contribuições que foram essenciais para o desenvolvimento e êxito deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi, pelas inspirações, ensinamentos e por todas as portas abertas em diferentes momentos da minha formação profissional.

À minha família, meu porto seguro, pelos valores ensinados, pela educação proporcionada e pelas lutas que vencem a cada dia para que as minhas lutas sejam mais fáceis.

Ao Álvaro, pela paciência, por segurar minha mão e acompanhar meus passos ao longo do caminho, por me incentivar, me motivar e me dar forças.



## RESUMO

O Brasil, atualmente, assume um papel de destaque no consumo e na produção de revestimentos cerâmicos. A decoração de revestimentos por impressão digital por jato de tinta, devido às vantagens técnicas e estéticas que apresenta, já foi adotada na indústria do país e se difunde cada vez mais. Conjuntos de tintas adquiridos de fabricantes distintos apresentam diferenças em seu comportamento de extensão na superfície da peça, na definição do desenho impresso, na paleta de cores fornecida e no seu rendimento (metros quadrados de uma mesma decoração impressos por unidade de volume da tinta). Devido às peculiaridades dessa tecnologia, ainda não há uma metodologia para a avaliação do desempenho das tintas e muito pouco foi publicado a respeito do tema. O presente trabalho propõe uma metodologia para avaliar comparativamente o desempenho de tintas industriais, visando auxiliar na seleção desses insumos pelos produtores de revestimentos. Gotas das tintas avaliadas foram aplicadas em um substrato fixo e o comportamento colorimétrico e o índice de extensão dos pontos resultantes foram avaliados como parâmetros indicativos da qualidade da imagem e do rendimento das tintas. As diferenças colorimétricas e o tamanho dos pontos para tintas de fornecedores distintos foram bastante significativas, e os resultados apontam para conclusões equivalentes para todas as cores avaliadas, o que demonstra a validade do método. Algumas características técnicas das tintas foram estudadas para identificação das razões para as diferenças de comportamento observadas. As diferenças de cor entre tintas de fornecedores diferentes são explicadas pelas diferentes fases pigmentantes em cada uma delas. Os índices de extensão foram bastante influenciados pelas viscosidades das tintas. As tintas mais viscosas, devido a maior dificuldade de penetração no substrato cerâmico, se estenderam mais sobre o mesmo.



## **METHODOLOGY FOR THE EVALUATION OF THE PERFORMANCE OF INKS FOR INKJET DIGITAL PRINTING OF CERAMIC TILES**

### **ABSTRACT**

Brazil plays an important role in the consumption and production of ceramic tiles nowadays. The decoration of tiles by digital inkjet printing, due to its technical and aesthetic advantages, is a spreading technology and has already been adopted in the national industry. Ink sets acquired from different manufacturers differ in their extension behavior on the ceramic surface, in the definition of the printed pattern, in the range of printable colors, and in the ink yield, square meters of a same decoration that can be printed for unit volume of ink. Due to the peculiarities of this technology, there is still no methodology for evaluating the performance of the inks and there is very little published on this topic. This paper proposes a methodology for a comparative evaluation of the performance of industrial inks, aiming to help in the selection of these inputs by ceramic tiles producers. Drops of the evaluated inks were applied on a defined ceramic substrate. The colorimetric behavior and the extension of the ink were assessed as indicative parameters of the image quality and yield of the inks. The colorimetric characteristics and the size of the points produced with inks from different suppliers were significantly different for all the four colors of the inks evaluated. For all these colors, the results point to similar conclusions, demonstrating the validity of the method. Some technical characteristics of the inks were studied to identify the reasons for the different behaviors observed. The color differences between inks of different suppliers are explained by the different pigment phases in each composition of ink. The extension of the inks were greatly influenced by its viscosities. The more viscous inks, due to greater difficulty in penetrating the ceramic substrate, expanded more over it.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
SUMÁRIO .....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 O Revestimento Cerâmico .....	3
2.1.1 Conceitos Gerais sobre Revestimentos Cerâmicos .....	3
2.1.2 Os Revestimentos no Brasil .....	5
2.1.3 A decoração dos revestimentos.....	6
2.2 A Impressão Digital por Jato de Tinta.....	9
2.2.1 Histórico da Tecnologia.....	9
2.2.2 Princípio de Funcionamento da Tecnologia Inkjet .....	10
2.3 Formação da Imagem na Impressão Digital .....	12
2.3.1 Formação dos Pontos .....	12
2.3.2 Características e manipulação da imagem.....	13
2.4 Cor.....	17
2.4.1 Definição e explicações físicas .....	17
2.4.2 Parâmetros da cor e quantificação .....	19
2.4.3 Diferenças de cor e métodos de medição .....	21
2.4.4 Modelos de cor .....	22
2.5 Tintas Empregadas na Tecnologia Jato de Tinta .....	23
2.5.1 Composição das Tintas.....	24
2.5.2 Pigmentos e coloração .....	24
2.5.3 Propriedades das tintas .....	30
2.5.4 Quantificação do desempenho das tintas.....	34
2.5.5 Considerações gerais sobre o desempenho das tintas.....	37

2.6 Vantagens da impressão digital por jato de tinta.....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	43
4 RESULTADOS DA ETAPA 1.....	49
4.1 Características colorimétricas das tintas .....	49
4.2 Comportamento de extensão das tintas .....	56
4.3 Conclusões parciais da etapa 1.....	61
4.4 Seleção das tintas a serem estudas na etapa 2.....	64
5 RESULTADOS DA ETAPA 2.....	65
5.1 Explicações para as diferenças colorimétricas .....	65
5.2 Diferenças no comportamento de extensão .....	74
5.3 Conclusões parciais da etapa 2.....	79
6 CONCLUSÕES FINAIS.....	81
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

## LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 Classificação dos Revestimentos Cerâmicos - NBR 13.817 [7].....	5
Tabela 2.2 Sensibilidade de percepção do olho humano em função do valor numérico da diferença de cor, $\Delta E$ [60].....	22
Tabela 2.3 Cores e corantes típicos de tintas para decoração digital [72].....	27
Tabela 3.1 Conjunto de tintas selecionadas para o estudo - Cores e fornecedores de cada tinta.....	43
Tabela 4.1 Análise colorimétrica das tintas azuis s fornecedores 1, 2 e 3.....	49
Tabela 4.2 Análise colorimétrica das tintas beges dos fornecedores 1, 2 e 3.....	51
Tabela 4.3 Análise colorimétrica das tintas marrons dos fornecedores 1, 2 e 3.....	52
Tabela 4.4 Análise colorimétrica das tintas pretas dos fornecedores 1, 2 e 3.....	53
Tabela 4.5 Diferenças de cor entre tintas dos fornecedores 1, 2 e 3.....	55
Tabela 5.1 Coordenadas colorimétricas para as tintas A1 e A2 avaliadas em 3 situações distintas de umidade superficial do substrato..	65
Tabela 5.2 Coordenadas colorimétricas para as tintas B1 e B3 avaliadas em 3 situações distintas de umidade superficial do substrato..	66
Tabela 5.3 Composição química dos pigmentos A1, A2, B1 e B3.....	66
Tabela 5.4 Densidade e concentração de sólidos das tintas A1, A2, B1 e B3.....	71
Tabela 5.5 Área superficial específica para os pigmentos A1, A2, B1 e B3.....	73
Tabela 5.6 Viscosidade das tintas e índices de extensão das tintas A1, A2, B1 e B3 medidos em três condições diferentes de umidade.....	76



## LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 Tela serigráfica [12].....	7
Figura 2.2. Rolos Serigráficos [14].....	8
Figura 2.3. Princípio da decoração por ocografia [15].....	8
Figura 2.4. Geração de gotas em cabeçotes de segunda geração [18]..	11
Figura 2.5. Formação de imagem na impressão digital através da combinação de camadas de pontos das quatro cores do modelo CMYK [38].....	14
Figura 2.6. Diferença de aspecto entre imagens com tramas de frequência modulada (a) e de amplitude modulada (b) [40].....	16
Figura 2.7. Qualidade da impressão por jato de tinta em escala de cinza e impressão por jato de tinta binária [41].....	16
Figura 2.8. Espectro de radiação eletromagnética e comprimentos de onda da faixa de radiação visível [44].....	17
Figura 2.9. Espaço de cor CIELAB [54].....	20
Figura 2.10. Modelos de cor RGB e CMYK [60].....	23
Figura 2.11. Gama de cores reproduzíveis com corantes orgânicos, inorgânicos, e os inorgânicos micronizados utilizados na decoração digital [70].....	28
Figura 2.12. Gama de cores imprimível e qualidade da imagem resultante – comparação entre um conjunto de tintas puras da quadricromia CMYK e um conjunto de tintas industriais para decoração digital de revestimentos [14].....	29
Figura 2.13. Gotas de tinta com mesmo diâmetro inicial com comportamentos de extensão distintos.....	36
Figura 2.14. Comparação entre dois tamanhos distintos de pontos impressos em uma mesma área de superfície, considerando o mesmo número de pontos por área.....	38
Figura 3.1. Conjunto de amostras do estudo.....	45
Figura 4.1. Índices de extensão das tintas de cor azul dos	

fornecedores 1, 2 e 3 em função da umidade da superfície da peça em que são aplicadas.....	57
Figura 4.2. Índices de extensão das tintas de cor bege (dos fornecedores 1, 2 e 3) em função da umidade da superfície da peça em que são aplicadas.....	58
Figura 4.3. Índices de extensão das tintas de cor marrom (dos fornecedores 1, 2 e 3) em função da umidade da superfície da peça em que são aplicadas.....	59
Figura 4.4. Índices de extensão das tintas de cor preta (dos fornecedores 1, 2 e 3) em função da umidade da superfície da peça em que são aplicadas.....	60
Figura 5.1. Difratoograma de raios-X para o pigmento A1.....	67
Figura 5.2. Difratoograma de raios-X para o pigmento A2.....	68
Figura 5.3. Difratoograma de raios-X para o pigmento B1.....	69
Figura 5.4. Difratoograma de raios-X para o pigmento B3.....	70
Figura 5.5. Tensão de cisalhamento (mPa) em função da taxa de cisalhamento (1/s) para as tintas A1, A2, B1 e B3.....	75
Figura 5.6. Índices de extensão das tintas A1, A2, B1 e B3 em função da viscosidade dessas tintas aplicadas em três umidades superficiais distintas.....	78

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O Brasil é hoje o segundo maior consumidor e produtor de revestimentos cerâmicos do mundo (ficando atrás apenas da China). Uma das mais recentes e impactantes inovações desse setor é a decoração digital por jato de tinta, e devido às suas vantagens técnicas e estéticas, a técnica já é utilizada pela maioria dos fabricantes dessa tipologia de produto.

Devido às peculiaridades dessa técnica de decoração, ainda não há uma metodologia para a avaliação do desempenho das tintas industriais que auxilie na compra desses insumos. Muito pouco foi publicado a respeito desse tema, ao passo que o interesse das empresas consumidoras dessas tintas cresce nesse sentido.

Com a falta de um método técnico de seleção das tintas, essas são adquiridas de fornecedores especializados tradicionais e introduzidas diretamente nas decoradoras. Como consequência, são observadas nas indústrias variações entre os comportamentos de tintas de fornecedores distintos.

Uma das principais preocupações dos produtores de revestimentos na escolha das tintas é em relação a paleta de cores que pode ser obtida através da combinação das mesmas, o que afeta a qualidade cromática da imagem impressa.

Os pigmentos inorgânicos micronizados utilizados na composição das tintas para decoração digital de revestimentos cerâmicos apresentam uma grande limitação em relação a gama de cores que podem ser impressas, e conjuntos de tintas de alguns fornecedores podem gerar gamas cromáticas ainda mais estreitas.

Tintas diferentes também podem apresentar comportamentos reológicos distintos na impressão e na extensão das gotas quando em contato com a superfície da peça cerâmica, o que afeta o tamanho dos pontos consolidados e, por conseguinte, a resolução do desenho ou padrão reproduzido.

Além desses aspectos, principalmente devido ao seu custo relativamente elevado, há também uma preocupação com o rendimento das tintas, ou seja, com a quantidade de metros quadrados de um mesmo produto

com a mesma decoração que podem ser produzidos por unidade de volume da tinta.

É nesse contexto que o presente trabalho se propõe a desenvolver uma metodologia para avaliar comparativamente o desempenho de tintas utilizadas na decoração digital de revestimentos cerâmicos, com a avaliação de parâmetros indicativos da qualidade da imagem impressa com a tinta e do rendimento alcançado com a mesma.

Com objetivo de contribuir com o entendimento do comportamento das tintas industriais, este estudo busca ainda identificar nas características técnicas das tintas as razões para as diferenças de desempenhos observadas entre estas.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 O Revestimento Cerâmico**

#### **2.1.1 Conceitos Gerais sobre Revestimentos Cerâmicos**

Os revestimentos cerâmicos podem ser definidos como placas cerâmicas compostas por argila e outras matérias-primas inorgânicas que geralmente são utilizados para revestir pisos e paredes [1].

Utilizados desde a antiguidade, os revestimentos se tornaram populares apenas em meados do século XX com início de sua produção em larga escala. Atualmente, tais produtos são utilizados em ambientes residenciais, industriais e comerciais, o que se justifica pelas diversas vantagens que apresentam: elevada resistência mecânica, estabilidade química, durabilidade, inúmeras opções estéticas, versatilidade de uso, preço acessível e fácil instalação [2].

Os revestimentos são geralmente constituídos de três camadas: o suporte, também chamado de biscoito, um engobe, que impermeabiliza esse suporte e garante a aderência do esmalte, e o esmalte, camada vítrea que decora e também impermeabiliza o revestimento [3].

O processamento do revestimento cerâmico se inicia com a formulação da massa a partir de matérias primas selecionadas e dosadas de acordo com a porosidade que se deseja obter no produto final [4]. Essas matérias primas são moídas, homogeneizadas e granuladas para que, na conformação, permitam a formação de um compacto verde com alto grau de empacotamento das partículas, favorecendo a densificação do produto.

A moagem das matérias primas pode ocorrer por via úmida ou via seca. Na moagem por via úmida, as matérias primas são moídas em moinhos de bola, com cerca de 30-40% de água. A suspensão é posteriormente seca e homogeneizada pelo spray-dryer [5], equipamento no qual uma injeção de gases em altas temperaturas extrai quase toda a água do material que já se aglomera em grânulos com as características desejadas para a etapa de conformação.

No processo de moagem por via seca, a massa, com umidade inferior a 5%, é cominuída em moinhos de martelos e pendulares. Apesar da via úmida permitir maior homogeneização das matérias primas, tamanhos de partículas inferiores e grânulos mais esféricos, as indústrias brasileiras que realizam a moagem por via seca utilizam uma argila de características particulares com excelente combinação de propriedades assegurada pela mistura natural de diversos minerais [6].

Apesar da possibilidade de se utilizar a extrusão ou outros métodos para a conformação do suporte, geralmente esta ocorre por prensagem, ou seja, pela aplicação de pressões elevadas sobre o material granulado contido em um molde que define as características geométricas do compacto verde. A presença de argilas que atuam como ligantes na composição do compacto garantem uma resistência mecânica suficiente para que este possa ser extraído do molde sem se romper.

A etapa seguinte é a secagem, na qual ocorre a eliminação da água utilizada na conformação do suporte cerâmico e a temperatura das peças é ajustada para a etapa posterior: a esmaltação.

O engobe e o vidrado são preparados a partir de matérias primas moídas por via úmida em moinhos de bolas, visto que as partículas devem ser finas para que a suspensão apresente viscosidade adequada. O vidrado confere a impermeabilidade da peça e ainda define suas características estéticas como a cor, o brilho e a rugosidade de sua superfície. Nem todos os revestimentos são vidrados, podendo então ser classificados em vidrados, referenciados com a letra G (glazed) ou não vidrados, identificados com a letra U (unglazed) [7].

Finalmente, a peça é queimada. Reações físico-químicas termoativadas promovem o desenvolvimento da microestrutura final, e conseqüentemente, das propriedades de cada um dos elementos do revestimento cerâmico [8].

Os revestimentos cerâmicos são classificados pela norma NBR 13.817 de acordo com o seu método de fabricação e a mesma norma ainda classifica esses produtos com base em sua porosidade, que determina muitas de suas características físicas e químicas, como a própria facilidade de assentamento.

De forma prática, ao invés da porosidade, adota-se a absorção de água expressa em porcentagem como parâmetro classificador. A absorção de água é um indicativo da penetração de água nos poros das peças, estando portanto, relacionada com a estrutura porosa e a conexão entre os poros no corpo cerâmico.

A classificação dos revestimentos conforme o método de fabricação e absorção de água, segundo a norma NBR 13.817, é apresentada na Tabela 2.1

Tabela 2.1 Revestimentos Cerâmicos: Classificação NBR 13817 e 15463 [7,9].

CONFORMAÇÃO	ABSORÇÃO DE ÁGUA			
	Grupo I AA ≤ 3%	Grupo II 3% < AA ≤ 6%	Grupo IIb 6% < AA ≤ 10%	Grupo III AA > 10%
A - Extrusão	AI	All a1	All b1	AIII
		All a2	All b2	
B - Prensagem	Bla Porcelanato técnico AA ≤ 0,1%	BIIa	BIIb	BIII
	Porcelanato esmaltado 0,1% < AA ≤ 0,5%			
	BIIb - Grês 0.5% < AA ≤ 3%			
C - Outros métodos	CI	CIIa	CIIb	CIII

Revestimentos para pisos devem possuir baixa porosidade, com elevada resistência mecânica e baixa absorção de água. Os revestimentos mais porosos são utilizados em paredes (também chamados de azulejos), apresentando baixa retração de queima, alta estabilidade dimensional e facilidade de instalação [10].

### 2.1.2 Os Revestimentos no Brasil

Nos últimos 15 anos o Brasil multiplicou por quatro sua produção de revestimentos cerâmicos e hoje é o segundo maior fabricante mundial desses

produtos. Com 899,4 milhões de metros quadrados (m<sup>2</sup>) produzidos em 2015, o país só perde para a China e já superou concorrentes tradicionais como Espanha e Itália, que há alguns anos dominavam o setor [11].

Os fabricantes brasileiros do setor estão alinhados com as melhores tecnologias disponíveis no mundo e em conformidade com as normas internacionais de qualidade. Uma característica típica da produção brasileira é a utilização de dois processos produtivos distintos em seu parque industrial: a via seca e a via úmida [2].

A elevada produtividade, os custos baixos de produção e a disponibilidade de insumos minerais e energéticos, frente a um mercado consumidor doméstico em expansão foram fatores que sustentaram o crescimento e definiram dois importantes clusters brasileiros de base mineral: Santa Gertrudes e Criciúma, próximos a mercados consumidores em regiões com trabalhadores experientes em cerâmica vermelha e estrutural.

Em Criciúma estão empresas com liderança nacional em qualidade e design e liderança de exportação em termos de valores comercializados. Santa Gertrudes, com a notável expansão nos últimos 15 anos, se diferenciou de Criciúma pela adoção da tecnologia de produção via seca e pelo atendimento preferencial às faixas de mercado mais populares.

Esses agrupamentos atraíram empresas de comercialização, instituições de pesquisa, desenvolvimento e inovação, instituições de ensino, de apoio em design e outros empreendimentos relacionados a área de revestimentos cerâmicos. Atualmente, cada cluster atua em diferentes segmentos de mercado e explora diferentes vantagens competitivas [5].

### **2.1.3 A decoração dos revestimentos**

A decoração confere aos revestimentos cerâmicos as características estéticas desejadas pelo consumidor. Dessa forma, essa etapa do processo de produção dos revestimentos merece destaque, pois permite que as empresas inovem e diferenciem seus produtos.

Os diversos processos consolidados na indústria para impressão convencional envolvem a reprodução repetida de uma mesma imagem ou texto muitas vezes. Normalmente isso é obtido pela transferência de um padrão de tinta líquida ou semi-líquida a partir de modelo através do contato direto com o substrato. Alterações no padrão impresso só podem ser obtidas com a alteração desse modelo, o que envolve alterações físicas e mecânicas no sistema de impressão.

A técnica da serigrafia, uma das mais difundidas para decoração de revestimentos cerâmicos, consiste em imprimir a decoração por meio de uma ou mais telas planas que contém aberturas apenas na região do desenho a ser reproduzido, por onde as tintas penetram devido à força aplicada por uma espátula, sendo transferidas para a superfície da cerâmica [12]. A tela e a peça permanecem estáticas durante a aplicação da tinta.

A Figura 2.1 a seguir ilustra uma tela típica para a técnica da serigrafia.

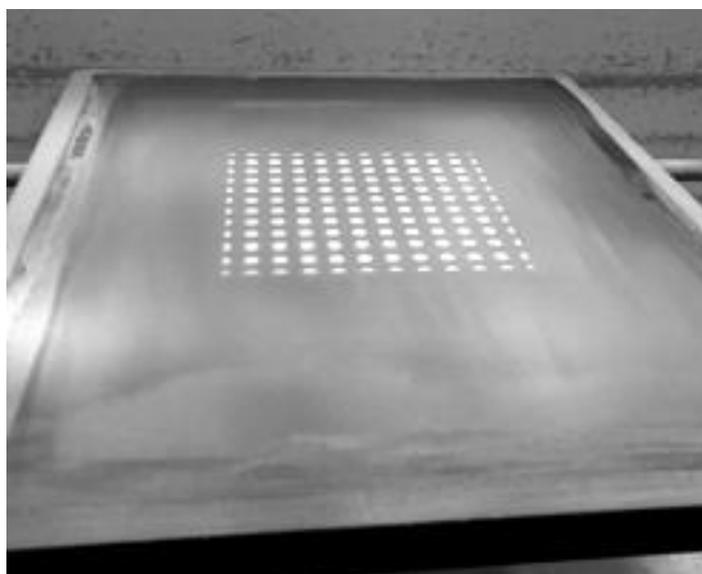


Figura 2.1 Tela serigráfica [13].

Na serigrafia rotativa, a tela é enrolada sobre um suporte cilíndrico rotatório, contendo uma espátula no interior para forçar a tinta a passar da malha para a superfície [14]. A Figura 2.2 ilustra alguns rolos serigráficos típicos.



Figura 2.2 Rolos Serigráficos [15].

Para decorações complexas e com boa definição, utilizam-se telas com aberturas mais finas. Para evitar a obstrução dos orifícios da tela, deve-se controlar o tamanho de partícula das fritas, pigmentos e outros componentes das tintas para abaixo de  $40\mu\text{m}$ . O conteúdo de sólidos das suspensões deve ser baixo para reduzir sua viscosidade a baixas taxas de cisalhamento [14].

Na ocografia são utilizados cilindros de silicone com aberturas cônicas ou alvéolos que variam conforme o tamanho do ponto desejado. Mediante um sistema de rotação auxiliado por uma lâmina, tais aberturas são preenchidas com a tinta, que é transferida para a peça por capilaridade no contato do rolo com a peça (o esmalte absorve a tinta do interior dos alvéolos) [13]. O princípio de funcionamento desse método é ilustrado na Figura 2.3.

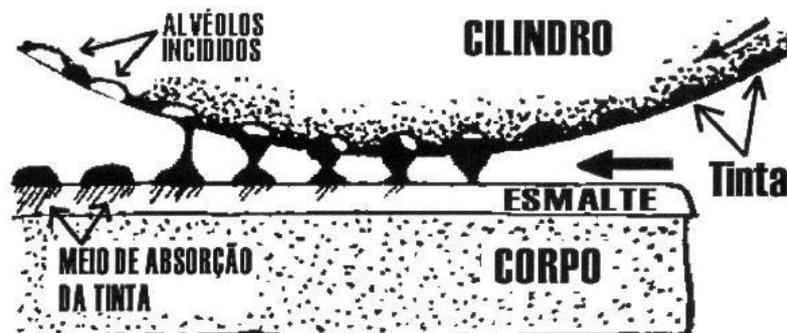


Figura 2.3 Princípio da decoração por ocografia [16].

As incisões no cilindro de silicone são feitas a laser a partir de imagens digitalizadas e essas aberturas se mantêm constante por um bom tempo, permitindo a alta reprodutibilidade do processo e baixa variação de coloração entre lotes distintos [17]. Essa tecnologia possui uma versatilidade gráfica que permite a imitação de pedras naturais e é extremamente utilizada no setor de revestimentos.

As fritas e os pigmentos moídos na granulometria necessária para evitar a obstrução das telas e rolos na serigrafia, também são aplicáveis na ocografia. O que difere é que, nesse caso, é desejada a alta viscosidade da tinta enquanto o cilindro está em repouso para impedir seu gotejamento e, somente com a aplicação de altas taxas de cisalhamento sobre a tinta durante o processo, sua viscosidade seja reduzida para permitir seu fluxo e a definição dos pontos impressos. As tintas para ocografia ainda possuem maior concentração de pigmentos que as utilizadas na serigrafia, o que também faz com que ocorram maiores variações de tonalidade nas imagens [18].

Os métodos citados têm em comum o fato de que, para obter produtos coloridos, diferenciados e esteticamente harmoniosos, faz-se necessária a aplicação sucessiva de tintas diversas por telas com desenhos diferentes.

## **2.2 A Impressão Digital por Jato de Tinta**

### **2.2.1 Histórico da Tecnologia**

A impressão por jato de tinta foi um fator chave para o desenvolvimento de setores como as artes gráficas e fotografia [19], mas a transferência dessa tecnologia para o setor cerâmico se deu com dificuldades operacionais, com a necessidade de desenvolvimento de cabeçotes especiais e tintas compostas por partículas corantes adequadas.

Em 2000 a primeira impressora industrial foi apresentada [20] pela Kerajet e um conjunto de tintas CMYK a base de complexos de metais de transição solúveis foi desenvolvido pela Ferro [21]. Com o desenvolvimento de

novos cabeçotes e tintas a tecnologia se difundiu e alcançou um alto grau de confiabilidade, sendo utilizada hoje em 41 países [22]. O método chegou ao Brasil em 2009 [23] e hoje é adotado em linhas de produção na maioria das indústrias de revestimento.

## **2.2.2 Princípio de Funcionamento da Tecnologia Inkjet**

A impressão inkjet (ou jato de tinta) é um método de deposição de tinta sem contato. A informação digitalizada num computador dirige a tinta através de pequenos canais formando padrões de pontos, e ao contrário do que ocorria em métodos de decoração tradicionais, a tinta dos canais é projetada no suporte cerâmico, sem necessidade de contato com o mesmo [24].

Há dois mecanismos de aporte de tinta: o jato de tinta contínuo e o jato de tinta sob demanda [25,26]. No método CIJ (continuous ink-jet) [27], muito usado na indústria de papel, o jato contínuo emitido divide-se pela ação de forças de tensão superficial em um fluxo gotas. Cada gota é desviada por eletrodos para sua posição desejada no substrato [19].

No método DOD (“drop-on-demand”) [27], cada gota é gerada sob demanda, de acordo com a necessidade de um determinado ponto na composição do desenho. É o método mais utilizado atualmente na indústria por sua precisão, menor tamanho de gota, elevada resolução e simplicidade.

Cada bico é endereçado para ejetar uma única gota que se forma pela indução de um pulso de pressão transiente na câmara de tinta que pode ser gerado a partir de diversos tipos de atuadores.

O atuador térmico aquece a tinta nucleando bolhas responsáveis pela saída da tinta pelos bicos [24,25]. O atuador eletrostático, com um campo magnético, induz uma carga elétrica na tinta superior à sua tensão superficial, formando a gota. Na tecnologia “sem-bicos” a emissão de ultra-som gera gotas que não passam por bicos, evitando-se problemas de entupimento.

Em sistemas de decoração cerâmica, o atuador mais utilizado é o piezoelétrico, Um material piezoelétrico dentro do cabeçote é submetido a um

campo elétrico e seu tamanho é alterado, modificando o volume interno do reservatório de tinta, criando uma pressão sobre a mesma para expulsá-la através do bico [24,25,28]. Essa pressão é criada na tinta próxima ao atuador e é transmitida como uma onda acústica pelo fluido, afetando sua densidade e viscosidade. Uma vez que a frente de pressões do fluido alcança o bocal, a gota se forma e é ejetada, e a energia cinética inicial gerada pelo piezoelétrico é consumida pela viscosidade do fluido e pela geração de novas superfícies. Assim, a ejeção das gotas é controlada pelo equilíbrio entre as forças de inércia, viscosas e as superficiais do sistema, sendo que tanto a viscosidade quanto a tensão superficial atuam como resistências à formação de gotas e produzem jatos mais lentos [22].

Estão disponíveis cabeçotes com bocais de diâmetros na faixa de 10 a 50 $\mu$ m que produzem gotas de diâmetro também micrométricos, com volumes correspondentes de 1 a 60 pL, aproximadamente.

Os cabeçotes piezoelétricos permitem o controle do tamanho de cada gota de cada bico individualmente na impressão. São ejetadas gotas pequenas e estas podem coalescer com outras para formar gotas maiores [22] como ilustram os casos “b”, “c” e “d” da Figura 2.4 [19]. Tais cabeçotes, denominados cabeçotes de segunda geração, permitem a impressão de imagens com melhor qualidade [29] e representam uma evolução em relação aos cabeçotes binários, que só produzem gotas de um tamanho fixo (caso “a” da Figura 2.4).

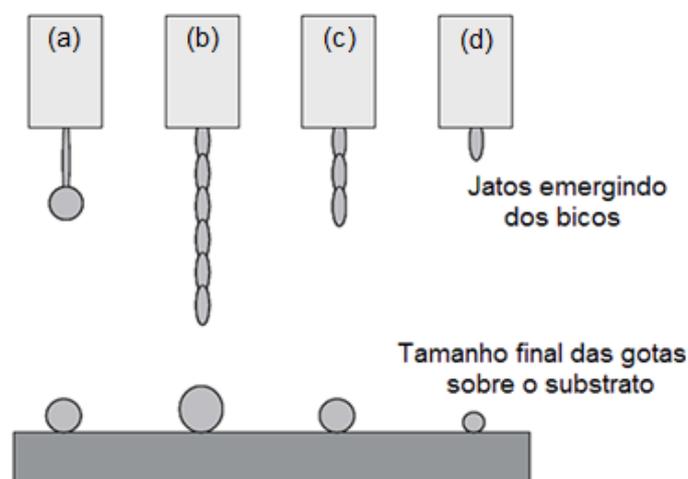


Figura 2.4 Geração de gotas em cabeçotes de segunda geração [19].

## 2.3 Formação da Imagem na Impressão Digital

### 2.3.1 Formação dos Pontos

A impressão de imagens de qualidade depende do impacto das gotas sobre a superfície porosa [30,31] e da conversão das gotas em pontos no substrato. A formação de um ponto a partir de uma gota pode ser dividida em duas fases. A fase de impacto propriamente dita dura apenas microssegundos. A velocidade de avanço das peças na linha de produção é relativamente baixa (<1m/s) em relação à velocidade de impacto das gotículas (cerca de 6m/s), de modo que o ângulo de impacto fica próximo de 90° e o ponto não se deforma.

Logo em seguida vem a fase de nivelamento, na qual a gota esférica se deforma e se estende sobre a superfície. Esse processo é influenciado pelo tamanho da gota, sua velocidade e ângulo de impacto no substrato, a tensão superficial e a viscosidade da tinta e também a rugosidade e porosidade da superfície [32]. Essa fase tem duração de alguns segundos e é dividida em etapas/fenômenos que ocorrem ao mesmo tempo e culminam na conversão da gota líquida no ponto sólido [22].

- **Etapa Cinética:** descrita pela velocidade de impacto e pelo diâmetro inicial da gota, que se deforma após o impacto com a superfície [33].
- **Extensão da gota:** A magnitude dessa extensão depende da relação entre a inércia da gota e das resistências existentes (principalmente a viscosidade e a tensão superficial). A relação entre a energia cinética e a energia superficial é indicada pelo número de Weber ( $We$ ), enquanto a relação entre a energia cinética e a resistência viscosa é indicada pelo número de Reynolds ( $Re$ ). Tais relações são expressas pelas Equações 1 e 2, onde  $v$  é a velocidade da gota,  $D$  é o diâmetro da gota,  $\mu$  é a viscosidade da tinta,  $\sigma$  é sua tensão superficial e  $\rho$  sua densidade.

$$\text{Balanço de energia de superfície (Weber)} \quad \mathbf{We} = \frac{\rho v^2 D}{\sigma} \quad (\text{Eq.1})$$

$$\text{Balanço de energia viscosa (Reynolds)} \quad \mathbf{Re} = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (\text{Eq.2})$$

Quanto maior o tamanho e a velocidade da gota e a densidade da tinta (que depende da sua concentração de sólidos), mais a gota se estende. Quanto maior a viscosidade e a tensão superficial da tinta, menor tende a ser essa extensão.

- **Relaxação:** descrita pela tensão superficial do líquido, que tende a minimizar a superfície gerada no impacto e homogeneizar o ponto.
- **Molhamento:** definido pelo ângulo de contato entre a tinta e o substrato, que deve ser obedecido. Para se alcançar a condição de equilíbrio, esse ângulo pode promover ou neutralizar a extensão da gota [22].

A consolidação do ponto ocorre concomitantemente a esses fenômenos da fase de nivelamento, com tempos de duração de mesma ordem. Portanto, se o ponto se consolidar antes do fim da extensão da gota, esta fica limitada, uma vez que a tinta deixa de ser líquida [34,35].

Os veículos utilizados nas tintas para decoração digital não sofrem cura ou polimerização, e com pressões de vapor muito baixas, também não evaporam. Dessa forma, a consolidação se dá pelo mecanismo da sucção, cuja velocidade é muito alta nos instantes iniciais para suportes porosos, resultando numa rápida consolidação das gotas. A natureza do veículo, a umidade e a temperatura do substrato influenciam na sucção, e, por conseguinte, no tamanho dos pontos formados pelas gotas [22].

Deve-se, portanto, considerar que, simultaneamente às etapas do nivelamento, ocorre absorção e penetração capilar, e que as forças capilares tendem a suprimir a extensão da gota e favorecer a infiltração do líquido através do sólido [30]. A rugosidade da superfície também pode limitar a extensão da gota devido à retenção da tinta dentro dos vales.

### 2.3.2 Características e manipulação da imagem

Imagens de alta qualidade são adaptadas para a cerâmica através de configurações globais (dimensão, intensidade, brilho) em um espaço de cores (geralmente Adobe RGB) em um monitor calibrado e perfilado.

Os perfis de cor convertem as cores do espaço de cor de um dispositivo para o de outro dispositivo sem alterações nas mesmas [36,37]. Na impressão digital é utilizado o espaço de cores CMYK, com a impressão de pontos de cor ciano, magenta, amarelo e preto, que são superpostos e percebidos como uma tonalidade resultante da média dos tons, conforme ilustrado na Figura 2.5 [38].



Figura 2.5 Formação de imagem na impressão digital através da combinação de camadas de pontos das quatro cores do modelo CMYK [39]

O espaço de cor de impressão é muito menor do que o espaço percebido pelos dispositivos de entrada e pelo olho humano, o que faz surgir a necessidade de correção das imagens para o espaço real da impressão [40]

Outro ajuste necessário é a linearização entre a quantidade de tinta usada e a cor obtida. Ocasionalmente, devido à dissolução do pigmento no vidro, não se obtém nenhuma cor até que se atinja uma quantidade mínima

de pigmento, o que ocorre para algumas tintas amarelas. O oposto ocorre para pigmentos que fornecem saturação máxima (100%) com quantidade menor do que a mínima quantidade que o sistema pode aplicar, que é o caso de algumas tintas azuis, por exemplo. Na faixa intermediária, a resposta muitas vezes não é linear, o que perturba o equilíbrio da cor das imagens, tornando necessário linearizar a resposta cromática das impressoras em relação ao sinal de entrada.

O limite de tinta também deve ser definido, pois o excesso de tinta pode causar vários problemas, tais como pontos borrados, maiores tempos de secagem e custo mais elevado. Quando um perfil de cor é criado e um limite de tinta é definido, a imagem é recalculada de forma que nenhuma parte da mesma contenha mais do que o limite determinado.

A definição de uma imagem é a qualidade e nitidez que a mesma consegue transmitir e está diretamente ligada à sua resolução. A resolução da imagem é determinada pelo tamanho dos pontos impressos, sendo expressa em dpi ou “pontos por polegada” (um dpi equivale a uma gota impressa a cada 25,4 mm) [19]. Os cabeçotes para impressão sob demanda geralmente contêm centenas de bicos alimentados por reservatórios individuais de tinta, e a separação entre eles define a resolução “nativa” da imagem após uma passagem única de impressão.

O arranjo dos pontos que compõem a imagem forma uma trama ou retícula. No início, a tecnologia de jato de tinta não produzia gotas de tamanhos variados, e então, apenas tramas de frequência modulada (FM ou estocásticas) eram utilizadas. Nessas tramas, os pontos têm tamanho constante e são distribuídos de forma aleatória para compor um efeito visual de degradado, como ilustrado na Figura 2.6 (a). Para variar a quantidade de tinta, modifica-se a frequência na distribuição dos pontos.

Para garantir boa resolução, esses pontos tinham que ser muito pequenos, exigindo-se o uso de tintas com partículas finas, o que no momento representou uma dificuldade para a implantação do método.

Com o surgimento de cabeçotes de segunda geração, que permitem o controle do tamanho da gota ejetada, tornou-se possível o uso da trama de

amplitude modulada (AM), também ilustrada na Figura 2.6 (b). Nesta, os pontos distribuem-se de forma ordenada, separados por uma distância constante, e para alterar o percentual de tinta modifica-se o tamanho do ponto [41].

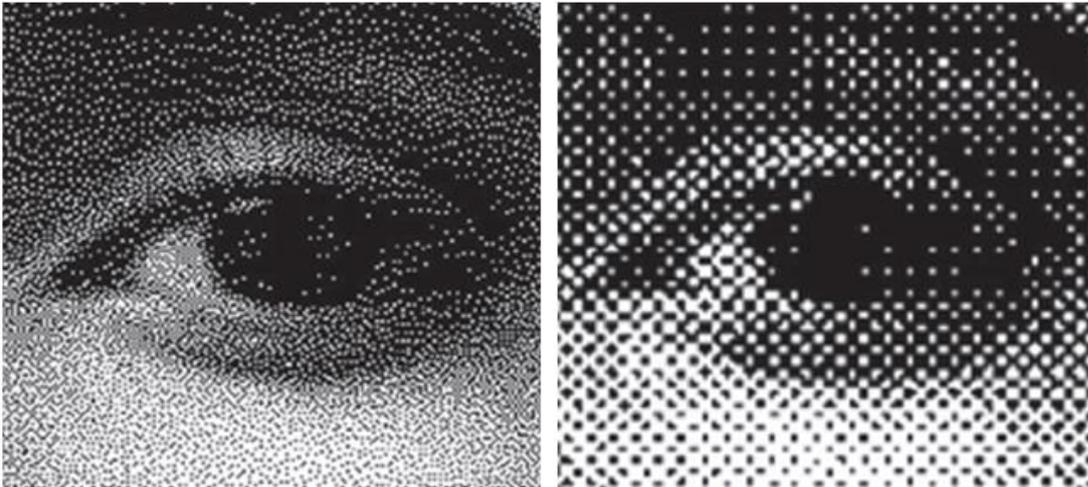


Figura 2.6 Diferença de aspecto entre imagens com tramas de frequência modulada (a) e de amplitude modulada (b) [41]

Com a impressão de pontos de tamanhos distintos foi possível ainda a combinação de tramas, o que permitiu a “impressão em escala de cinza” na decoração digital. Problemas de baixos e altos tons e de baixa nitidez de detalhes de grande contraste, comuns em imagens impressas com cabeçotes binários (gotas de um só tamanho) foram solucionados, e houve uma melhora significativa na qualidade da imagem final, como observado na Figura 2.7 [41]



Figura 2.7 Qualidade da impressão por jato de tinta em escala de cinza e impressão por jato de tinta binária [42].

## 2.4 Cor

### 2.4.1 Definição e explicações físicas

A cor é uma sensação percebida pelos olhos e interpretada pelo cérebro humano na observação de um objeto [43]. Do ponto de vista físico, as diferentes cores enxergadas são resultado da absorção de parte da radiação visível incidente num objeto e reflexão de alguns comprimentos de onda [44]. Assim, o entendimento da cor depende do entendimento de fenômenos óticos, ou seja, eventos em que há interação entre a luz e a matéria.

A luz é uma onda eletromagnética que pode ser classificada pelos seus comprimentos de onda ( $\lambda$ ), dando origem a um espectro de radiação que abrange uma faixa larga de radiações. A região de luz visível, que é o conjunto de comprimentos de onda que podem estimular a retina do olho humano, compreende apenas as ondas de 400nm a 700nm de comprimento. O espectro de radiação eletromagnética e as cores espectrais correspondentes aos comprimentos de onda na região de luz visível estão ilustrados na Figura 2.8.

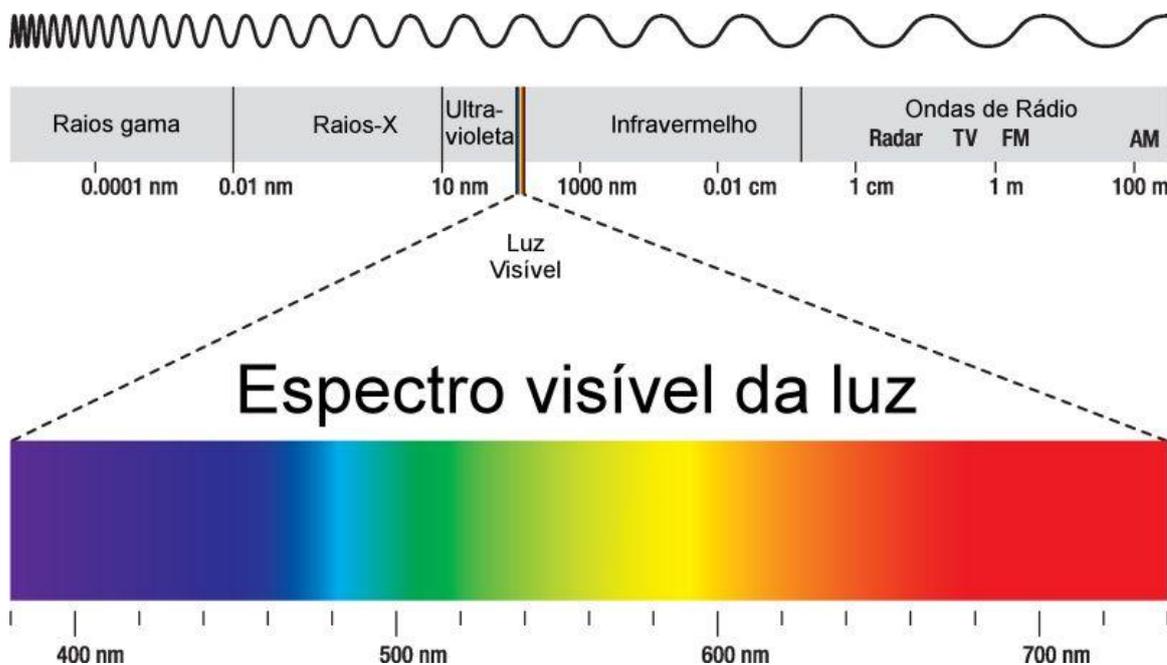


Figura 2.8 Espectro de radiação eletromagnética e comprimentos de onda da faixa de radiação visível [45]

Quando uma fonte de luz incide sobre um objeto, esta pode ser refletida, absorvida e transmitida. A transmissão regular da luz através de um corpo é o fenômeno responsável pela transparência do material.

A absorção da luz é o fenômeno que gera a cor. Se a radiação incidente tem energia para alterar o estado eletrônico dos átomos do material incidido, parte da energia dessa radiação é absorvida para causar saltos de elétrons para níveis mais externos. O espectro não absorvido será refletido (ou transmitido, se o corpo é transparente), e a luz refletida tem a cor resultante da mistura dos comprimentos de onda que estão sendo refletidos [46].

Com exceção dos corpos fontes de luz, cuja cor é dada pelo espectro de radiação que emitem, para corpos não luminosos atribui-se a cor do conjunto das radiações que eles refletem quando irradiados com luz branca. Objetos azuis, por exemplo, refletem principalmente comprimentos de onda em torno de 450 nm, enquanto os vermelhos refletem em torno de 650nm.

Se um corpo reflete a luz incidente sem alterar sua repartição espectral de energia entre as radiações, este corpo é branco. Um corpo negro, por outro lado, não reflete luz alguma, e por isso a cor preta é muitas vezes referida com a “ausência de cor” [47]

A cor de um pigmento cerâmico depende de sua natureza, que determina a porção dos raios da luz incidente que serão absorvidos ou refletidos. As posições das bandas de absorção do pigmento determinam a faixa de comprimentos de onda do espectro visível cuja energia pode ser absorvida para promover excitação de elétrons no material. A radiação não absorvida é refletida gerando a cor [48].

A reflexão também é um fenômeno importante para a determinação do brilho de uma superfície, diferenciando, por exemplo, um esmalte brilhante de um esmalte mate. A reflexão regular da luz proporciona o brilho do material, mas se essa luz encontra obstáculos em sua propagação pelo material, como no caso de pigmentos dispersos em um esmalte, ela é refletida de maneira difusa [46]. Quanto maior o espalhamento da luz, o que depende dos índices de refração do meio e dos obstáculos dispersos no mesmo, mais fosca a superfície do corpo.

## 2.4.2 Parâmetros da cor e quantificação

As cores podem ser definidas por três características do ponto de vista sensorial: a tonalidade, a luminosidade e a saturação [49,50,51,48]. O tom e a saturação são os responsáveis pelas características cromáticas de uma cor e recebem o nome de cromaticidade [48].

- Tonalidade (tom): é o comprimento de onda dominante da luz difusa. É o atributo pelo qual se identifica a cor percebida e que depende da faixa de comprimento de onda do espectro visível dominante na luz refletida pelo material. É o aspecto que define se a cor é violeta, verde, etc.
- Luminosidade: intensidade da sensação recebida, ou seja, a quantidade de luz transmitida ou refletida. Cores mais claras apresentam uma sensação mais intensa, portanto maior sua luminosidade [43].
- Saturação: indica a proximidade da cor observada à cor pura ou de máxima saturação, denominada cor espectral [52]. É pela saturação que um azul roial é discriminado de uma coloração azul acinzentada.

Para representar uma cor de maneira numérica existe um conceito de valores triestímulos XYZ, em que X representa o vermelho, Y o verde e Z o azul. O conceito desses valores triestímulos é baseado na teoria dos três componentes da visão a cores, que afirma que os olhos possuem receptores para as três cores primárias (vermelho, verde e azul) e que todas as cores são vistas como misturas dessas cores, sendo portanto, uma função de X, Y e Z. Esses valores expressam a cromaticidade das cores (tonalidade + saturação), mas não sua luminosidade. Por coincidência, a curva de sensibilidade espectral do verde (Y) é idêntica à curva de sensibilidade relativa ao olho humano, e define, portanto, a luminosidade da cor em questão.

O espaço de cor  $L^* a^* b^*$  (também referido como CIELAB) é atualmente um dos espaços de cor mais populares para medida da cor de objetos, e é usado em todos os campos visuais. Esse espaço de cores é um sistema coordenado cartesiano definido por três coordenadas -  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  - que são calculadas, como mostram as Equações 3, 4 e 5, por fórmulas matemáticas expressas em função de X, Y e Z e dos valores triestímulos referentes ao branco absoluto,  $X_0$ ,  $Y_0$  e  $Z_0$ . [53].

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

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{Eq.4})$$

$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Z}{Z_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{Eq.5})$$

O parâmetro  $L^*$  mede a luminosidade da cor e varia de 0 (preto) a 100 (branco). O parâmetro  $a^*$  é positivo quando a cor tende para o vermelho e negativo quando a cor tende para o verde. O valor de  $a^*$  igual a zero indica cor é cinza, e quanto mais  $a^*$  se distancia do zero, mais intensa a cor verde ou vermelha. Da forma similar, o parâmetro  $b^*$  vale zero para a cor cinza, valores positivos indicam cor amarela e valores negativos são referentes a cor azul [54]. O espaço de cor CIE  $L^*a^*b^*$  está ilustrado na Figura 2.9.

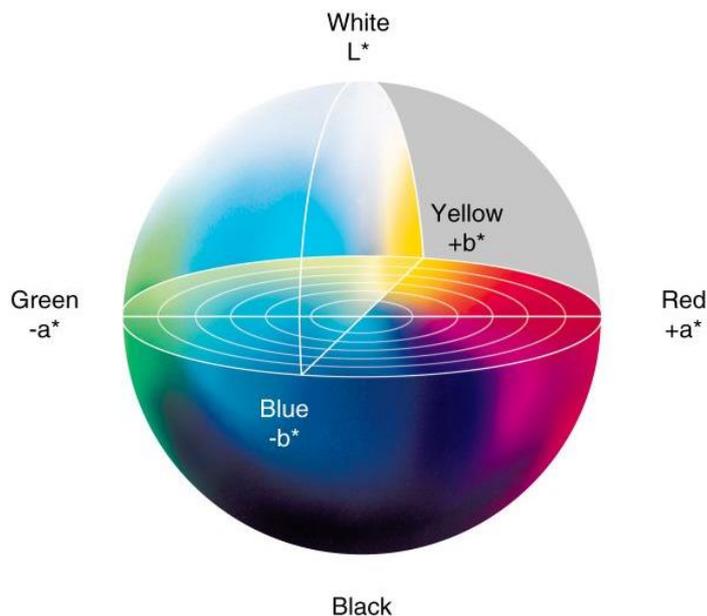


Figura 2.9 Espaço de cor CIELAB [55].

O conjunto de  $a^*$  e  $b^*$  recebe o nome de cromaticidade e, juntamente com a luminosidade ( $L^*$ ), define a cor de um estímulo. Com estas coordenadas, é possível posicionar uma cor no espaço, sendo que quanto mais seus valores

se afastam de zero, mais o ponto representante da cor se move para fora do centro do espaço e sua saturação vai aumentando gradativamente.

### **2.4.3 Diferenças de cor e métodos de medição**

Na indústria cerâmica, a cor é uma variável de controle de produtos acabados e, portanto, é necessário dispor de uma técnica rápida e reproduzível para sua medida objetiva [52]. O olho humano é capaz de detectar pequenas diferenças de cor devido à sensibilidade da retina e pode comparar, sob iluminação padronizada, o tom e a intensidade de cor de um objeto com uma série de cores padrões [56]. Devido à impossibilidade de se obterem resultados numéricos e à possibilidade de erros causados por variações na iluminação do ambiente [52], houve a necessidade de desenvolver métodos experimentais e equipamentos para a quantificação confiável da cor [57].

Os espectrofotômetros e colorímetros são equipamentos que podem expressar a cor graficamente e numericamente segundo normas internacionais de medida [43]. Os colorímetros são equipamentos portáteis utilizados principalmente nas áreas de produção e de inspeção das indústrias. Seguindo o princípio de funcionamento do olho humano, o equipamento filtra a radiação refletida pelo objeto e separa as frações correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Com base na intensidade relativa de cada um desses comprimentos de onda, os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  são calculados [58].

Os colorímetros apresentam limitações na medida do brilho, enquanto os espectrofotômetros, além da leitura das reflexões correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul, permitem a determinação do espectro correspondente à reflexão proveniente da superfície da peça [48]. O cálculo obtido com esse equipamento é mais preciso que o colorímetro, visto que os dados fornecidos são muito mais complexos [59].

O espaço CIELAB é um espaço de cor uniforme no qual distâncias iguais no espaço representam diferenças de cor igualmente percebidas. Com o uso do espectrofotômetro, ao obter-se o valor de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  de duas amostras

distintas, é possível calcular as diferenças de cada coordenada, e também uma diferença total de cor [58]. O valor numérico da diferença de cor ( $\Delta E$ ) representa a distância entre dois pontos no espaço CIELAB e é calculada por meio da Equação 6 a seguir.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Equação 6}$$

A Tabela 2.2 apresenta a sensibilidade da visão em função do valor numérico da diferença de cor obtida.

Tabela 2.2 Sensibilidade de percepção do olho humano em função do valor numérico da diferença de cor,  $\Delta E$  [60].

<b><math>\Delta E</math></b>	<b>Diferença de cor</b>
< 0,2	Imperceptível
0,2 a 0,5	Muito pequena
0,5 a 1,5	Pequena
1,5 a 3,0	Distinguível
3,0 a 6,0	Facilmente distinguível
6,0 a 12,0	Grande
>12,0	Muito grande

Um aspecto importante a ser considerado é que a percepção das cores envolve a participação de três elementos fundamentais: a fonte de luz, o objeto cuja cor está sendo avaliada e o observador. Fontes de luz diferentes fazem com que a cor de um objeto seja diferente, porque o percentual de luz refletida pelo objeto é função da distribuição espectral do iluminante [47]. Assim, é importante adotar sempre uma iluminação padronizada para as medidas.

#### 2.4.4 Modelos de cor

Os modelos de cor são sistemas utilizados para representação numérica e matemática de informações cromáticas e que definem o número e o tipo de cores que compõem uma imagem. Alguns modelos de cores existentes são:

preto-e-branco, tons de cinza, RGB e CMYK. Esses dois últimos são os mais utilizados e estão representados na Figura 2.10.

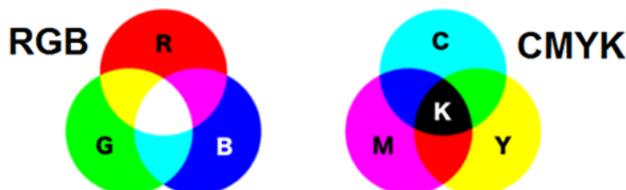


Figura 2.10 Modelos de cor RGB e CMYK [61]

O modelo RGB é baseado no funcionamento do olho humano, em que diversas cores são formadas pela combinação das três cores primárias da luz branca: vermelho (*Red*), verde (*Green*) e azul (*Blue*). A mistura de luzes dessas três cores produz o branco, e este fenômeno é chamado de síntese aditiva. O preto, nesse modelo, significa total ausência de cor.

O modelo CMYK, como já abordado anteriormente no item 2.3.2, utiliza-se de quatro componentes. As cores ciano (*Cyan*), magenta (*Magenta*) e amarelo (*Yellow*) são cores secundárias resultantes da união de cada par de cores primárias. O modelo é conhecido como modelo de síntese subtrativa porque se baseia na subtração dos elementos RGB da luz branca.

Este modelo é muito utilizado para impressões e teoricamente, a impressão de todas as cores em intensidade máxima resulta na cor preta [48]. Na prática, as impurezas das tintas impossibilitam a absorção total da luz, e obtém-se um cinza escuro. Além disso, é mais vantajoso utilizar uma tinta preta para impressão de desenhos pretos, de que misturar essas três tintas, e assim, uma cor complementar, o preto (*Key – cor chave*) é acrescentada ao modelo.

## 2.5 Tintas Empregadas na Tecnologia Jato de Tinta

As tintas são suspensões utilizadas pelo sistema de impressão para decorar as superfícies. Com o auxílio das substâncias corantes, elas devem ter a capacidade de transferir a cor para o suporte através do veículo e garantir a fixação da mesma; [27,41,62,63,64].

As tintas utilizadas na impressão digital são provenientes de pigmentos inorgânicos insolúveis, quimicamente e fisicamente inertes ao substrato ou aos ligantes, com tamanho de partícula menor que  $1\mu\text{m}$  [65].

### 2.5.1 Composição das Tintas

Diversos materiais podem ser usados na composição das tintas, desde que suas propriedades finais sejam adequadas ao cabeçote utilizado. As tintas são compostas por sólidos corantes, um veículo líquido e aditivos.

- **Sólidos** = responsáveis pela coloração e efeito final almejado após a queima. Podem ser pigmentos calcinados finamente moídos, fritas ou outras matérias-primas corantes solúveis no meio de transporte.
- **Veículo** = meio líquido no qual o agente corante é dissolvido ou disperso para que possa ser transportado do reservatório de tinta até a superfície cerâmica, podendo ser aplicado pelo método de impressão por jato de tinta. O veículo pode ser água, álcoois, glicóis, óleos ou ésteres com viscosidade, tensão superficial e volatilidade adequados.
- **Aditivos** = são usados ligantes, controladores de tensão superficial, eliminadores de espuma, ajustadores de pH, entre outros aditivos. Determinam o comportamento reológico e a estabilidade das tintas através da estabilização coloidal das partículas, geralmente por efeito estérico. Também podem modificar a tensão superficial para facilitar a desaeração das tintas [22,63].

### 2.5.2 Pigmentos e coloração

As cores geradas após a impressão em um revestimento cerâmico dependem criticamente da natureza dos pigmentos presentes na tinta utilizada e de suas interações com o corpo do revestimento ou do vidro.

Dependendo do estado em que as substâncias corantes se encontram dentro da tinta elas podem ser classificadas em dois tipos. As tintas que contêm pigmentos inorgânicos finamente moídos são chamadas de tintas pigmentadas, e as que são constituídas por compostos metálicos solúveis no veículo e que reagem com o vidro para desenvolver a cor desejada em temperaturas elevadas são as chamadas tintas em dissolução [63,66,67].

Como a quantidade de tinta aplicável é limitada pelo tipo de cabeçote e pela velocidade das peças ao longo da linha de decoração, para que as gotas cobrissem o substrato de forma eficiente, no início do uso da tecnologia, surgiu a necessidade de estudo da carga de sólidos nas suspensões. Não havia informações sobre as cargas apropriadas para essas tintas, pois as tintas utilizadas em outros setores comerciais eram baseadas em corantes e solventes orgânicos, o que não permitia a transferência direta da tecnologia para o setor cerâmico [68,69,70].

As tintas contendo complexos organometálicos chamados "sais solúveis" foram a aposta inicial da indústria, ainda que exigissem um grande esforço para melhorar seu poder relativamente pobre de coloração e expandir sua gama limitada de cores, muito mais estreita que a dos pigmentos convencionais [71].

O uso de tintas pigmentadas parecia o melhor caminho para obter bom poder de coloração e reprodutibilidade em substratos cerâmicos [72,73], mas devido ao entupimento dos bicos dos cabeçotes e necessidade de melhorar a estabilidade das tintas, o tamanho das partículas dos pigmentos inorgânicos tradicionais, deveria ser reduzido. Surgiu, então, a questão sobre como obter pigmentos cerâmicos adequados com dimensões submicrométricas: por moagem de pigmentos convencionais para faixa de tamanho submicrométrica ou já sintetizando pigmentos nanométricos.

Em relação à síntese de tintas já em escala nanométrica, óxidos e metais coloidais foram usados como base [41,72,74], mas sua difusão decaiu devido aos elevados custos de fabricação.

Quanto à idéia de moer pigmentos convencionais até os tamanhos de partículas necessários, deve-se considerar que a introdução da tecnologia de

micronização não foi simples. O processo apresenta alto consumo de energia e exigiu a criação de um novo departamento nas fábricas para a implantação da tecnologia de moinhos de bolas de alta energia, já usada no setor de catalisadores. Além disso, enquanto as moagens habituais trabalham com um objetivo de tamanho médio das partículas, para evitar o entupimento de bicos na impressão, nesse caso, o objetivo de tamanho deveria ser para 90-99% das partículas moídas.

Os moinhos de bola de alta energia obtiveram êxito nas fábricas de corantes, e assim, houve um “boom” na produção de tintas micronizadas. Atualmente, a micronização de pigmentos cerâmicos convencionais é a principal tecnologia para produção de tintas para impressão por jato de tinta sob demanda [65].

Um pigmento é qualquer material capaz de colorir um meio no qual é insolúvel e com o qual não interage física ou quimicamente. Para isso, no caso dos pigmentos cerâmicos, estes devem ser estáveis a altas temperaturas e resistentes ao ataque dos vidrados durante o processo de queima [75].

Na maioria dos casos, os pigmentos cerâmicos são compostos de coordenação ou complexos que apresentam na sua formação cátions de metais de transição, que podem atuar como elementos cromóforos, ligados a ânions de oxigênio [76].

Do ponto de vista estrutural, um pigmento cerâmico geralmente consiste de uma rede hospedeira ou matriz na qual estão integrados o componente pigmentante ou cromóforo (geralmente o cátion de transição) e possíveis modificadores, conferindo ou reafirmando as propriedades pigmentantes [77].

Do ponto de vista químico, a cor em cerâmica é proveniente desse íon cromóforo que absorve radiação visível de forma seletiva e devido a mecanismos químicos estabilizantes, mantêm sua ação pigmentante mesmo em situações químicas e térmicas desfavoráveis.

Pigmentos cerâmicos não são capazes de reproduzir todas as cores que os pigmentos orgânicos reproduzem. No caso dos pigmentos para a decoração digital, em que os pigmentos cerâmicos são micronizados, a gama de cores reproduzível é ainda mais estreita. A redução de tamanho de partículas dos

pigmentos a nível submicrométrico provoca a amorfização de parte dos pigmentos, ocorrendo a destruição da estrutura cristalina responsável pela cor.

Inicialmente, a indústria de tintas buscou corantes capazes de reproduzir, tanto quanto possível, as cores puras da quadricromia CMYK, mas essa expectativa da pureza das cores foi sendo deixada de lado, devido ao alto custo e/ou dificuldade de obtenção de alguns tons. Muitas tintas atuais reproduzem tons pastéis (tons castanhos para aproximação do magenta e amarelo) [71]. A Tabela 2.3 apresenta algumas cores típicas disponíveis no momento no mercado e os corantes utilizados para obtê-las.

Tabela 2.3 Cores e corantes típicos de tintas para decoração digital [71].

<b>Cor obtida</b>	<b>Corante responsável</b>
<b>Azul claro</b>	<b><math>\text{CoAl}_2\text{O}_4</math>, espinélio</b>
<b>Azul</b>	<b><math>\text{Co}_2\text{SiO}_4</math>, olivina</b>
<b>Verde</b>	<b><math>\text{CoCr}_2\text{O}_4</math>, espinélio</b>
<b>Rosa</b>	<b><math>\text{CaSnSiO}_5\text{:Cr}</math>, malayaita</b>
<b>Magenta</b>	<b>Au</b>
<b>Marrom</b>	<b>Espinélios de Zn-Fe-Cr-Mn</b>
<b>Yellow</b>	<b><math>\text{TiO}_2\text{: Cr,Sb}</math>, rutilo e <math>\text{ZrSiO}_4\text{:Pr}</math>, zircão</b>
<b>Bege</b>	<b>Espinélios de Zn-Fe-Cr-Al</b>
<b>Preto / cinza escuro</b>	<b>Espinélios de Co-Ni-Cr-Fe-Mn</b>

Na indústria cerâmica, as tintas azuis são tipicamente utilizadas em substituição ao azul ciano do modelo CMYK.

Nota-se a existência de tintas de cor magenta a base de ouro, mas como é possível imaginar, essas tintas raramente são utilizadas na indústria cerâmica brasileira devido a seu alto custo. Tipicamente, em seu lugar no modelo CMYK, utilizam-se tintas de cor marrom, assim como as tintas de cor bege são geralmente utilizadas em vez do amarelo puro.

A Figura 2.11 abaixo mostra a gama de cores reproduzíveis com corantes orgânicos, a gama de cores reproduzíveis com pigmentos inorgânicos, e o espaço de cores ainda mais estreito que pode ser reproduzido com as tintas a base de pigmentos inorgânicos micronizados.



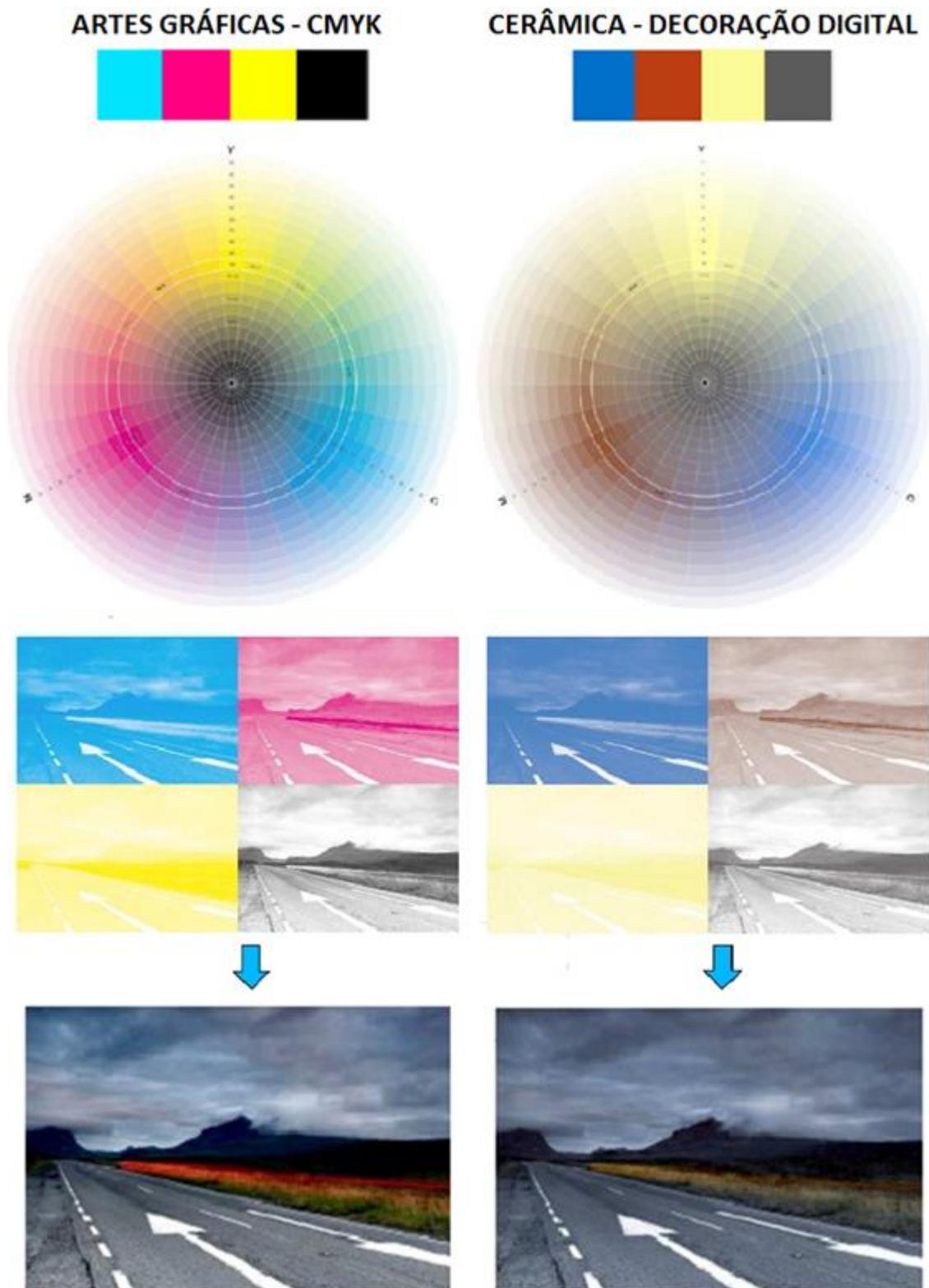


Figura 2.12 Gama de cores imprimível e qualidade da imagem resultante – comparação entre um conjunto de tintas puras da quadricromia CMYK e um conjunto de tintas industriais para decoração digital de revestimentos [15].

Existem indústrias que trabalham com um conjunto de cores diferente do azul – marrom – bege – preto, mas este ainda é o mais comum. Algumas impressoras operam com mais de quatro canais de tintas, permitindo o uso de tintas complementares de cores que podem contribuir para aumentar a gama de cores imprimível e favorecer a impressão de determinados padrões.

### 2.5.3 Propriedades das tintas

O desenvolvimento de suspensões com comportamentos apropriados para os cabeçotes utilizados na impressão por jato de tinta é um fator chave para o sucesso dessa tecnologia. As tintas cerâmicas devem cumprir requisitos em relação ao seu comportamento durante seu armazenamento e transporte (evitar aglomeração e sedimentação), durante o ciclo de projeção do cabeçote (projetabilidade) e, especialmente, após a projeção da gota, no contato com o substrato de cerâmica verde. Nessa etapa, o impacto, a extensão, a penetração e a secagem da gota ocorrem em sucessão de forma muito rápida, em certa medida até simultaneamente [78,79].

De maneira geral, as tintas devem ter certas propriedades adequadas para serem impressas e apresentarem as cores finais desejadas após a impressão. É importante mencionar algumas dessas características e propriedades necessárias para o bom desempenho das tintas.

**A composição química e as fases cristalinas presentes nos pigmentos** são extremamente importantes, visto que são os pigmentos que fornecem a cor na decoração digital e para cada tipo de pigmento, com uma dada estrutura e íons modificadores, a cor gerada é distinta.

A composição das tintas também define sua **compatibilidade química** com os materiais com os quais as mesmas entram em contato. As tintas estarão em contato prolongado com diversos materiais da impressora durante o processo, que variam para cada fabricante, mas em geral são polímeros que podem sofrer alterações nas propriedades físicas, e elementos metálicos da máquina que podem ser corroídos.

A **viscosidade** da tinta representa sua resistência ao fluxo e afeta a extensão da gota e a penetração da tinta no substrato. Essa propriedade reológica determina se a tinta é projetável ou não [27], devendo ser suficientemente baixa para que a tinta flua facilmente pelos cabeçotes, permitindo o preenchimento do reservatório do dispositivo piezoelétrico de forma rápida e a ejeção de gotículas através do bocal devido ao impulso de pressão. A viscosidade das suspensões aumenta com a concentração de sólidos, mas com o aumento de 1°C pode cair até 10%. Dessa maneira, alguns cabeçotes têm um sistema de aquecimento para utilizar tintas mais concentradas e manter a viscosidade adequada no disparo. Viscosidades típicas de tintas para a impressão digital ficam entre 4-40 mPa.s [23,71].

Tradicionalmente **o comportamento das tintas é newtoniano**; mas atualmente, é aceitável assumir um comportamento levemente pseudoplástico, que aumenta a estabilidade da tinta contra sedimentação [80].

A **tensão superficial** é a força que um corpo oferece à separação de suas moléculas na geração de novas superfícies. Para os líquidos, é o trabalho que deve ser realizado para levar moléculas do interior de seu volume até sua superfície para criar uma unidade de superfície nova, dando origem então à uma gota. Dessa forma, a tensão superficial das tintas deve ser suficientemente baixa para permitir que a gota se separe do bocal, mas não tão baixa a ponto de provocar a formação indesejada de pequenas gotas que derivam da principal, chamadas de gotas satélite. Geralmente, o valor ideal fica entre 20-45 mN/m [65].

Aditivos podem ser usados para o ajuste do comportamento reológico das tintas, permitindo a obtenção de gotas de tamanho estável, mas livres das gotas satélites que causam efeito de aerossol na impressão, reduzindo sua qualidade [38].

A tensão superficial também influencia na molhabilidade do substrato pela tinta e no espalhamento da gota, fatores que determinam o tamanho do ponto final e, portanto, a definição da imagem [27].

A **densidade**, cujos valores típicos para as tintas para decoração digital ficam entre 1,1 - 1,5 g/cm<sup>3</sup> [65] é determinante na formação da gota e do ponto devido ao efeito das forças de inércia da tinta.

A densidade da tinta depende da densidade de seus componentes, e considerando um sistema solvente+aditivos+pigmentos fixo, a densidade da tinta aumenta conforme o teor de sólidos no sistema é aumentado, ou seja, conforme aumenta-se a concentração de pigmentos.

O **teor de sólidos** na tinta deve ser alto o suficiente para garantir sua direcionabilidade, ou seja, a capacidade de alcançar o poder corante desejado com uma quantidade razoável de tinta. É possível aumentar a saturação de cor da tinta com o aumento da sua carga de sólidos, mas isso provoca um aumento na densidade e viscosidade das suspensões, o que pode ocasionar o entupimento de bocais.

Por esse motivo, buscam-se novas formulações incluindo misturas de corantes e formulações com aditivos que evitem as reações entre os pigmentos e o esmalte na queima (reações pigmento-esmalte), a decomposição ou fusão do pigmento e transformações de fase da estrutura cristalina do pigmento que levam a modificações de cor e não permitem que a cor desejada seja alcançada.

Para evitar o bloqueio dos bocais, o **tamanho das partículas** deve ser no mínimo 20 vezes menor que o diâmetro destes, o que é garantido com a filtração das tintas na fabricação. Com os cabeçotes utilizados atualmente, esse valor geralmente é menor que 1 µm [22].

A redução do tamanho das partículas também contribui para o aumento da estabilidade da tinta e a maior área superficial dos pigmentos assegura uma maior cobertura da superfície decorada.

Apesar disso, como já mencionado anteriormente no item 242.5.2, uma redução exagerada nesse tamanho a escalas nanométricas pode afetar negativamente o poder colorante da tinta através da amorfização dos pigmentos [81]. A partícula pode chegar a uma dimensão tão pequena, que a célula cristalina da fase responsável pela cor pode ser destruída.

A **volatilidade** do veículo da tinta deve ser considerada. O veículo não pode evaporar na placa do bocal, pois a secagem da tinta provocaria a deposição dos sólidos neste bocal, causando seu bloqueio. Assim, os veículos utilizados na fabricação da tinta devem apresentar baixa volatilidade ou aditivos deverão ser usados para controle da evaporação [80].

Ainda é necessária a **estabilidade coloidal** das tintas para garantir resultados constantes na impressão e evitar obstrução de bocais pela precipitação de componentes, aglomeração ou aumento de viscosidade [82].

A taxa de sedimentação de uma partícula é dada pela lei de Stokes, expressa pela Equação 7, em que  $v$  é a velocidade de sedimentação,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $\rho_p$  é a densidade das partículas,  $\rho_l$  é a densidade do líquido,  $D$  é o diâmetro das partículas e  $\mu$  é a viscosidade do líquido.

$$v = \frac{g \cdot (\rho_p - \rho_l) \cdot D^2}{18\mu} \quad (\text{Eq.7})$$

Quanto menor a viscosidade do líquido, maior o tamanho de partículas e maior a diferença entre as densidades das partículas e do líquido ( $\rho_p - \rho_l$ ), maior será a velocidade de sedimentação ( $v$ ).

Essa lei vale para suspensões muito diluídas, em que as partículas sedimentam sem interagir umas com as outras, e para partículas grandes, sob as quais as forças Brownianas são desprezíveis e a velocidade de sedimentação é alta. No entanto, para suspensões mais concentradas, que é o caso das tintas de impressão, a distância média entre as partículas é pequena (da mesma ordem do tamanho das próprias partículas) e a sedimentação de cada uma é afetada pela das outras.

Devido aos tamanhos de partículas serem muito pequenos, o movimento browniano também afeta a sedimentação das tintas. Quando as moléculas do líquido se chocam com as partículas pequenas, transferem para elas parte da sua energia cinética, impedindo sua sedimentação. Assim, a redução do tamanho de partículas acaba sendo a principal ferramenta para evitar a sedimentação das partículas em suspensão, o que reafirma a importância da micronização dos pigmentos pela indústria de tintas.

Por outro lado, em suspensões com alto teor de sólidos, se as forças atrativas entre as partículas em suspensão superam as repulsivas [83,84], ocorre aglomeração, podendo causar a obstrução dos bocais. Dessa forma, as partículas devem ser estabilizadas com moléculas adsorvidas em sua superfície para regulação das cargas elétricas em sua proximidade, criando forças de repulsão eletrostáticas e/ou estéricas [73] para que as partículas se mantenham individualizadas. Se a suspensão não está estabilizada, as partículas se aglomeram e há um aumento em seu tamanho hidrodinâmico, o que provoca o aumento da sedimentação e o entupimento dos bocais [22,65].

#### **2.5.4 Quantificação do desempenho das tintas**

Muitas vezes o comportamento das tintas na impressão é avaliado através de parâmetros numéricos como o número de Weber (relação entre a energia cinética e a superficial) e de Reynolds (relação entre a energia cinética e a energia viscosa), descritos no ítem 2.3.1 . De acordo suas equações (Equações 1 e 2), quanto maior o tamanho da gota e a densidade da tinta, mais ela se estende no substrato, e quanto maior sua a viscosidade e tensão superficial, menor será essa dispersão [22].

Os números de Reynolds e Weber ajudam a prever, além da extensão da gota, o comportamento das tintas na etapa de formação dessas gotas pelos bocais do cabeçote. A energia cinética da gota deve ser alta o suficiente para vencer as forças de tensão superficial da tinta para que a gota se forme, sendo que para isso, é necessário que o valor do número de Weber seja maior que 4. Apesar disso, para um sistema com energia cinética muito elevada, tal que a relação ( $We^{0.5} \cdot Re^{0.25}$ ) seja maior que 50, a energia cinética da gota formada é tão grande que a mesma respinga no suporte sobre a qual é projetada.

O número de Ohnesorge (Oh) quantifica os efeitos da viscosidade e da tensão superficial na capacidade de impressão da tinta. Esse número é expresso na Equação 8 a seguir, em que  $\mu$  é a viscosidade da tinta,  $\sigma$  sua tensão superficial,  $\rho$  sua densidade e D o diâmetro do bocal (e da gota).

$$Oh = \frac{\mu}{(\rho\sigma D)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Eq.8})$$

Para  $Oh > 1$  a dissipação viscosa no fluido não permite a formação da gota, enquanto que para  $Oh < 0,1$  formam-se múltiplas gotas chamadas gotas satélites em vez de uma única gota bem definida [19].

A adequação desses parâmetros para uma faixa ótima de valores de modo a assegurar o desempenho adequado da tinta na impressão é trabalho dos fabricantes desses insumos. Aos usuários de tintas, cabe apenas confiar que a compra de tintas homologadas pelos fabricantes das impressoras e oferecidas por fornecedores tradicionais apresentará o devido comportamento esperado no processo de decoração.

A medida da tensão superficial, viscosidade aparente e densidade da tinta para o cálculo do número de Ohnesorge, Weber e Reynolds não pode ser realizada trivialmente nas indústrias de revestimento. As tintas compradas adquiridas não passam por controles de qualidade e dessa forma, é bastante comum que as decorações reproduzidas nas peças cerâmicas apresentem variações de rendimento e de qualidade.

Recentemente, foi sugerido um procedimento simples para a quantificação do comportamento de extensão das gotas no substrato [33]. Analisando-se o diâmetro de pontos consolidados em um substrato é possível calcular o quanto as gotas projetadas se estenderam sobre a superfície. Para gotas geradas a partir de bocais com abertura constante, o “Índice de extensão (IE)” é definido como (Equação 9):

$$IE = \frac{\text{Diâmetro do ponto}}{\text{Diâmetro da gota}} \quad (\text{Eq.9})$$

Como consequência da sua definição, os valores deste índice são sempre adimensionais e maiores que a unidade, visto que o diâmetro do ponto é sempre maior que o da gota, podendo alcançar valores relativamente elevados quando a gota sofre um alto grau de extensão. O índice é afetado pelo tamanho inicial da gota e por sua velocidade de impacto, e assim, não se

devem comparar índices calculados com gotas geradas por dispositivos distintos.

A Figura 2.13 abaixo ilustra duas gotas de mesmo diâmetro inicial dando origem a pontos com diâmetros distintos em um mesmo substrato cerâmico devido a diferentes comportamentos de extensão.

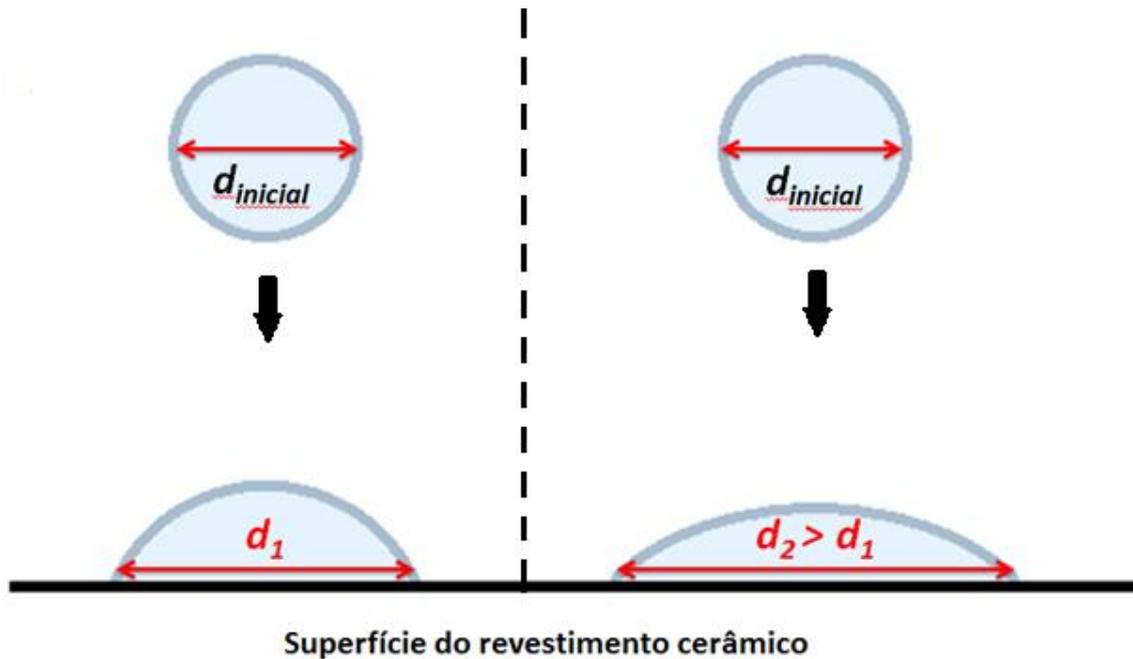


Figura 2.13 Gotas de tinta com mesmo diâmetro inicial com comportamentos de extensão distintos.

A gota ilustrada na esquerda se estendeu menos sobre a peça cerâmica que a gota da direita, resultando em um ponto com diâmetro  $d_1$  menor que o diâmetro  $d_2$  do ponto formado na direita. O índice de extensão da tinta que se estendeu menos pelo substrato será menor, e a informação interessante obtida com o cálculo desse número é que, essa tinta é capaz de produzir pontos menores na impressão, permitindo a reprodução de imagens com maior resolução.

O comportamento colorimétrico das tintas pode ser quantificado com colorímetros e espectrofotômetros, como explicado anteriormente no item 2.4.3 deste trabalho.

### 2.5.5 Considerações gerais sobre o desempenho das tintas

De forma geral, as tintas utilizadas na decoração digital por jato de tinta reproduzem um espaço de cor limitado [71]. Como já comentado anteriormente, isso se deve em grande parte às reações pigmento-esmalte na queima e devido ao pequeno tamanho dos pigmentos, apropriados para evitar entupimentos e sedimentação, mas que podem ter sofrido amorfização e consequente perda de poder colorante [85].

Como também já foi discutido nesse trabalho, para manter a cor final após queima sob controle, busca-se a saturação evitando-se reações pigmento-esmalte ou pelo aumento da carga de sólidos. Como a viscosidade e a densidade da tinta aumenta com seu teor de sólidos, há limites para a quantidade de adição desses pigmentos para evitar entupimento de bocais.

Com base em todas essas considerações a respeito do comportamento das tintas, nota-se que a formulação das tintas para a decoração digital é especialmente desafiadora, visto que existe uma complexidade na conciliação da cor final que deve ser obtida (tonalidade e intensidade) com as propriedades físicas (densidade, viscosidade, tensão superficial) que devem ser otimizadas para o bom desempenho durante cada etapa do processo de impressão [19].

Melhorias e desenvolvimentos em formulações de tinta têm sido objeto de pesquisa, buscando-se cada vez mais adequação das mesmas aos cabeçotes, aos componentes do revestimento e ao processo global de queima.

Um elevado poder corante permite que menor quantidade de tinta seja depositada para um determinado resultado desejado [27], enquanto a extensão da gota (que determina o tamanho do ponto formado) define a resolução da imagem impressa. Para as indústrias produtoras de revestimentos - consumidoras de tinta - é interessante decorar revestimentos com alta qualidade consumindo o mínimo de tinta possível.

Quanto menores são os pontos da imagem, maior a resolução alcançada na impressão, mas menor a área do suporte coberta por cada ponto. Ao contrário, gotas de tintas que apresentam alta extensão na superfície resultam em pontos com maior diâmetro, e menos gotas são necessárias para

cobrir uma mesma área de suporte, comparando-se com tintas que se estendem menos. Isso contribui para o rendimento da tinta, mas têm um impacto negativo na definição do desenho. A Figura 2.14 auxilia na visualização desse efeito do tamanho do ponto impresso na área decorada com a tinta.

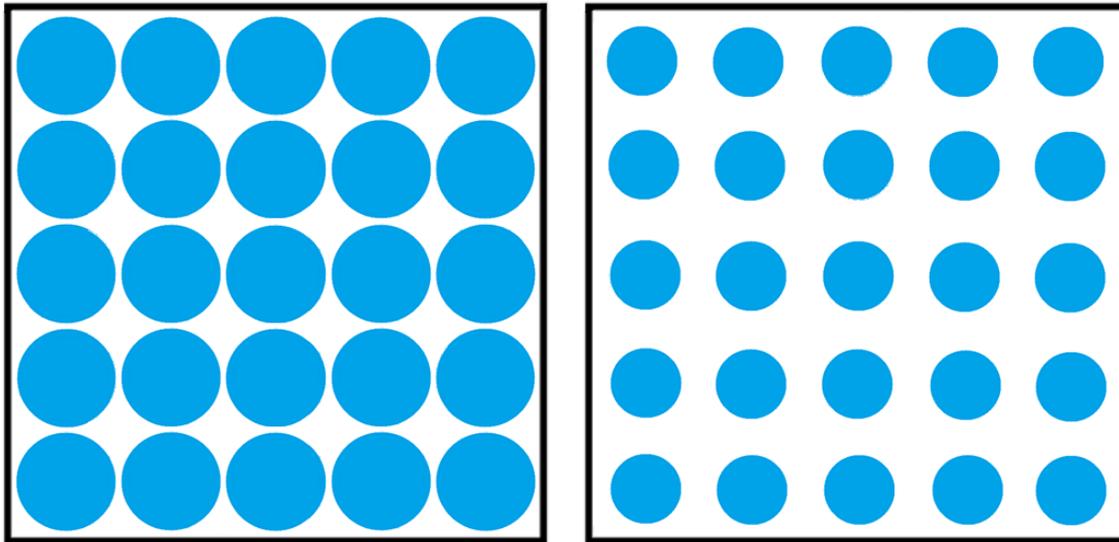


Figura 2.14 Comparação entre dois tamanhos distintos de pontos impressos em uma mesma área de superfície, considerando o mesmo número de pontos por área.

Na ilustração da esquerda, é possível ver como os pontos maiores recobrem uma área maior da superfície determinada, se comparado com a ilustração da direita. Apesar disso, os pontos menores permitem a impressão de imagens com maior resolução, fornecendo desenhos mais definidos.

O rendimento da tinta é estimado pela decoradora, mas existe muita queixa por parte dos próprios usuários a respeito da baixa confiabilidade desse cálculo, o que torna difícil dizer qual marca de tinta apresenta o menor custo por volume de tinta gasto. Além da incerteza a respeito do rendimento da tinta, não existe um método simples que permita a comparação de tintas distintas ou o controle de qualidade entre lotes distintos que forneça indícios a respeito da qualidade da imagem impressa.

Dessa forma, fica evidente a complexidade da situação de um produtor de revestimento que deseja comprar tintas que apresentem o máximo rendimento possível sem que a resolução da imagem e sua qualidade cromática sejam prejudicadas, obtendo uma economia no processo sem deixar de atender exigências do cliente.

## **2.6 Vantagens da impressão digital por jato de tinta**

Com base nos conceitos introduzidos anteriormente a respeito da tecnologia de impressão por jato de tinta, as vantagens que esse método de decoração apresenta em relação aos demais [66,86] devem ser ressaltadas.

O método de impressão inkjet é um método de decoração sem contato que elimina os meios de impressão. O processo não requer a gravação de telas serigráficas ou cilindros de impressão que encarecem o processo, aumentam o tamanho da linha de produção e geram resíduos.

Não há aplicação de pressão para a transferência da tinta, o que permite decorar substratos frágeis com mais segurança, reduzindo o descarte de peças. As únicas forças aplicadas no substrato resultam do impacto das pequenas gotas de líquido, e assim, as marcas de impressão são menores em comparação aos processos convencionais.

Além disso, por não haver necessidade do contato com telas, mas apenas jatos de tintas operando a uma distância de pelo menos 1 mm do substrato, superfícies não planas podem ser impressas.

O processo é digital, o que permite o rápido desenvolvimento de um projeto que é armazenado de maneira simples e barata na forma de dados digitais. A personalização do projeto é feita a partir de pequenas mudanças em um projeto básico e a tecnologia ainda permite controle e correção on-line do mesmo.

A localização de cada gota do material pode ser determinada em uma grade xy, e, se necessário, pode ser alterada em tempo real para corrigir a distorção ou desvio do substrato. Esses fatores contribuem para a redução dos

tempos de ajuste em relação aos métodos convencionais de impressão, operando com um modelo de produção de mudanças imediatas.

Pode-se alterar, por exemplo, o tamanho das imagens para acomodá-las em diferentes tamanhos de revestimentos, o que é uma modificação simples, mas impossível no caso das telas e rolos utilizados como meios de impressão em outros métodos de decoração.

Houve uma redução no número de testes e provas industriais, que antes eram necessários em todas as fases da produção até chegar ao protótipo final, o que gerava um elevado custo e gasto de tempo e materiais.

Com esses avanços, a tecnologia permite que cada produto em uma sequência de produção possa ser facilmente impresso com um padrão diferente de todos os outros anteriores. Padrões distintos em sequência podem inclusive ser impressos para serem utilizados em conjunto, formando painéis quando unidos. Nesse método, até as bordas das peças são decoradas, o que contribui para a qualidade da impressão destes padrões ininterruptos.

O resultado das imagens obtidas para as ilimitadas variações de desenhos e projetos de alta complexidade é de alta qualidade. A definição da imagem digital ainda permite representar de forma realista materiais naturais, como pedra, madeira, etc.. Mesmo em peças com relevo é possível a decoração com garantia perfeita da definição de todas as partes irregulares do revestimento.

O uso da tecnologia de impressão digital simplifica o gerenciamento de tintas. A separação das tintas é automática e surgem tecnologias para gestão de cores e calibração de sistemas de visualização para obter um produto queimado próximo do desejado, com uso mais eficiente de tintas e menor desperdício.

Diversos pigmentos, corantes, fritas cerâmicas e partículas metálicas podem ser facilmente impressos a partir de suspensões, assim como uma vasta gama de outros materiais que podem ser usados para executar funções óticas e eletrônicas, desde que no momento da impressão, estejam em forma líquida, com suas propriedades físicas (principalmente a viscosidade e a tensão superficial) dentro de uma escala adequada.

A capacidade de processamento de cor é realizada com um conjunto menor de tintas, normalmente o padrão de quatro cores CMYK usado na impressão convencional - ciano, magenta, amarelo e preto – ou tintas de coloração semelhantes a essas. O sistema digital cria automaticamente as cores e tonalidades necessárias com a combinação dessas 4 cores, eliminando-se atividades envolvidas na preparação, gerenciamento, controle e armazenamento das cores, fixadores, solventes, entre outros [87].

Antes da tecnologia inkjet, o desenvolvimento do produto requeria um designer para separação de tintas e um técnico especializado em efeitos e misturas de cores cerâmicas. Com a decoração por jato de tinta, o designer pode centrar-se na exploração de novas possibilidades estéticas e efeitos cerâmicos que não podiam ser obtidos pelas técnicas convencionais de decoração [26,88,89].

Dessa forma, as empresas que adotam o método podem criar uma estratégia de negócios baseada em produtos diferenciados e ainda otimizar o processo para reduzir os custos de produção [90].

Dentre as dificuldades encontradas com o uso da tecnologia, pode-se citar o alto custo das impressoras e das tintas, mas a diferenciação dos produtos e o aumento na qualidade da decoração permite que o maior custo de produção seja incorporado no custo de venda do produto. Também é importante ressaltar que são eliminados os custos com meios de impressão, o número de testes industriais e existe um menor desperdício de tintas com o uso da impressora digital.

As tintas para essa tecnologia são recebidas e introduzidas diretamente na impressora, sem nenhuma seleção prévia ou controle de qualidade no recebimento. A falta da existencia de uma metodologia para a comparação de tintas de fornecedores distintos faz com que sejam comuns queixas por parte dos produtores de revestimento a respeito das diferenças em termos de rendimento e qualidade da imagem que são obtidos com tintas de diferentes fornecedores. O desenvolvimento de um método de avaliação comparativa dessas tintas é um ponto a ser melhorado que pode permitir o melhor aproveitamento dessas inúmeras vantagens que a tecnologia oferece.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### Etapa 1 - Avaliação de parâmetros indicadores de desempenho das tintas

Na primeira etapa do trabalho, diversas tintas industriais utilizadas na decoração digital de revestimentos cerâmicos foram avaliadas de forma comparativa, com base no seu comportamento colorimétrico e no comportamento de extensão das gotas produzidas com cada uma.

As cores das tintas a serem avaliadas foram escolhidas com base nas tintas mais utilizadas industrialmente na decoração digital de revestimentos cerâmicos, que são as seguintes:

- AZUL (utilizada no lugar da tinta ciano da quadricromia CMYK)
- BEGE (utilizada no lugar da tinta amarela da quadricromia CMYK)
- MARROM (utilizada no lugar da tinta magenta da quadricromia CMYK)
- PRETA

Foram analisadas tintas dessas quatro cores de três fornecedores distintos, resultando num total de 12 tintas selecionadas para o estudo, como ilustra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Conjunto de tintas selecionadas para o estudo - Cores e fornecedores de cada tinta

TINTAS SELECIONADAS PARA O ESTUDO			
<b>AZUL</b> Fornecedor 1	<b>BEGE</b> Fornecedor 1	<b>MARROM</b> Fornecedor 1	<b>PRETA</b> Fornecedor 1
<b>AZUL</b> Fornecedor 2	<b>BEGE</b> Fornecedor 2	<b>MARROM</b> Fornecedor 2	<b>PRETA</b> Fornecedor 2
<b>AZUL</b> Fornecedor 3	<b>BEGE</b> Fornecedor 3	<b>MARROM</b> Fornecedor 3	<b>PRETA</b> Fornecedor 3

Os fornecedores escolhidos são empresas tradicionais do ramo de coloríficos que produzem tintas já homologadas para o uso nas impressoras a jato de tinta e já utilizadas por diversos fabricantes de revestimentos decorados, sendo, portanto, amostras representativas da real situação da indústria cerâmica.

#### Preparação das amostras:

As tintas selecionadas foram homogeneizadas manualmente e aplicadas em forma de gotas sobre a superfície limpa de placas de 5cm x 5cm, cortadas de peças industriais cruas de um porcelanato técnico já engobado e esmaltado. Para cada uma das 12 tintas, foram produzidas três amostras com umidades superficiais distintas:

- Peças secas (umidade superficial nula).
- Umidade média: superfície com 80g/m<sup>2</sup> de água pulverizada com um borrifador (0,2g de água para cada peça de 0,0025m<sup>2</sup>).
- Umidade alta: superfície com 160g/m<sup>2</sup> de água pulverizada com um borrifador (0,4g de água para cada peça de 0,0025m<sup>2</sup>).

A intenção do uso de três umidades distintas para a produção de amostras é, além de obter um maior número de dados, estudar o comportamento das tintas em uma situação mais próxima da prática industrial, em que a superfície do revestimento é decorada com certo grau de umidade.

A aplicação de umidade foi feita imediatamente antes da aplicação da tinta, para evitar que a água aplicada, que deve permanecer na superfície, escorra pelos poros ou evapore.

A aplicação das tintas foi realizada a 25°C com uma micropipeta de volume fixo de 30 µL, com uma ponteira com uma abertura de raio 0,1297mm, fixada a uma altura de 13 mm da superfície do suporte. A aplicação da tinta requer agilidade e cuidado. Tudo deve ser feito muito rapidamente, mas devem-se evitar movimentos bruscos das peças com tinta já aplicada, ou o

escorrimento dessa tinta pode ocasionar alteração no tamanho e no formato das gotas produzidas.

Foram aplicadas 5 gotas de tinta em cada placa. O conjunto de amostras produzido com as tintas das quatro cores dos três fornecedores é ilustrado na Figura 3.1.

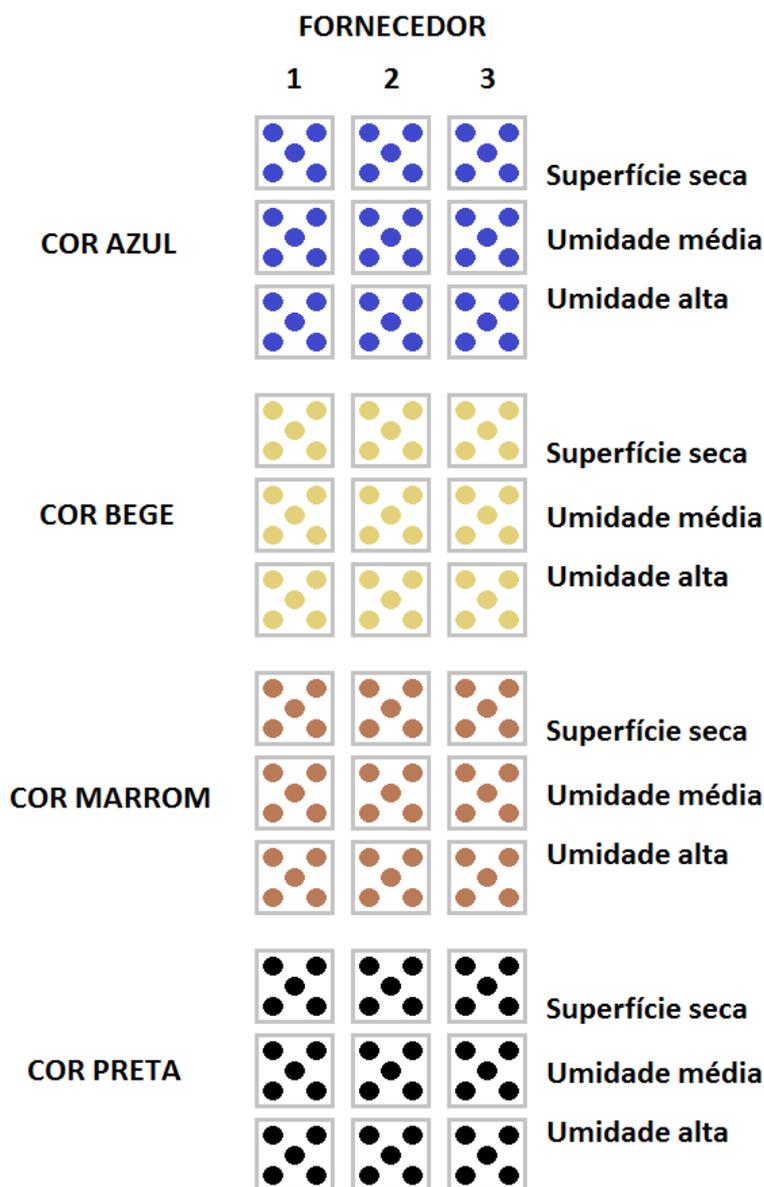


Figura 3.1 Conjunto de amostras do estudo

Muitas vezes há formação de bolhas de ar ao sugar as tintas para a micropipeta. Na projeção dessa tinta na peça, as bolhas causariam a obstrução do orifício por onde fluido deve passar, gerando gotas com volume e diâmetro

reduzido (e pontos menores no substrato). Essas gotas foram descartadas do estudo.

As amostras foram queimadas com um ciclo de queima de 55 minutos com temperatura de patamar de 1200°C.

#### Análise colorimétrica:

As amostras queimadas foram analisadas com um espectrofotômetro e foram determinadas as coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  do espaço de cor CIE Lab, para serem estudadas como parâmetros indicativos do rendimento da tinta e de sua qualidade cromática.

Foram calculados os valores numéricos da diferença de cor entre tintas de mesma cor com base nas suas coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  e na equação 6.

#### Análise do índice de extensão

O índice de extensão que corresponde à razão entre o diâmetro do ponto consolidado na peça queimada e o diâmetro da gota gerada na impressão foi estudado como um indicador da definição do desenho impresso com a tinta e do seu rendimento.

O tamanho da gota inicial é considerado fixo e correspondente ao diâmetro do orifício de saída da micropipeta, através do qual a tinta é ejetada. O diâmetro dos pontos consolidados na peça queimada foi determinado a partir da análise da fotografia das amostras com auxílio do software Image Pro Plus.

#### Seleção das tintas para a etapa 2 do trabalho:

Quatro tintas com comportamentos divergentes apresentados nessas análises da etapa 1 foram selecionadas para a etapa 2 do trabalho.

## **Etapa 2 - Identificação de características técnicas das tintas que afetam seu desempenho colorimétrico e de extensão**

### Caracterização das tintas

As tintas selecionadas foram caracterizadas para a identificação dos possíveis fatores responsáveis pelas diferenças de cor ou de extensão observadas na etapa 1.

Inicialmente a densidade de cada uma das tintas selecionadas foi avaliada com um picnômetro de 100 cm<sup>3</sup> e de massa conhecida igual a 200g.

A viscosidade e o comportamento reológico dessas tintas foram analisados em um viscosímetro Brookfield. A viscosidade aparente foi medida a 30rpm. Para a geração de curvas de fluxo e detecção de possíveis comportamentos de histerese, foram obtidos valores da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento aplicada no ensaio, aumentada progressivamente de 0 a 56 s<sup>-1</sup> e então reduzida de 56 s<sup>-1</sup> a 0.

### Calcinação das tintas

As próximas análises feitas com as tintas foram na verdade realizadas com o pó resultante da remoção do veículo e dos aditivos do sistema. Cada tinta analisada foi calcinada a 350°C por 1h, com taxa de aquecimento a 2°C/minuto, em cadinhos de massa conhecida.

Os pigmentos, ou seja, as massas sólidas resultantes das calcinações foram denominados pigmentos A1, A2, B1 e B3, de acordo com as tintas a partir das quais foram obtidos.

A massa total do sistema [tinta + cadinho] foi anotada antes e depois da calcinação para o cálculo da perda de massa. Considerando que a massa perdida corresponde ao veículo e aos aditivos, então a massa do pó resultante da calcinação corresponde ao teor de sólidos do sistema (concentração de pigmentos na tinta).

### Caracterização dos pigmentos

A análise química das partículas dos pós obtidos na calcinação foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A análise das fases cristalinas presentes nos pigmentos foi realizada através da difração de raios-X com as amostras em pó previamente desagregadas até granulometrias inferiores a 63 $\mu$ m. Os difratogramas foram interpretados no software Diffrac Plus EVA, versão 13.0.0.1, Bruker AXS, para identificação das fases cristalinas.

A medição da área de superfície específica das amostras em pó foi realizada pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) em equipamento Micromeritics (modelo ASAP 2000), baseado na adsorção de moléculas de nitrogênio na superfície das partículas.

## 4 RESULTADOS DA ETAPA 1

### 4.1 Características colorimétricas das tintas

Os resultados das análises colorimétricas serão apresentados em tabelas com uma graduação de cor aplicada às células, permitindo melhor interpretação dos resultados, simulando a variação de cor no espaço CIELAB conforme a variação das coordenadas.

Para a fileira que representa a coordenada  $L^*$ , que varia de 0 a 100, quanto menores os valores, ou seja, quanto mais  $L^*$  se aproxima de 0, mais escuro o cinza do preenchimento da célula que contém esse valor, pois menor a luminosidade da cor e maior sua proximidade com o preto.

Para a fileira que apresenta os valores da coordenada  $a^*$ , as células são coloridas com vermelho para valores positivos ou verde para valores negativos. Quanto mais o valor da coordenada se afasta de zero, maior a saturação da cor da célula. E para a fileira referente à coordenada  $b^*$ , quanto mais altos os valores no sentido positivo, mais intenso o amarelo da célula. Para valores negativos, quanto mais distante de zero, mais intenso o azul.

A Tabela 4.1 mostra os valores das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  medidas com o espectrofotômetro para as tintas azuis nas umidades superficiais avaliadas.

Tabela 4.1 Análise colorimétrica das tintas azuis s fornecedores 1, 2 e 3

	Umidade superficial (g/m <sup>2</sup> )	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Fornecedor 1	Superfície seca	31,32	8,38	-14,35
	Umidade média	33,77	10,53	-12,84
	Umidade alta	31,77	11,46	-13,76
Fornecedor 2	Superfície seca	44,23	-9,91	-31,43
	Umidade média	43,60	-10,85	-30,43
	Umidade alta	44,21	-9,96	-31,15
Fornecedor 3	Superfície seca	40,76	-5,93	-27,19
	Umidade média	37,95	-4,03	-14,08
	Umidade alta	36,90	-5,63	-15,96

Observando os valores encontrados na análise e a graduação de cor aplicada nas células da tabela, é notável que existem diferenças colorimétricas significantes entre as tintas de cor azul de cada um dos três fornecedores. Logo nesse ponto inicial dos resultados do trabalho, reafirma-se o dilema enfrentado pelas indústrias de revestimento: tintas compradas de fabricantes diferentes fornecem resultados distintos na impressão.

Para as três umidades superficiais avaliadas, a tinta azul do fornecedor 2 apresentou valores mais expressivos da coordenada  $b^*$ , na faixa de  $b^* = -30$ . A componente azul da cor dessa tinta é mais intensa do que para as tintas dos outros fornecedores, que não apresentaram valores de  $b^*$  tão distantes de zero em nenhuma das umidades avaliadas.

Além da intensidade do azul, as tintas diferem em outro aspecto extremamente importante – a tonalidade. A tinta do fornecedor 1 apresenta coordenadas  $a^*$  positivas, o que indica que o azul fornecido é “manchado” com a cor vermelha, e a cor azul resultante se aproxima do roxo. Por outro lado, as tintas dos outros fornecedores possuem um tom de azul mais esverdeado, conforme apontam os valores negativos da coordenada  $a^*$ . Nos dois casos a tinta azul está “manchada” com a cor vermelha ou verde e não é possível anular o efeito dessas componentes na tonalidade da tinta, o que impede a impressão de uma tonalidade azul pura.

Comparando as tintas dos fornecedores 2 e 3, cujas tonalidades são mais parecidas entre si, nota-se que, para as três umidades superficiais avaliadas, a tinta 2 possui coordenadas de cor  $a^*$  e  $b^*$  mais expressivas. Isso indica que essa tinta apresenta maior saturação de cor do que a tinta 3, que é mais acinzentada. A tinta 2, portanto, possibilita a impressão de tonalidades que a tinta 3 não consegue reproduzir, fornecendo maior gama de cores na impressão. Além disso, em questão de rendimento, essa tinta pode se mostrar mais vantajosa se sua coloração mais intensa for devida a uma maior concentração de pigmentos, pois uma menor quantidade de tinta pode ser capaz de recobrir o substrato cerâmico com a mesma eficácia que uma quantidade maior da tinta do fornecedor 3. Essa relação entre a intensidade da cor e a concentração de pigmentos na tinta é estudada na etapa 2 do trabalho.

Além das diferenças cromáticas das tintas, a análise da coordenada  $L^*$  mostra que há variação na luminosidade das mesmas. A tinta do fornecedor 2 é a mais clara, com valores de  $L^*$  mais altos (mais próximos do limite superior, 100, referente a cor branca). Por outro lado, a tinta do fornecedor 1 é a que apresenta menor luminosidade, com valores de  $L^*$  mais próximos do zero.

Em relação à variação das coordenadas cromáticas e à variação de umidade superficial das amostras, não foi observada nenhuma correlação lógica entre as mesmas. Para cada uma das três tintas, com o aumento da umidade da superfície da amostra, os valores das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  sofreram alterações, mas em alguns casos esses valores aumentaram e em outros diminuíram, sem nenhuma regularidade obedecida.

A Tabela 4.2 apresenta as coordenadas de cor das tintas de cor bege.

Tabela 4.2 Análise colorimétrica das tintas beges dos fornecedores 1, 2 e 3.

	Umidade superficial (g/m <sup>2</sup> )	$L^*$	$a^*$	$b^*$
<b>Fornecedor 1</b>	Superfície seca	43,38	9,66	9,97
	Umidade média	40,81	10,23	9,87
	Umidade alta	46,52	9,83	11,36
<b>Fornecedor 2</b>	Superfície seca	41,11	10,20	11,75
	Umidade média	42,12	10,08	10,82
	Umidade alta	39,96	11,52	11,77
<b>Fornecedor 3</b>	Superfície seca	48,19	18,07	21,52
	Umidade média	51,76	19,62	25,65
	Umidade alta	54,49	20,62	29,15

As tintas de cor bege, de forma geral, caracterizam-se pelos altos valores da coordenada  $L^*$ , sendo as tintas mais claras do conjunto.

Assim como para as tintas azuis, há diferenças colorimétricas significativas entre tintas de fornecedores distintos, mas nesse caso, as coordenadas diferem apenas quanto ao valor, não apresentando sentidos opostos como no caso da coordenadas  $a^*$  para as tintas azuis.

Em todas as umidades avaliadas, as tintas apresentam coordenadas  $a^*$  positivas, indicando tonalidades avermelhadas, e coordenadas  $b^*$  positivas, indicando a tonalidade amarela na composição da cor.

Para a tinta do fornecedor 3, os valores das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  são praticamente duas vezes maiores que esses valores para as tintas dos outros fornecedores. Assim, essa tinta apresenta maior saturação de cor, o que pode contribuir com o aumento da gama de cores imprimíveis que a mesma fornece.

Não foi observada correlação entre a variação das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  e a variação da umidade superficial das peças, assim como já havia sido constatado para as tintas azuis.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  para as três tintas de cor marrom, nas três umidades superficiais avaliadas.

Tabela 4.3 Análise colorimétrica das tintas marrons dos fornecedores 1, 2 e 3.

	Umidade superficial (g/m <sup>2</sup> )	$L^*$	$a^*$	$b^*$
<b>Fornecedor 1</b>	Superfície seca	45,70	3,04	3,67
	Umidade média	47,69	2,77	3,65
	Umidade alta	42,08	3,36	2,48
<b>Fornecedor 2</b>	Superfície seca	39,19	3,97	3,29
	Umidade média	40,77	3,80	3,03
	Umidade alta	45,15	3,16	3,84
<b>Fornecedor 3</b>	Superfície seca	37,82	4,73	3,36
	Umidade média	40,73	4,43	3,23
	Umidade alta	39,79	4,09	2,80

Ao contrário das tintas de cor azul e bege analisadas anteriormente, as tintas marrons dos três fornecedores avaliados apresentaram diferenças de cor menos expressivas entre si.

Assim como observado para as tintas de cor bege, as tintas marrons apresentaram coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  positivas, o que indica que a cor dessas tintas também é resultante de uma mistura de amarelo com vermelho, tendendo para um tom alaranjado, cor de terra. No entanto, nas três umidades

superficiais avaliadas, os valores baixos das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  mostram que essas tintas marrons apresentam menor saturação se comparadas às tintas de cor bege.

As tintas marrons são tipicamente utilizadas em substituição das tintas de cor magenta na impressão digital de revestimentos cerâmicos. O fato de essas tintas apresentarem cor de terra em vez de uma cor de vinho, mais rosada, é o que implica na perda da possibilidade de se imprimirem tons avermelhados e rosados na paleta de cores fornecida pelo conjunto de tintas.

Para cada uma das três tintas marrons, conforme a umidade superficial das peças é aumentada, as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , assim como já observado anteriormente, não variaram de forma regular.

A Tabela 4.4 apresenta as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  medidas para as tintas pretas nas três umidades superficiais avaliadas.

Tabela 4.4 Análise colorimétrica das tintas pretas dos fornecedores 1, 2 e 3

	Umidade superficial (g/m <sup>2</sup> )	$L^*$	$a^*$	$b^*$
<b>Fornecedor 1</b>	Superfície seca	33,93	-0,12	-1,47
	Umidade média	33,98	-0,26	-1,74
	Umidade alta	33,27	-0,20	-0,92
<b>Fornecedor 2</b>	Superfície seca	31,78	-0,05	-1,43
	Umidade média	32,92	-0,15	-1,06
	Umidade alta	33,88	-0,14	-1,12
<b>Fornecedor 3</b>	Superfície seca	31,98	-0,14	0,76
	Umidade média	33,34	-0,73	-0,07
	Umidade alta	32,14	-0,81	0,18

A Tabela 4.4 permite observar as diferenças colorimétricas pouco expressivas entre as tintas dos fornecedores 1, 2 e 3.

Em relação às tintas anteriores, as coordenadas  $L^*$  das tintas pretas são mais baixas, indicando o menor grau de luminosidade. Além desse resultado, os valores das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  muito próximos de zero indicam baixa

saturação de cor, o que já era esperado visto que essas tintas, na verdade, apresentam coloração cinza neutra bastante escura.

As tintas de cor preta, dentre as quatro cores analisadas, são as que apresentam menores diferenças entre si, e foram as que se mostraram mais estáveis em relação às variações de umidade superficial da peça, apresentando valores de coordenadas colorimétricas próximos para as três umidades avaliadas.

### **Diferenças numéricas de cor**

As análises colorimétricas de cada trio de tintas da mesma cor apontam diferenças entre tintas de fornecedores distintos. As tintas pretas apresentam diferenças menos perceptíveis de coloração, mas as outras tintas são bastante distintas entre si, o que na prática significa que as paletas de cores fornecidas pelos conjuntos das tintas de cada fornecedor diferem bastante.

Com base na equação 6, para cada uma das quatro cores de tintas avaliadas, foram calculados os valores numéricos da diferença de cor entre tintas tomadas duas a duas. Esse valor representa a distância no espaço de cor CIELab entre dois pontos que representam duas cores de tintas diferentes.

Com o cálculo das diferenças numéricas de cor será possível quantificar as diferenças de cor observadas entre as tintas de fornecedores diferentes para as quatro cores analisadas, e com esse valor, é possível classificar as diferenças conforme a Tabela 2.2 apresentada na revisão deste trabalho.

Vale ressaltar que, nesse cálculo, foram considerados apenas os valores das coordenadas de cor referentes às amostras produzidas pela aplicação das tintas sobre a peça seca.

Os resultados dos valores numéricos da diferença de cor calculados para cada par de tinta de uma mesma cor são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Diferenças de cor entre tintas dos fornecedores 1, 2 e 3.

<b>Valor numérico das diferenças de cor (<math>\Delta E</math>) das tintas azuis</b>	
$\Delta E$ entre as tintas dos fornecedores 1 e 2	<b>28,16</b>
$\Delta E$ entre as tintas dos fornecedores 1 e 3	<b>21,42</b>
$\Delta E$ entre as tintas dos fornecedores 2 e 3	<b>6,77</b>
<b>Valor numérico das diferenças de cor (<math>\Delta E</math>) das tintas beges</b>	
$\Delta E$ entre as tintas dos fornecedores 1 e 2	<b>2,93</b>
$\Delta E$ entre as tintas dos fornecedores 1 e 3	<b>15,08</b>
$\Delta E$ entre as tintas dos fornecedores 2 e 3	<b>14,40</b>
<b>Valor numérico das diferenças de cor (<math>\Delta E</math>) das tintas marrons</b>	
$\Delta E$ entre as tintas dos fornecedores 1 e 2	<b>6,58</b>
$\Delta E$ entre as tintas dos fornecedores 1 e 3	<b>8,07</b>
$\Delta E$ entre as tintas dos fornecedores 2 e 3	<b>1,57</b>
<b>Valor numérico das diferenças de cor (<math>\Delta E</math>) das tintas pretas</b>	
$\Delta E$ entre as tintas dos fornecedores 1 e 2	<b>2,14</b>
$\Delta E$ entre as tintas dos fornecedores 1 e 3	<b>2,96</b>
$\Delta E$ entre as tintas dos fornecedores 2 e 3	<b>2,20</b>

De acordo com a Tabela 2.2, que classifica o nível de percepção visual das diferenças de coloração, conclui-se que, mesmo para as tintas pretas, que apresentaram diferenças pequenas de cor entre tintas de fornecedores distintos, tais diferenças já são consideradas “distinguíveis”.

Analisando as tintas marrons, nota-se que as tintas dos fornecedores 2 e 3 são semelhantes entre si e a diferença numérica de cor entre as mesmas é a menor encontrada na tabela. Ainda assim, conforme a Tabela 2.2, essa diferença de cor já é considerada “distinguível”. Comparando-se a tinta marrom do fornecedor 1 com as tintas dos fornecedores 2 e 3, essa diferença numérica aumenta para acima de 6, sendo já considerada uma diferença “grande”.

Para as tintas beges, nota-se que as tintas dos fornecedores 1 e 2 apresentam colorações mais próximas, mas comparando a tinta do fornecedor 3 com as tintas desses outros fornecedores, as diferenças, numericamente acima de 12, são consideradas “muito grandes”.

São ainda mais discrepantes as cores produzidas com as tintas azuis avaliadas. As tintas dos fornecedores 2 e 3 já apresentam entre si uma diferença “grande” de cor. Confrontando a tinta do fornecedor 1 com as tintas dos fornecedores 2 e/ou 3, as diferenças numéricas de cor calculadas são consideradas “muito grandes”. A cor da tinta 1 representada num espaço colorimétrico, é bastante distante do ponto referente à cor da tinta 2 ou 3.

De fato, foi observado anteriormente no trabalho que, enquanto as tintas pretas, marrons e beges diferiam mais em relação à saturação da cor, as tintas azuis ainda diferiam consideravelmente no aspecto tonalidade. A tinta azul do fornecedor 1 apresenta uma coloração azul parecida com carga de caneta, enquanto as cores das outras duas tintas tendem para azul esverdeado.

## **4.2 Comportamento de extensão das tintas**

O índice de extensão das gotas de tintas na superfície das peças foi avaliado para os quatro conjuntos de tintas como um possível indicador da resolução da imagem formada e do rendimento da tinta (visto que esse índice está relacionado com o tamanho dos pontos formados e, conseqüentemente, com a área recoberta pelos mesmos).

A Figura 4.1 mostra o comportamento do índice de extensão para as tintas azuis dos três fornecedores avaliados.

## Índice de extensão

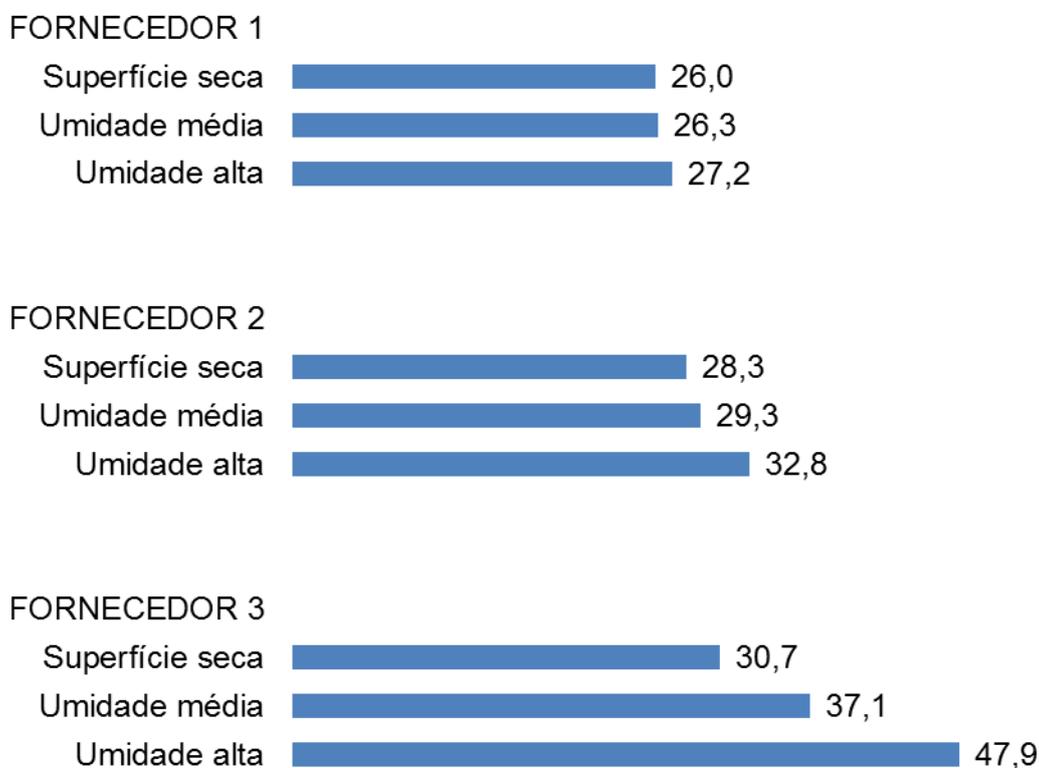


Figura 4.1 Índices de extensão das tintas de cor azul dos fornecedores 1, 2 e 3 em função da umidade da superfície da peça em que são aplicadas.

Percebe-se que o índice de extensão da gota aumentou com a umidade superficial para as tintas dos três fornecedores. Isso indica que a umidade na superfície das peças favorece o espalhamento das gotas de tinta.

A água presente nos poros faz com que a tinta penetre de maneira mais lenta nos mesmos, retardando sua secagem e permitindo que ela tenha mais tempo para se espalhar pelo substrato. O ponto final consolidado na peça, resultante de uma gota que se estendeu mais pelo substrato, cobre uma área maior da superfície da peça, e o índice de extensão, medido pela relação entre o diâmetro desse ponto e o diâmetro inicial da gota, aumenta.

Comparando-se as tintas dos fornecedores diferentes, nota-se que a tinta do fornecedor 3 apresenta índices de extensão mais altos. Isso pode contribuir para o rendimento dessa tinta, visto que com um número fixo de

gotas geradas por um cabeçote, é possível recobrir uma área maior no substrato cerâmico, em comparação com uma tinta com baixo índice de extensão (que produz pontos menores no revestimento).

A tinta azul do fornecedor 1 foi a que apresentou os índices de extensão mais baixos dentre todas. Considerando um tamanho de bocal fixo por onde a tinta é ejetada, as gotas dessa tinta produzem pontos menores na superfície impressa em relação às outras, permitindo maior resolução da imagem.

Na seleção das tintas com base em comparações do índice de extensão das mesmas, o fabricante de revestimento deve definir se sua prioridade é a maior qualidade da imagem ou o menor custo de produção, pois enquanto índices de extensão mais baixos favorecem a definição da imagem, índices de extensão mais altos favorecem o rendimento da tinta.

A Figura 4.2 apresenta os índices de extensão para as tintas beges.

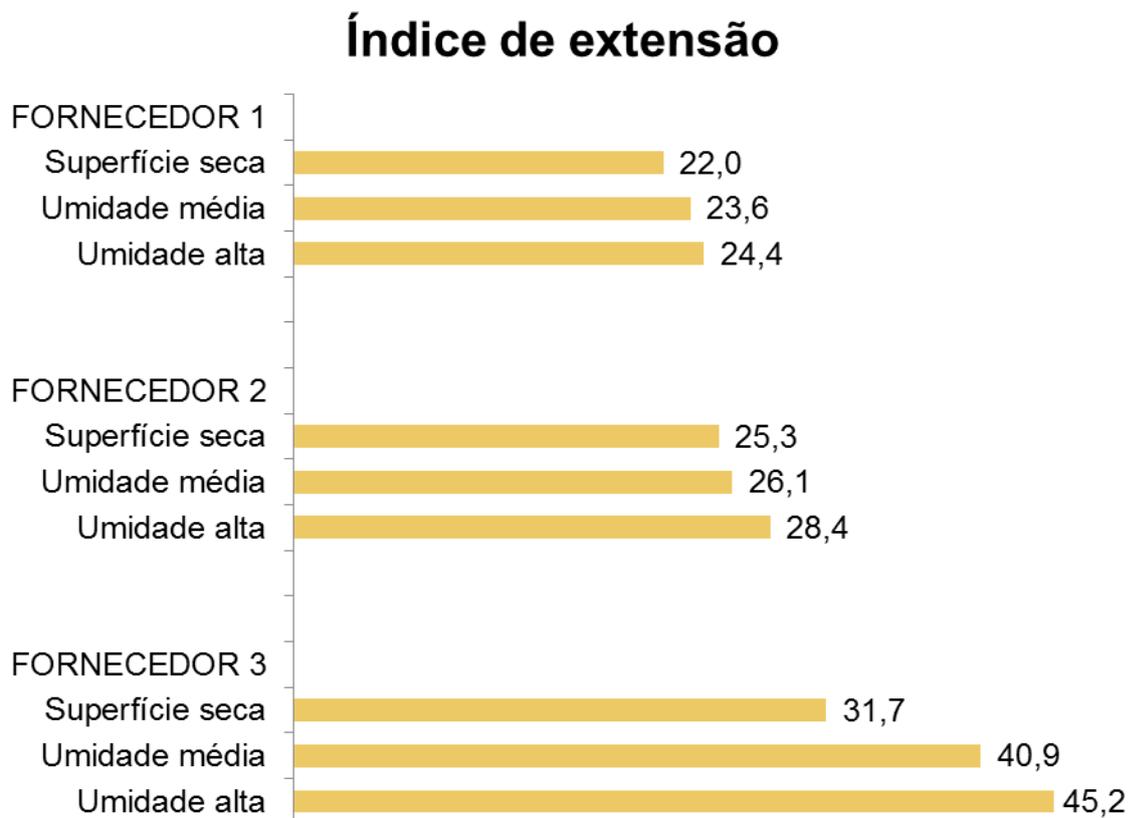


Figura 4.2 Índices de extensão das tintas de cor bege (dos fornecedores 1, 2 e 3) em função da umidade da superfície da peça em que são aplicadas.

Para essas tintas, o comportamento de extensão das gotas foi similar ao das tintas azuis. Para as três tintas analisadas, conforme a umidade superficial das peças é aumentada, o índice de extensão também aumenta.

Assim como para as tintas azuis, em todas as umidades avaliadas, os valores do índice de extensão para a tinta bege do fornecedor 3 superam os valores calculados para as tintas beges dos outros fornecedores. Uma gota dessa tinta, portanto, cobre uma área maior do substrato cerâmico do que uma gota das outras tintas, o que sugere que o rendimento dessa tinta no processo de impressão pode ser maior.

A tinta bege do fornecedor 1 foi a que apresentou os menores índices de extensão, sendo, portanto, a mais recomendada para a impressão de imagens com elevada definição.

A Figura 4.3 apresenta os índices de extensão das tintas marrons.

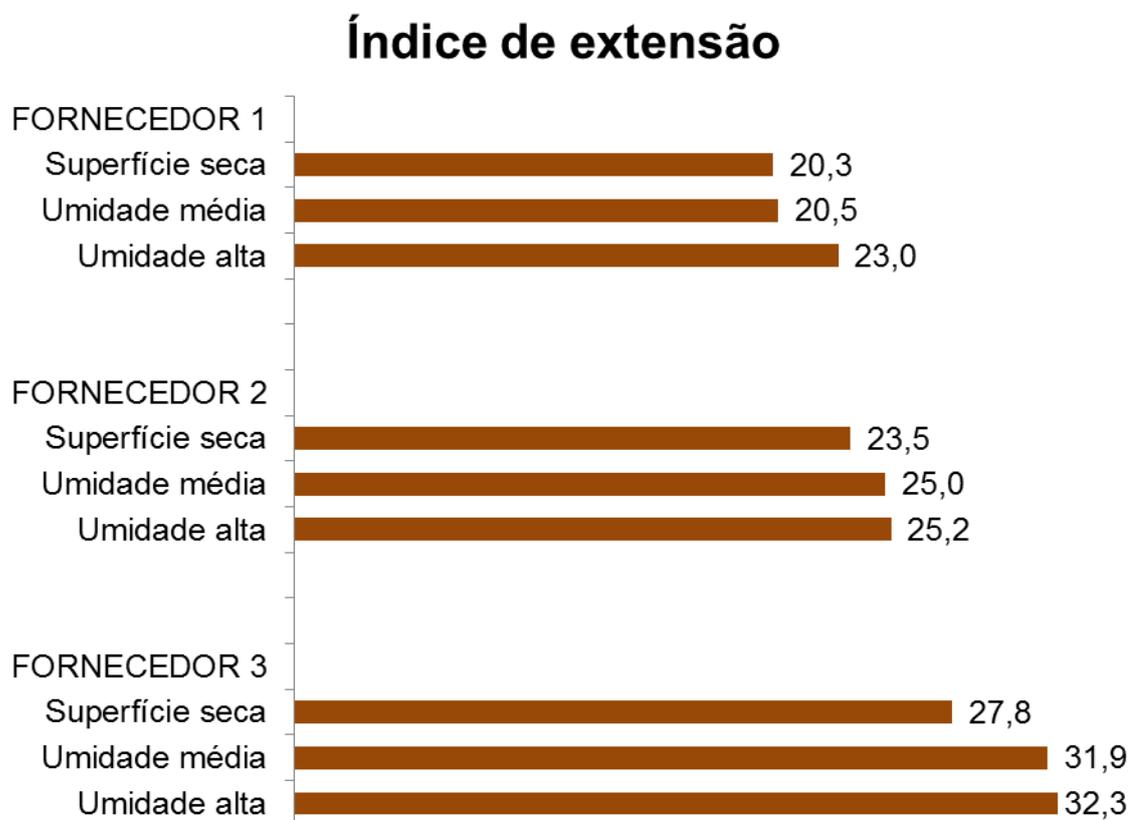


Figura 4.3 Índices de extensão das tintas de cor marrom (dos fornecedores 1, 2 e 3) em função da umidade da superfície da peça em que são aplicadas.

A análise dos resultados de índice de extensão para as tintas marrons conduzem às mesmas conclusões obtidas para as tintas anteriores. Para cada tinta, o índice de extensão aumentou com a umidade superficial das amostras, e entre tintas de fornecedores distintos, os menores índices foram obtidos para a tinta do fornecedor 1 e, os maiores, para as tintas do fornecedor 3.

A Figura 4.4 mostra os resultados dos cálculos do índice de extensão para as amostras produzidas com as tintas pretas.

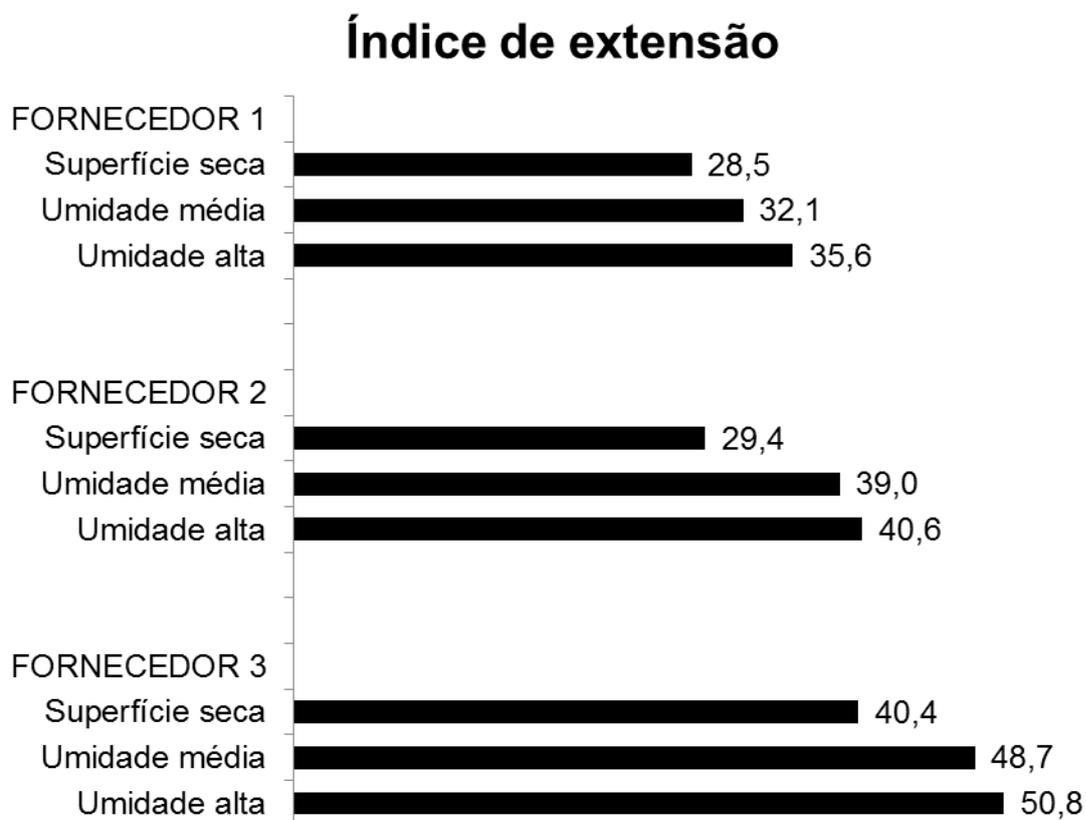


Figura 4.4 Índices de extensão das tintas de cor preta (dos fornecedores 1, 2 e 3) em função da umidade da superfície da peça em que são aplicadas.

Para esse último conjunto de tintas avaliadas, os resultados reafirmam as conclusões obtidas anteriormente com as análises das tintas azuis, beges e marrons.

Para todas as cores analisadas, os índices de extensão são maiores para as tintas do fornecedor 3, o que mostra que o conjunto de tintas desse fornecedor pode apresentar vantagens em termos de rendimento em relação aos outros.

Os índices de extensão das tintas do fornecedor 2 são intermediários e as tintas do fornecedor 1 apresentam os menores valores desse índice, o que aponta que, para as quatro cores de tintas avaliadas, em termos de definição de imagem, essas tintas apresentam maiores vantagens.

### **4.3 Conclusões parciais da etapa 1**

Essa primeira etapa do trabalho apresenta os resultados da avaliação comparativa de diversas tintas industriais conforme metodologia descrita no capítulo 3, Materiais e Métodos.

Os pontos gerados nas peças cerâmicas pela aplicação das tintas com uma micropipeta foram analisados com o espectrofotômetro e isso permitiu a comparação do comportamento colorimétrico das tintas avaliadas. Da mesma forma, o cálculo do índice de extensão permitiu quantificar as diferenças entre os tamanhos dos pontos que as gotas de cada tinta produzem no substrato.

Uma boa reprodutibilidade dos resultados foi observada e a forte correlação entre os parâmetros “coordenadas colorimétricas” e “índice de extensão” com a qualidade cromática e resolução da imagem impressa, respectivamente, permite concluir que a análise desses parâmetros fornece indícios da qualidade da imagem e podem auxiliar na seleção das tintas pelos produtores de revestimentos.

Os resultados dessas análises revelam diferenças significativas de cor e extensão entre tintas de fornecedores distintos. O reflexo disso, na prática, são as discrepâncias de qualidade cromática e definição observadas nas imagens produzidas por impressão digital a jato de tinta nas indústrias de revestimento.

Por ser um indicativo do tamanho do ponto impresso e, portanto, da área do substrato cerâmico recoberta pela gota, o índice de extensão pode ainda fornecer um indicativo do rendimento das tintas.

Se é desejável imprimir imagens com alta resolução, deve-se buscar tintas capazes de produzir pontos pequenos no substrato, como a tinta do fornecedor 1. Se a definição da imagem pode ser reduzida para um dado padrão impresso ou se a perda de resolução não é tão perceptível para o olho humano, prioriza-se o rendimento da tinta. Assim, buscam-se tintas que se espalhem mais pela peça, como as tintas do fornecedor 3, que recobrem maior área de superfície com menor volume de tinta consumido.

Os índices de extensão das tintas mostraram forte dependência da umidade da superfície que recebe as gotas. A presença de água nos poros do substrato dificulta a sucção capilar da tinta e assim, a tinta aplicada em uma superfície mais úmida, leva mais tempo penetrar nos poros e secar, o que provê mais tempo para que ela se espalhe na peça, formando um ponto maior.

Como a extensão das gotas é afetada por variações da umidade superficial das peças, então a definição da imagem - que depende do tamanho dos pontos impressos - e o rendimento da tinta - relacionado com a área do substrato recoberta por cada ponto - também são afetados. Umidades superficiais altas favorecem o aumento do diâmetro dos pontos impressos, permitindo que maior área do substrato seja decorada com uma quantidade menor de tinta, mas ocasionando uma redução na definição da imagem.

Em relação às coordenadas cromáticas, quanto mais as coordenadas de cor  $a^*$  e  $b^*$  se afastam do zero, maior a saturação das cores das tintas e maior a gama de cores que podem ser fornecidas pelo conjunto. Essas coordenadas são, portanto, bons indicativos da qualidade cromática da imagem impressa, que depende da gama de cores disponíveis na impressão.

Apesar disso, deve-se considerar que a qualidade cromática da imagem depende muito do próprio desenho a ser impresso. Para a impressão de um desenho colorido, são desejáveis tintas com cores vivas, com alta saturação. Já no caso da impressão de um padrão em tons pastéis, um conjunto de tintas

de cores com baixa saturação pode fornecer um resultado cromático tão satisfatório quanto um conjunto de tintas de cores mais intensas.

Se a elevada saturação de cor de uma tinta é devida a sua maior concentração de pigmento, então uma menor quantidade dessa tinta poderia ser utilizada para imprimir um desenho determinado em relação a uma tinta de cor menos saturada. Na próxima etapa do trabalho essa relação entre saturação de cor e concentração de sólidos será verificada, para que se determine se as coordenadas colorimétricas poderiam ser um indicativo direto do rendimento da tinta.

Com o aumento da umidade superficial das amostras e o conseqüente aumento da extensão das gotas, poderia ter ocorrido uma redução na intensidade da cor dos pontos devido a uma menor concentração local de pigmento. No entanto, isso não foi observado possivelmente porque, mesmo para a gota mais estendida, a camada menos espessa de tinta já se mostrou eficaz no recobrimento do substrato. Esse pode ser um primeiro indício de que as tintas com menor saturação de cor não apresentam esse comportamento necessariamente devido a uma menor concentração de pigmento.

Enfim, as coordenadas colorimétricas podem fornecer indícios importantes a respeito da qualidade cromática da imagem, assim como o índice de extensão pode auxiliar na previsão da definição da imagem impressa e do rendimento da tinta. A metodologia apresentada pode, portanto, auxiliar os produtores de revestimentos na seleção das tintas.

Uma limitação prática no poder de decisão do comprador ainda deve ser considerada. Não é comum vender tintas separadamente, ou seja, vende-se um conjunto com quatro tintas: azul, bege, marrom e preto. Assim, muitas vezes um comprador de tinta, fazendo todas as comparações devidas, poderá desejar adquirir a tinta azul de um fornecedor x e as outras tintas de um fornecedor y, por exemplo, o que não será possível. Busca-se então, o conjunto que, como um todo, seja mais vantajoso de modo geral.

#### 4.4 Seleção das tintas a serem estudadas na etapa 2

Para a etapa 2 do trabalho, em que as coordenadas de cor e o índice de extensão medidos para as tintas serão relacionados com características químicas e físicas das mesmas, é interessante estudar tintas que apresentem comportamentos distintos. O objetivo é encontrar nas características das tintas a explicação para os diferentes comportamentos que as mesmas apresentam na impressão.

Considerando as quatro tintas avaliadas, as maiores diferenças de índice de extensão foram encontradas entre as tintas do fornecedor 1 e as tintas do fornecedor 3. Em relação à cor, as tintas de cor bege e azul foram as que apresentaram maiores diferenças colorimétricas entre tintas de fornecedores distintos.

Foram escolhidas para a análise da etapa seguinte as duas tintas azuis que apresentaram entre si a maior diferença numérica de cor observada na etapa 1: a tinta do fornecedor 1, cujo tom de azul tende para o roxo, e a tinta do fornecedor 2, com tonalidade azul mais esverdeada.

Foram selecionadas ainda duas tintas beges, as tintas dos fornecedores 1 e 3, que apresentaram entre si a maior diferença numérica de cor encontrada para as tintas de cor bege. Apesar de não apresentarem tonalidades tão distantes quanto foi observado para o par de tintas azuis escolhidas, essas tintas beges apresentam distinção considerável na saturação da cor e uma diferença bastante grande nos valores de índice de extensão.

As tintas selecionadas foram renomeadas para essa etapa. A tinta azul do fornecedor 1 e a tinta azul do fornecedor 2 passaram a ser referenciadas como tinta A1 e tinta A2, respectivamente. A tinta bege do fornecedor 1 foi renomeada como B1, e a tinta bege do fornecedor 3, como B3.

## 5 RESULTADOS DA ETAPA 2

Diferentes fases e elementos presentes na composição dos pigmentos podem resultar em diferenças de cor. Considerando pigmentos iguais, de mesma composição química e mineralógica, a área superficial dos mesmos e a concentração desses sólidos na tinta, podem resultar em tintas com diferença de saturação ou intensidade de cor. Em se tratando do comportamento de extensão da gota no substrato, espera-se grande influência do comportamento reológico da tinta.

Levando em conta essas informações obtidas a partir da revisão bibliográfica, foram planejados testes de caracterização das tintas selecionadas na etapa 1 e dos pigmentos contidos nas mesmas. Os resultados, que podem permitir a identificação das razões pelas quais essas tintas diferem quanto a coloração e comportamento de extensão, são apresentados a seguir.

### 5.1 Explicações para as diferenças colorimétricas

A Tabela 5.1 e a Tabela 5.2 retomam as diferenças de comportamento colorimétrico observadas entre as tintas azuis (A1 e A2) e beges (B1 e B3) selecionadas na etapa 1, e a seguir, serão apresentados os resultados das caracterizações dessas tintas que podem explicar tais diferenças.

Tabela 5.1 Coordenadas colorimétricas para as tintas A1 e A2 avaliadas em 3 situações distintas de umidade superficial do substrato.

	Umidade superficial (g/m <sup>2</sup> )	L*	a*	b*
A1	Superfície seca	31,32	8,38	-14,35
	Umidade média	33,77	10,53	-12,84
	Umidade alta	31,77	11,46	-13,76
A2	Superfície seca	44,23	-9,91	-31,43
	Umidade média	43,60	-10,85	-30,43
	Umidade alta	44,21	-9,96	-31,15

Tabela 5.2 Coordenadas colorimétricas para as tintas B1 e B3 avaliadas em 3 situações distintas de umidade superficial do substrato.

Umidade superficial (g/m <sup>2</sup> )		L*	a*	b*
B1	Superfície seca	43,3779	9,6609	9,9687
	Umidade média	40,8118	10,2258	9,8749
	Umidade alta	46,5207	9,826	11,3585
B3	Superfície seca	48,1878	18,0691	21,5239
	Umidade média	51,7626	19,6151	25,6524
	Umidade alta	54,492	20,6225	29,1485

### Composição química e mineralógica

A tabela 5.3 mostra a análise química dos pigmentos A1, A2, B1 e B3.

Tabela 5.3 Composição química dos pigmentos A1, A2, B1 e B3.

Elementos	PIGMENTOS AZUIS		PIGMENTOS BEGES	
	A1	A2	B1	B3
(%)				
Al	3,1	31,8	19,3	8,8
Si	24,9	1,0	0,4	12,5
Co	69,9	28,8	0,1	-
Zn	-	8,9	50,2	44,7
Cr	-	22,8	13,4	7,8
Na	-	-	-	-
Zr	0,1	5,0	0,9	17,3
Fe	-	0,1	15,7	8,7
Cu	1,2	0,8	-	-
P	0,3	0,3	-	-
Ca	0,2	0,1	-	0,1
S	0,1	0,1	0,1	-
Cl	0,1	0,1	-	0,1
K	-	0,1	0,1	-
Mg	-	0,1	-	-
Mn	0,1	-	-	-

Logo de início, é possível identificar a razão pela qual foram observadas diferenças bastante significativas de cor entre as duas tintas azuis A1 e A2 e também entre as duas tintas beges, B1 e B3. Cada uma dessas tintas é composta por pigmentos distintos.

Tomando as duas tintas azuis, nota-se que o pigmento referente à tinta A1 é composto majoritariamente por cobalto e silício, enquanto que o pigmento A2, além do baixo teor de silício, se difere do primeiro pela presença significativa de cromo e alumínio.

No caso das tintas de cor bege, ambas são ricas em zinco e apresentam porcentagens expressivas de alumínio, cromo e ferro. No entanto, ao contrário do pigmento B1, na análise química do pigmento B3 foram encontradas porcentagens significativas de silício e zircônio.

Com essas diferenças de composição química, é ainda importante identificar as fases cristalinas presentes nessas tintas, de modo que sejam determinadas as fases pigmentantes responsáveis pelas diferentes colorações em cada uma delas.

A Figura 5.1 e a Figura 5.2 mostram, respectivamente, os resultados da difração de raios-X para o pigmento A1 e A2.

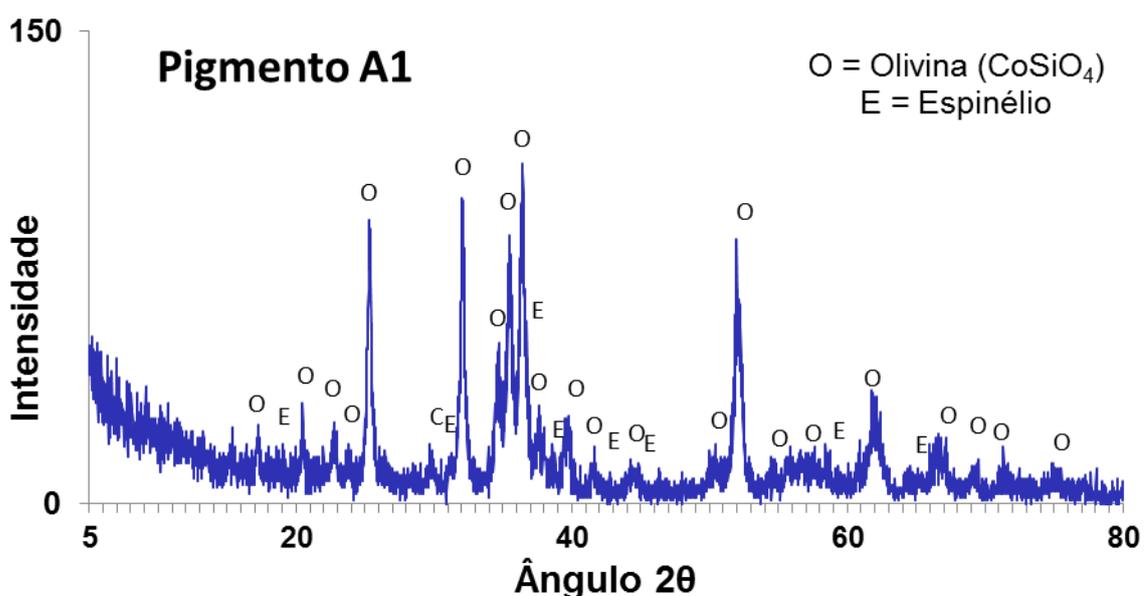


Figura 5.1 Difratograma de raios-X para o pigmento A1.

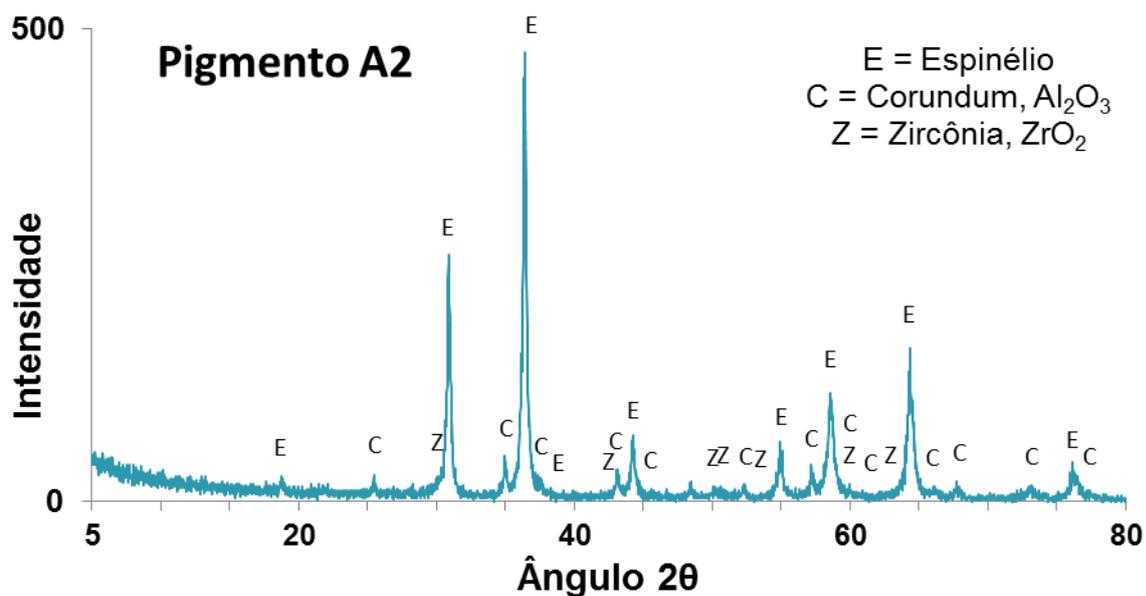


Figura 5.2 Difratoograma de raios-X para o pigmento A2

A análise das fases cristalinas presentes no pigmento obtido da calcinação da tinta 1 permitiu a identificação do silicato de cobalto ou olivina,  $\text{CoSiO}_4$  como fase majoritária no sistema. Essa fase é comumente encontrada em pigmentos inorgânicos azuis e bastante esperada para a tinta A1 que é composta praticamente por cobalto e silício.

Foi possível ainda a detecção de picos referentes a uma fase com estrutura cristalina do espinélio no difratograma do pigmento A1. Pela análise química que mostra a presença de pequena quantidade de alumínio, conclui-se que a fase se trata do aluminato de cobalto,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , também bastante conhecida pelo uso como pigmento em tintas azuis.

Para o pigmento A2, como era esperado devido a presença de apenas 1% de silício em sua composição, a olivina  $\text{CoSiO}_4$  não foi detectada. Já os picos relacionados ao espinélio estão presentes no difratograma desse pigmento, e pela análise da composição química do mesmo, conclui-se que esse pigmento é composto majoritariamente por espinélios do tipo  $(\text{Co,Zn})(\text{Cr,Al,Co})_2\text{O}_4$  de cor verde-azul.

Isso explica a principal diferença de tonalidade entre os pigmentos A1 e A2. Enquanto o pigmento azul A1 fornece uma coloração azul levemente

arroxeadada, o que é indicado pelos valores positivos da coordenada  $a^*$  medida para essa tinta, o pigmento A2, com valores negativos de coordenada  $a^*$ , fornece uma coloração azul mais esverdeada.

Além do espinélio verde-azul, o pigmento A2 ainda apresenta em sua composição a zircônia, provavelmente como contaminação dos meios de moagem do pigmento, e o corundum, possível traço do óxido de alumínio precursor não completamente reagido na síntese do espinélio.

As tintas de cor bege selecionadas, B1 e B3, não apresentam entre si uma diferença de tonalidade tão expressiva quanto as tintas azuis, mas ainda assim, com um valor numérico de diferenças de cor igual 15,08, a diferença de cor entre essas tintas já é considerada “muito grande”, podendo ser facilmente identificável pelo olho humano.

Assim como para as tintas azuis, a diferença de coloração é justificada pela diferença de composição química e de fases entre as tintas de fabricantes diferentes. A Figura 5.3 e a Figura 5.4 mostram os resultados da difração de raios-X para o pigmento B1 e B3, respectivamente.

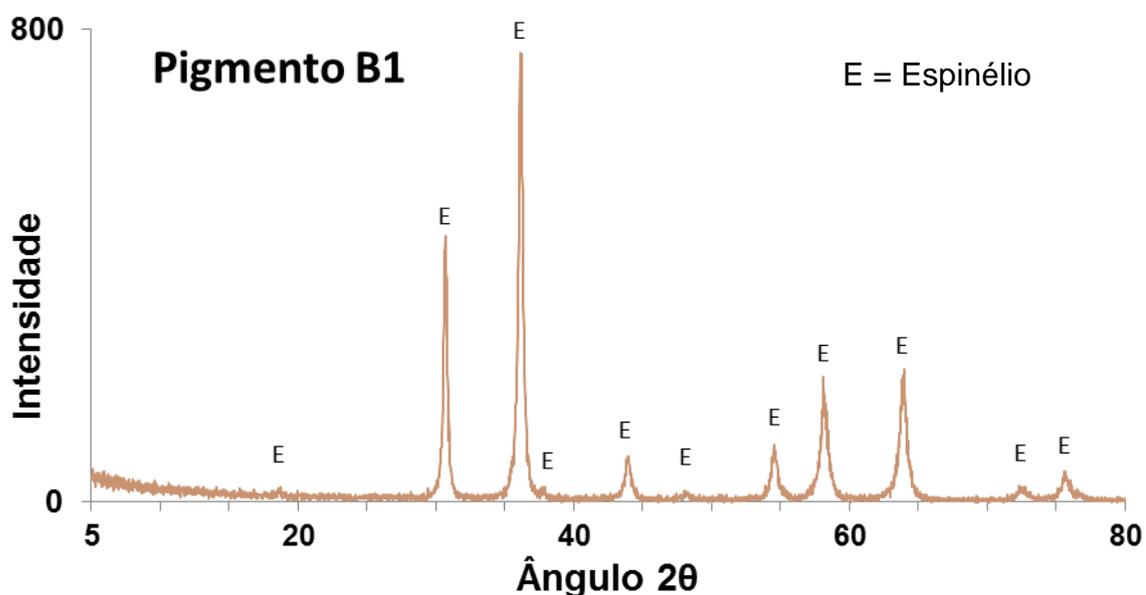


Figura 5.3 Difratograma de raios-X para o pigmento B1

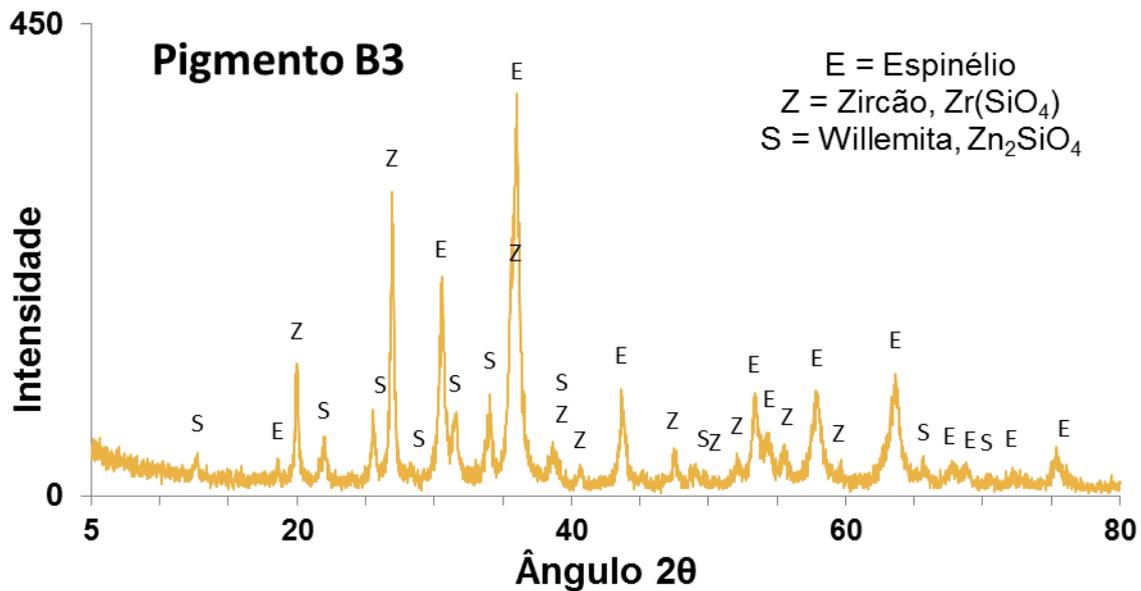


Figura 5.4 Difratoograma de raios-X para o pigmento B3

A análise de difração de raios-X para o pigmento B1 permitiu a identificação de uma fase com estrutura do espinélio. A composição química do pigmento sugere a presença do espinélio bege,  $Zn(Fe,Al,Cr)_2O_3$ , solução sólida bastante rica em zinco.

Esse espinélio de cor bege também pode ser encontrado na composição do pigmento B3, que além de zinco, alumínio, cromo e ferro encontrados no pigmento B1, apresenta silício e zircônio em sua composição química. No difratograma desse pigmento identificam-se picos referentes ao zircão ou silicato de zircônio,  $Zr(SiO_4)$  e da willemita ou silicato de zinco,  $Zn_2SiO_4$ .

O pigmento B3 é na verdade uma mistura de pigmentos (espinélio e zircão) e um "buffer" (willemita).

Aumentar o poder corante das tintas com aumento do teor de sólidos é um problema devido ao aumento de viscosidade e entupimento dos bocais. Dessa forma, os recentes desenvolvimentos em tintas para decoração digital se baseiam justamente em misturas de pigmentos e agentes estabilizantes. Para evitar as reações pigmento-esmalte, tipicamente são introduzidas nas tintas fases que saturam o meio, e no caso dos espinélios beges, essa fase estabilizante normalmente é a willemita, que satura o meio em zinco.

De fato, como pode ser observado na Tabela 5.2 a tinta B3 apresenta maior saturação de cor se comparada à tinta B1.

### Teor de sólido e densidade das tintas

A densidade e a concentração de sólidos em uma tinta são parâmetros intimamente ligados. Considerando tintas constituídas por solventes, aditivos e pigmentos de mesma composição, sabe-se que a densidade do sistema como um todo aumenta quanto maior é a quantidade de pigmento por volume de tinta. Dessa forma, a densidade é um parâmetro relacionado com a direcionabilidade da tinta, ou seja, a capacidade dessa tinta de alcançar um poder corante considerável mesmo com pequenas quantidades aplicadas sobre o substrato.

Tintas com densidades muito baixas podem ser resultado de uma baixa concentração de pigmentos, o que pode fazer com que maior volume de tinta deva ser aplicado para garantir a coloração eficaz do substrato. Ao mesmo tempo, tintas com densidade muito elevadas podem ocasionar entupimento de bocais no processo de impressão, e por esse motivo, o aumento da saturação de cor de uma tinta através do aumento da concentração de pigmento é limitado. A observação da Tabela 5.4 permite concluir que as quatro tintas analisadas nesse trabalho apresentam valores de densidade adequados para o bom desempenho no processo de decoração digital, permanecendo dentro da faixa recomendada de 1,1 - 1,5 g/cm [71].

Tabela 5.4 Densidade e concentração de sólidos das tintas A1, A2, B1 e B3

TINTAS	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Concentração de sólidos (%)
A1	1,20	35,0
A2	1,20	29,8
B1	1,32	42,6
B3	1,15	19,4

Só é válido concluir que o aumento da densidade das tintas é devido ao aumento da sua concentração de sólidos quando a densidade dos sólidos é a mesma. Este não é o caso das tintas avaliadas, pois foi constatado na análise química e mineralógica que cada uma delas (A1, A2, B1 e B3) é composta por pigmentos distintos, e não se pode supor que todos tenham densidades iguais.

Considerando as tintas azuis, isso fica comprovado pois nota-se que o teor de sólidos da tinta A1 é maior que o teor de sólidos de A2, mas apesar disso, ambas as tintas apresentam a mesma densidade.

No caso das tintas beges, a tinta B3, com menor teor de sólidos, se mostrou menos densa. A tinta B3 é composta pelo mesmo pigmento que compõe a tinta B1 além de uma porcentagem de zircão e também de willemita como aditivo estabilizante.

A adição desse estabilizante como artifício para o aumento da saturação da cor em B3 permitiu o uso de menor quantidade desse pigmento na composição da tinta. Assim, a tinta B3 apresenta menos da metade do teor de sólidos encontrado em B1 e essa diferença tão significativa pode ter contribuído para que a tinta B1, mais carregada apresentasse maior densidade.

Considerando uma tinta determinada, aumentar sua concentração de pigmentos pode fazer com que sua cor se torne mais intensa, mais viva. Nesse caso, não é possível concluir que a intensidade de cor das tintas está relacionada com seu teor de sólido, visto que a natureza dos sólidos comparados é distinta, e as cores produzidas pelos mesmos também.

Analisando-se as características colorimétricas das tintas azuis, observa-se que a tinta A1 apresentou menor saturação. A magnitude com que a coordenada  $a^*$  se distancia do zero, que representa a cor cinza, é bem próxima para as duas tintas. Já em relação a coordenada  $b^*$ , os valores medidos para a tinta A2 são maiores que o dobro dos valores observados para a tinta A1, o que mostra que a cor azul fornecida pela tinta do fabricante 2 é mais intensa.

Apesar disso, a tinta do fabricante 2 possui menor concentração de pigmentos do que a tinta do fabricante 1, o que confirma que a relação direta da intensidade de cor com o teor de sólidos da tinta não vale para esse caso, em que tintas com pigmentos distintos estão sendo comparadas.

As fases pigmentantes encontradas na tinta A2, mesmo em menor concentração, são capazes de produzir uma tonalidade azul mais viva que a produzida pelo pigmento A1.

O mesmo ocorre, de maneira ainda mais significativa para as tintas de cor bege. A tinta B3 apresenta uma concentração de pigmentos muito menor que a concentração de pigmentos encontrada na tinta B1. Mesmo assim, devido às características do pigmento B3 (mistura de pigmentos com um aditivo que evita reações pigmento-esmalte) a tinta do fornecedor 3 apresentou saturação maior na análise colorimétrica.

### Área superficial específica

Os resultados para as análises da área superficial específica dos pós obtidos após a calcinação das tintas A1, A2, B1 e B3, são apresentados na Tabela 5.5 abaixo.

Tabela 5.5. Área superficial específica para os pigmentos A1, A2, B1 e B3

PIGMENTOS	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)
A1	15,38
A2	14,45
B1	9,83
B3	19,17

Já foi identificado que a diferença de composição entre as tintas justifica as diferenças de cor das mesmas, e que por isso, a investigação dos efeitos da concentração de sólidos na intensidade de cor da tinta serviu apenas para complementar o estudo.

Como em cada tinta, os agentes pigmentantes são diferentes, fica difícil tirar conclusões a respeito da influencia do teor de sólidos na intensidade de cor das tintas e o mesmo ocorre na comparação dos valores de área superficial dos pigmentos A1, A2, B1 e B3. ,

A maior área superficial dos pigmentos assegura uma maior cobertura da superfície sendo decorada, com melhor dispersão da luz devido ao maior número de pontos de refletância.

Apesar disso, no caso das tintas azuis, como os pigmentos são diferentes, as diferenças de saturação não podem ser atribuídas a área superficial dos sólidos. De fato, a área superficial do pigmento A1 é até levemente mais elevada que a do pigmento A2, mas devido às características pigmentantes desse último pigmento, a cor da tinta A2 se mostra mais intensa.

Ao mesmo tempo em que a área superficial deve ser elevada o suficiente para assegurar a cobertura do substrato, áreas superficiais muito elevadas fornecem maior reatividade do pigmento com o esmalte, podendo prejudicar a saturação de cor do pigmento após a queima. No caso das tintas beges, a tinta B3, com área superficial duas vezes maior que a área superficial de B1, apresentou melhores características colorimétricas. A alta reatividade com o esmalte como resultado da alta área superficial do pigmento não foi um problema nesse caso, provavelmente por que a presença da willemita limitou as reações pigmento-esmalte e a qualidade cromática resultante da tinta se manteve bastante satisfatória.

## **5.2 Diferenças no comportamento de extensão**

Foram observadas diferenças significativas em termos de índice de extensão entre tintas de fornecedores distintos nas análises da etapa 1 deste trabalho, ou seja, os pontos produzidos no substrato a partir da secagem de gotas de tintas diferentes, apresentaram tamanhos diferentes.

Uma propriedade extremamente importante para o comportamento das tintas de forma geral é sua viscosidade aparente, que, segundo Dondi [71], influencia na fluidez da tinta no reservatório, na ejeção da gota pelo bocal do cabeçote, no formato da gota ejetada e na extensão e penetração da mesma no substrato cerâmico.

Além disso, é importante considerar que a viscosidade de algumas tintas pode variar durante o processo, dependendo da taxa de cisalhamento à que a esta tinta está sendo submetida em cada etapa.

O estudo reológico das tintas pode, então, ser útil para a investigação das razões pelas quais tintas de fornecedores distintos produzem pontos de tamanhos diferentes na superfície da peça cerâmica.

Inicialmente, foram estudados os comportamentos reológicos da tinta para averiguar a variação da sua viscosidade com a variação da taxa de cisalhamento aplicada no sistema. A Figura 5.5 ilustra as curvas de fluxo obtidas para as tintas avaliadas.

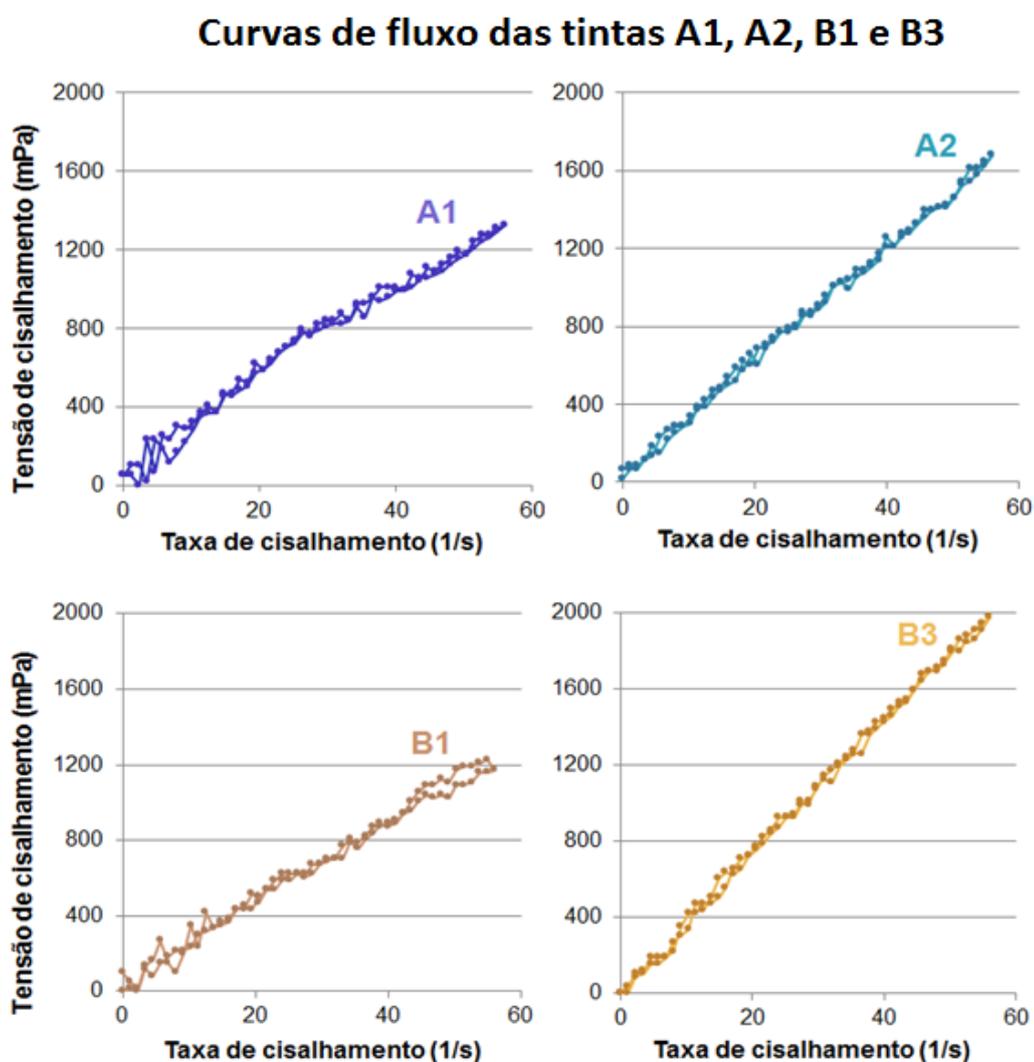


Figura 5.5 Tensão de cisalhamento (mPa) em função da taxa de cisalhamento (1/s) para as tintas A1, A2, B1 e B3.

A tensão de cisalhamento aumentou de maneira linear com a taxa de cisalhamento para as quatro tintas analisadas, não sendo observado em nenhum dos casos, comportamento de histerese nas curvas de fluxo.

Isso significa que todas as quatro tintas apresentam comportamentos newtonianos, ou seja, com a variação da taxa de cisalhamento à que as tintas são submetidas, a viscosidade aparente das mesmas se mantém constante.

Isso garante que a viscosidade aparente da tinta será a mesma em todas as etapas do processo, tanto em situações de maior cisalhamento, como na ejeção da gota, quanto em situações de em que o cisalhamento é baixo, quando a gota se espalha e penetra pelo substrato.

Dondi ainda afirma que para o desempenho adequado das tintas na decoradora, a viscosidade das mesmas deve permanecer na faixa de 4-40 mPa.s [71], visto que viscosidade muito altas dificultam a formação de gotas e favorecem o entupimento dos bocais, e ao mesmo tempo, viscosidades muito baixas podem ocasionar a formação de respingos no substrato.

A Tabela 5.6 a seguir apresenta as medidas de viscosidade aparente para as quatro tintas selecionadas para essa etapa do estudo. Também são retomados, para mais fácil comparação, os índices de extensão encontrados para essas tintas nas análises da etapa 1.

Tabela 5.6 Viscosidade das tintas e índices de extensão das tintas A1, A2, B1 e B3 medidos em três condições diferentes de umidade.

<b>TINTAS</b>	<b>Viscosidade aparente (mPa.s)</b>	<b>Índice de extensão (peça seca)</b>	<b>Índice de extensão (umidade média)</b>	<b>Índice de extensão (umidade alta)</b>
<b>A1</b>	<b>24</b>	<b>26,0</b>	<b>26,3</b>	<b>27,2</b>
<b>A2</b>	<b>30</b>	<b>28,3</b>	<b>29,3</b>	<b>32,8</b>
<b>B1</b>	<b>23</b>	<b>22,0</b>	<b>23,6</b>	<b>24,4</b>
<b>B3</b>	<b>35</b>	<b>31,7</b>	<b>40,9</b>	<b>44,2</b>

Assim como já era sabido que as tintas de fornecedores distintos apresentam diferenças de índice de extensão, foi possível observar também diferenças de viscosidade entre essas tintas.

A viscosidade das tintas pode afetar sua extensão de suas maneiras:

1. No espalhamento da tinta, ou na sua extensão propriamente dita, visto que tintas menos viscosas tendem a fluir mais facilmente e se espalhar mais pelo substrato, formando pontos maiores. Enquanto isso, tintas com maiores viscosidades apresentam maior resistência ao fluxo e o volume de líquido se distribui menos por uma área da superfície, originando pontos menores.
2. Na penetração da tinta nos poros do substrato, e conseqüentemente, na sua secagem. Tintas menos viscosas tendem a penetrar mais facilmente na superfície da peça cerâmica, secando mais rapidamente. Por outro lado, tintas mais viscosas apresentam maior resistência ao fluxo e são sugadas mais lentamente pelo substrato cerâmico.

Considerando que essas duas etapas que levam à consolidação da gota na peça cerâmica ocorrem ao mesmo tempo e que são, portanto, concorrentes, é importante observar que, se uma gota seca muito rapidamente após sua ejeção, a sua extensão no substrato pode ficar limitada/interrompida.

Os resultados na Tabela 5.6 apontam justamente nessa direção. Comparando-se as tintas azuis, nota-se que a tinta do fornecedor 1 apresentou viscosidade menor que a tinta do fornecedor 2, e que a tinta de maior viscosidade (A2) foi a que apresentou maior extensão. O mesmo ocorreu para as tintas beges. A tinta do fornecedor 3, mais viscosa que a tinta do fornecedor 1, apresentou índices de extensão maiores.

As tintas de menor viscosidade, por apresentarem menor resistência ao fluxo, teriam se espalhado mais se a etapa de secagem não ocorresse ao mesmo tempo que a extensão da gota. No entanto, essas tintas menos viscosas foram absorvidas mais rapidamente pelos poros do substrato, e sua rápida secagem limitou o espalhamento da gota.

Dessa forma, conclui-se que as tintas menos viscosas apresentaram menor índice de extensão devido a sua secagem mais rápida, que provocou a

consolidação da gota antes da mesma se estender até seu diâmetro máximo pela peça cerâmica. A Figura 5.6 abaixo ilustra os índices de extensão em função da viscosidade das tintas avaliadas.

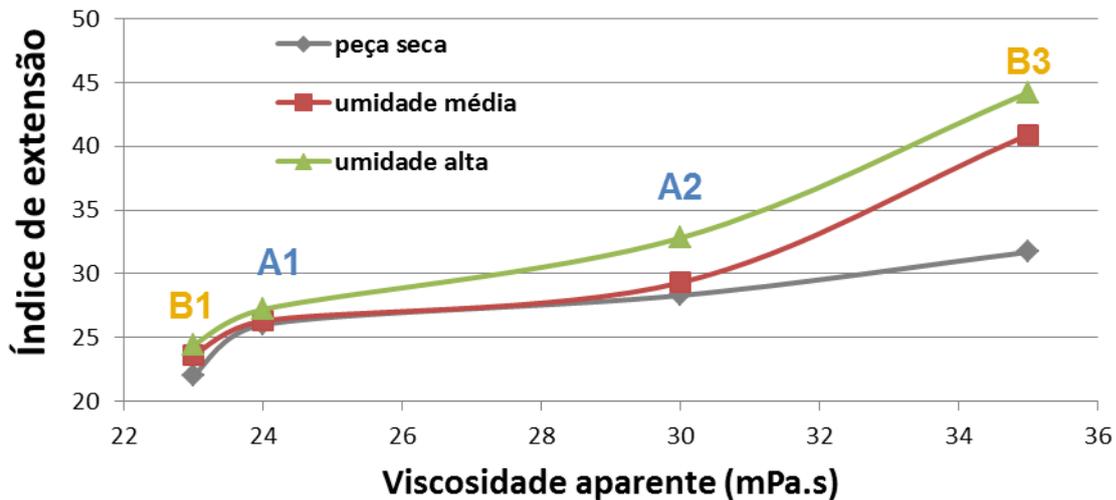


Figura 5.6 Índices de extensão das tintas A1, A2, B1 e B3 em função da viscosidade dessas tintas aplicadas em três umidades superficiais distintas.

Comparando-se as quatro tintas de maneira geral, nota-se que quanto maior a viscosidade de uma tinta, maiores são os índices de extensão da mesma. Na consolidação da gota, a secagem mais rápida das tintas menos viscosas limita seu espalhamento, resultando em índices de extensão menores.

Como já observado nos resultados da etapa 1, a presença de umidade, saturando os poros da superfície das peças, dificulta a penetração da tinta na mesma. Para as tintas de viscosidade menor, que apresentam maior facilidade de penetração no substrato, o aumento do índice de extensão devido ao aumento da umidade superficial da peça não é tão grande. Já para as tintas de viscosidade mais alta, o efeito da umidade superficial parece ter sido bem mais expressivo no aumento dos índices de extensão.

Por exemplo, para a tinta B3, as diferenças entre os índices de extensão avaliados nas diferentes umidades são maiores do que essas diferenças para as tintas B1 e A1. A dificuldade de penetração nos poros da peça e secagem mais lenta devido a maior viscosidade da tinta soma-se a dificuldade de

penetração nos poros devido a maior umidade da superfície. O tempo dado à gota para que ele se estenda na superfície é consideravelmente maior.

### **5.3 Conclusões parciais da etapa 2**

Entre as tintas azuis dos fornecedores 1 e 2 uma diferença expressiva de tonalidade havia sido observada na primeira etapa do trabalho. Essa diferença é justificada pelas diferentes composições dos pigmentos em cada uma dessas tintas.

A tinta A1 é composta pelo silicato de cobalto, pigmento conhecido como olivina azul, e um aluminato de cobalto, um pigmento também de coloração azul e com estrutura do espinélio. A tinta A2, por sua vez, é composta por um espinélio verde-azul, a base de cobalto, zinco, cromo e alumínio, que fornece uma coloração azul esverdeada.

Em relação às tintas de cor bege, ambas são compostas pelo pigmento espinélio bege, fase rica em zinco e também constituída de ferro, alumínio e cromo. Apesar disso, a tinta B3 apresenta ainda uma pequena porcentagem do pigmento zircão e ainda uma fase, no caso a willemita, que satura o esmalte em zinco para evitar a reação do mesmo com o pigmento espinélio.

A presença dessa fase se mostrou bastante importante para garantir a estabilidade do espinélio de forma a garantir sua alta saturação de cor após a queima. Assim, a tinta B3, apesar de seu teor de sólido bem menor que o da tinta B1, forneceu uma coloração mais saturada.

O pigmento obtido da calcinação da tinta B3 apresenta maior área superficial se comparado ao pigmento B1. Isso poderia ter sido um problema devido a maior reatividade desse pigmento com o esmalte. O bom resultado colorimétrico da tinta B3 reforça a eficácia do uso da willemita como estabilizante na mistura de pigmentos.

Esse é justamente o rumo que vem sendo tomado pelos fabricantes de tintas para garantir cores saturadas, visto que o aumento do teor de sólidos das tintas é limitado devido ao possível aumento em sua viscosidade e densidade que podem ocasionar entupimento de bocais.

Essa relação entre a concentração de pigmentos na tinta e a densidade e viscosidade da mesma não foi observada para as tintas comparadas nessa etapa, e nem poderiam, visto que estas são compostas por pigmentos distintos, que apresentam, portanto, características distintas.

Teoricamente, o aumento da concentração de sólidos da tinta também poderia promover o aumento da saturação de sua cor e melhor cobertura da superfície decorada. Como observado nessa etapa do trabalho, as diferenças de saturação entre as tintas não foram atribuídas aos diferentes teores de sólidos nas mesmas, mas sim, à composição desses sólidos. Não é possível, então, afirmar que as tintas de cores mais saturadas (coordenadas colorimétricas de maior módulo) apresentam esse comportamento devido a uma maior concentração de pigmentos. Nem que isso propiciará melhor cobertura do substrato, com a possibilidade de se utilizar menor volume de tinta para a decoração. A composição dos pigmentos (e não sua concentração) foi mais importante na determinação do desempenho cromático das tintas.

As diferenças de índice de extensão das tintas foram explicadas pelas diferentes viscosidades das mesmas. Quanto maior a viscosidade da tinta, maior sua resistência ao espalhamento e à penetração no substrato. Esses dois fenômenos ocorrem ao mesmo tempo quando a gota está em contato com o substrato, competindo entre si. Apesar das tintas viscosas se estenderem mais lentamente pelo substrato, essas tiveram mais tempo para que isso ocorresse. A maior dificuldade de penetração dessas tintas nos poros do substrato retardou a secagem da mesma e o espalhamento se prolongou por mais tempo produzindo pontos com diâmetros maiores.

Da mesma forma, tintas pouco viscosas, devido a maior rapidez com que penetraram nos poros da peça, tiveram seu espalhamento limitado e apresentaram menores índices de extensão.

## 6 CONCLUSÕES FINAIS

O trabalho propôs um método de comparação do desempenho de tintas digitais com base em análises colorimétricas e no cálculo do índice de extensão das tintas, indicativo do tamanho do ponto formado no substrato a partir de uma gota de tamanho fixo produzida com uma micropipeta.

Os parâmetros “coordenadas colorimétricas” e “índice de extensão” foram tomados como indicativos da qualidade cromática e da definição da imagem, respectivamente, e suas medidas permitiram identificar comportamentos consideravelmente distintos entre as diversas tintas analisadas.

A comparação entre os índices de extensão das tintas permite dizer qual tinta pode fornecer a melhor resolução para a imagem impressa, considerando que índices de extensão pequenos estão relacionados com a capacidade da tinta de gerar pontos pequenos no substrato. Ao mesmo tempo, tintas com maiores índices de extensão podem fornecer maior rendimento ao processo, visto que uma mesma quantidade de gotas que se espalham mais recobre uma área maior área do substrato se comparada a mesma quantidade de gotas que se espalham menos.

O aumento da umidade superficial das peças dificultou a entrada da tinta nos poros, e com mais tempo para se espalhar pelo substrato antes de secar, as tinta produziram pontos maiores na superfície da peça, apresentando índices de extensão mais altos. Umidades superficiais mais altas dos revestimentos na etapa de decoração a jato de tinta contribuem para a formação de pontos maiores na imagem, podendo aumentar o rendimento da tinta, mas podendo também reduzir a resolução das imagens impressas.

A principal razão observada pela qual as tintas de fornecedores diferentes apresentaram comportamentos distintos de extensão, e na indústria, apresentam diferenças de definição, é a diferença de viscosidade entre as mesmas. Tintas mais viscosas formaram pontos maiores no substrato, devido ao maior tempo disponível para seu espalhamento graças à secagem retardada pela sua dificuldade de penetração nos poros. Tintas menos viscosas

ofereceram menor resistência à sucção capilar, secando mais rapidamente e resultando em pontos menores na peça.

Apesar dessa 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 - podem influenciar na extensão das gotas de tinta pelo substrato cerâmico.

As diferenças colorimétricas observadas na etapa 1 do trabalho entre tintas da mesma cor de fornecedores distintos são bastante expressivas principalmente no caso das tintas azuis e beges. Tanto para as tintas azuis quanto para as de cor bege, constatou-se que tintas de fornecedores distintos são compostas por fases pigmentantes diferentes, o que explica a grande discrepância nas colorações das mesmas.

Essas diferenças de tonalidade entre as tintas resultam em diferentes paletas de cores disponíveis para a impressão. No caso de tintas com coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  mais próximas do zero, ou seja, tintas mais acinzentadas, a gama de cores imprimíveis é mais estreita do que a gama de cores obtida com tintas de cores mais saturadas, o que pode surtir um efeito negativo na qualidade cromática da imagem impressa.

No caso da impressão de um desenho com baixa saturação de cor, um conjunto de tintas de cores menos intensas pode fornecer um resultado tão satisfatório quanto um conjunto de tintas com cores mais saturadas.

Poderia se supor que tintas mais concentradas produzissem necessariamente cores mais vivas e fortes no substrato cerâmico, mas, a natureza dos pigmentos - e não sua concentração nas tintas - foi o fator mais importante na determinação da intensidade das cores produzida com as tintas analisadas.

O aumento da umidade superficial das amostras provocou o aumento da extensão das gotas no revestimento, mas esse aumento de tamanho dos pontos não foi necessariamente acompanhado por uma redução na intensidade da cor da tinta, o que poderia ter ocorrido devido a uma menor concentração local de pigmento na gota mais espalhada. A camada de pigmentos formada parece ser suficiente para o recobrimento eficaz do substrato.

Nenhum dos resultados obtidos nesse trabalho permite que sejam tiradas conclusões a respeito da possibilidade de uso dos parâmetros “coordenadas colorimétricas” como indicativos de rendimento das tintas. O consumo das tintas de um conjunto de impressão depende da proximidade dos tons dessas tintas com os tons desejados no padrão impresso, o que determina quais tintas deverão ser misturadas e em que quantidade para obtenção de cada cor impressa.

De forma geral, conclui-se que a metodologia proposta contribui para que o produtor de revestimento tenha um embasamento técnico para a seleção das tintas para o processo de decoração digital a jato de tinta. Além disso, o método é uma ferramenta útil para o controle de qualidade dos lotes de tintas adquiridos, o que pode evitar que tintas recebidas com variações significantes de cor e de comportamento de extensão sejam introduzidas no processo e interfiram na qualidade da decoração do revestimento.

Para todos os casos, na utilização dessa metodologia, recomenda-se que o substrato cerâmico, a umidade superficial, e outras condições a serem consideradas na confecção das amostras sejam o mais próximas possíveis das reais condições da indústria.

Como as tintas são geralmente adquiridas em conjunto, deve-se considerar o desempenho individual de cada tinta e, ao mesmo tempo, buscar o melhor resultado para o conjunto de tintas como um todo. Para isso, sabendo que nem sempre a melhor imagem pode ser obtida com o menor consumo de tinta, na seleção das tintas, o produtor de revestimento deve levar em conta o objetivo da empresa e as preferências de seu mercado consumidor. Índices de extensão mais elevados favorecem o maior rendimento da tinta em detrimento da resolução da imagem. É preciso saber quanto os consumidores estão dispostos a pagar por produtos com imagens de altíssima qualidade ou, visando a redução de custos, qual limite de redução na definição do desenho é aceitável.

Todas as caracterizações realizadas na etapa 2 do trabalho mostraram que as tintas analisadas diferem em composição química, composição de fases, viscosidade, densidade, teor de sólidos e área superficial específica dos

pigmentos. Seria surpreendente se as tintas não apresentassem comportamentos distintos na impressão, o que mostra a importância de se haver uma metodologia que permita a previsão dessas diferenças na etapa de seleção das tintas.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13.816. Placas cerâmicas para revestimento: terminologia. Rio de Janeiro, ABNT, 1997a.

[2] ANFACER- website acessado em novembro de 2015, disponível em <http://www.anfacer.org.br/#!/historia-ceramica/c207w>.

[3] ANFACER - website acessado em novembro de 2015, disponível em <http://www.anfacer.org.br/#!/vantagens/c2jr>.

[4] BARBA et al. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas. Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, 1a Edición, Castellón, España, 1997, 291 p.

[5] CABRAL JUNIOR, M. BOSCHI, A. O., MOTTA, J. F. M., TANNO, L. C., SINTONI, A., COELHO, J. M., CARIDADE, M., Panorama e Perspectivas da Indústria de Revestimentos Cerâmicos no Brasil, Cerâmica Industrial, 15 (3) Maio/Junho, 2010.

[6] MORENO, M.M.T.; CHRISTOFOLETTI, S.R.; VALARELLI, J.V. Composição química dos elementos maiores em rochas sedimentares da Formação Corumbataí e sua influência na produção de revestimentos cerâmicos. Cerâmica Industrial, v. 5, no 4, p. 47-50, 2000.

[7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13.817. Placas cerâmicas para revestimento: classificação. Rio de Janeiro, ABNT, 1997b.

[8] SÁNCHEZ, E. Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties. Journal of the European Ceramic Society, 26 p.2533–2540, 2006.

[9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15.463. Placas cerâmicas para revestimento - Porcelanato. Rio de Janeiro, ABNT, 2013.

[10] ZAUBERAS, R. T.; GOMES, P. L. S.; DINIZ, C. A. R. and BOSCHI, A. O. Planejamento estatístico de experimentos aplicado ao desenvolvimento

de formulações para revestimentos cerâmicos. Cerâmica [online]. 2004, vol.50, n.313.

[11] ANFACER- website acessado em novembro de 2015, disponível em <http://www.anfacer.org.br/#!/mundial/c150q>.

[12] DE SOUZA, F. - Materiais Cerâmicos na Construção Civil – Senai Taguatinga – Disciplina: Materiais De Construção, Prof. ALESSANDRA – disponível em <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAA0FUAC/revestimento-ceramico?part=3>, acesso em 12 de janeiro de 2015.

[13] ABRANTES, M. F. P., - Consequências da introdução de um sistema de impressão digital numa empresa cerâmica - Dissertação apresentada a Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial, Departamento de Economia, Engenharia e Gestão Industrial da Universidade de Aveiro, 2008.

[14] MATTOS, A. S. - Influência Da Geometria De Aplicação Serigráfica E Da Fração De Área De Cobertura Nas Características Superficiais De Revestimentos Esmaltados Com Matriz Vitrocerâmica Reforçado Com  $ZrSiO_4$  - , Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. 2011.

[15] NÁPOLI, J. C., Novas Tecnicas Decoracao, Esmalglass-Itaca. Junho, 2009. Apresentação disponível no Website Slideshare Camila Lamberti <http://pt.slideshare.net/camilalamberti/novas-tecnicas-decoracao-apresentacao-junho2009>. Acessado em fevereiro de 2015.

[16] NANDI, V.de S. - Otimização do processo de moagem de engobes cerâmicos para produção de revestimento. 2009. 14f. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em cerâmica) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

[17] FERRAÇO, F., DINO, T. PARISI E CANICOSSA, K. "Tecnologia Avançada para a Decoração de Revestimentos Cerâmicos" - Cerâmica Industrial 4 (1-6), Janeiro/dezembro, 1999.

[18] CAMPOS, J.M., CORMA, P., LÓPEZ, J., LUCAS, F., PASQUETTO,

S., MORENO V., - Influência de Variáveis de Material e de Processo sobre a Presença de Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos Decorados através de Cilindros de Silicone (Técnica Rotocolor) -, - Cerâmica Industrial, 7 (3) Maio/Junho, 2002.

[19] HUTCHINGS, I. M. Ink-jet printing in micro-manufacturing: opportunities and limitations. In: INTERNATIONAL CONFERENCES ON MULTI-MATERIAL MICRO MANUFACTURE, 2009, Germany:Forschungszentrum Karlsruhe, 2009.

[20] DE CARLO, A. The digital revolution in tile decoration. Ceramic World Review, v. 51, p. 78-84, 2003.

[21] GARCIA, J.; BENET, C.; FENOLLOSA, J. L.; QUEROL, J. M. AND SECREST P.- Ferro Corp.; Individual inks and na ink set for use in the color ink jet printing of glazed ceramic tiles and surfaces. WO0151573 (2000)..

[22] SANZ, V., Tecnología de Impresión por Chorro de Tinta para la Decoración de Baldosas Cerámicas. Instituto de Tecnología Cerámica, Qualicer, 2014a.

[23] CRISTIANO, M. - Evolução Do Processo De Decoração Na Indústria De Revestimentos Cerâmicos: Impressão Jato De Tinta, Trabalho de Conclusão de Estágio sob orientação do Prof Vitor de Sousa Nandi, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Curso de Tecnologia em Cerâmica e Vidro, 2013.

[24] KNIGHT, E.; LYNN, C. Industrial inkjet for dummies: xaar special edition. Hoboken: Wiley, 2010.

[25] LE, H. P. Progress and trends in ink-jet printing technology. Journal of Imaging Science and Technology, v. 42, p. 49-62, 1998.

[26] HEATHER, K. Ampliando horizontes con la impresión digital. Técnica Gráfica 452, p. 6-11, 2007.

[27] MARTIN, G. D.; HOATH, S. D.; HUTCHINGS I. M. Inkjet printing: the physics of manipulating liquid jets and drops. Journal of Physics, Conference Series, v. 105, n. 1, 2008.

[28] HOHEMBERGER, J. M. Estudio y desarrollo de pigmentos y colorantes cerámicos “in situ” en vidriados cerámicos, através de métodos no convencionales. 2002 [Tesis doctoral]. Castellón: UJI, 2002.

[29] KNIGHT, E. Xaar: innovative inkjet technology for the ceramic tile industry, in digital decoration of ceramic tiles. [S. l.]: ACIMAC, 2009.

[30] HOLMAN, R.K.; CIMA, M.J.; UHLAND, S.A.; SACHS, E.; Journal of Colloid and Interface Science 249, 432-440. (2002).

[31] MAATTANEN, A.; IHALAINEN, P.; BOLLSTROM R.; TOIVAKKA, M; PELTONEN, J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 367, 76-84. (2010).

[32] TOIVAKKA, M., Numerical investigation of droplet impact spreading in spray coating of paper, Advanced Coating Fundamentals Symposium, 2003.

[33] 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.

[34] LIM, T. et al, Experimental study on spreading and evaporation of inkjet printed pico-liter droplet on a heated substrate, International Journal of Heat and Mass Transfer 52 (2009) 431-441.

[35] CHEN, C., Inkjet Printing of Microcomponents: Theory, Design, Characteristics and Applications, InTech Open Science, 2011..

[36] INTERNATIONAL Color Consortium (ICC), dezembro de 2004, White paper 7 - The role of ICC profiles in a colour reproduction system.

[37] INTERNATIONAL Color Consortium (ICC), maio de 2008, White paper 23 – RGB Color Managed Workflow Example.

[38] REIG, Y., LÁZARO, V., MATEU, A., FELIU, C., Decoração Cerâmica com Tecnologias de Jato de Tinta (Inkjet) - Universidad Jaume - España - Cerâmica Industrial, 17 (1) Janeiro/Fevereiro, 2012.

[39] UNIVERSITY of South Australia - Document Services - Printing

Color - website acessado em dezembro de 2014, disponível em <http://w3.unisa.edu.au/printing/New/LVL3/printing-colour.asp>.

[40] URIBE, J., Understanding black point compensation, obtenido. Enero, 2014 de [http://cias.rit.edu/~gravure/tt/pdf/cm/TT5\\_Jorge01.pdf](http://cias.rit.edu/~gravure/tt/pdf/cm/TT5_Jorge01.pdf).

[41] GARDINI D., DONDI M., COSTA A.L., MATTEUCCI F., BLOSI M., GALASSI C., BALDI G., CINOTTI E., Nano-sized ceramic inks for drop-on-demand ink-jet printing in quadrichromy. J. Nanosci. Nanotechnol., 8, n. 4, p. 1979-1988, 2008.

[42] EFECTS - SCRIPTS Inorganic Chemistry Group - Efficient environmental-friendly electro-ceramics coating technology and synthesis, 2011. Disponível em: <http://www.efects.ugent.be/> - acessado em novembro de 2014.

[43] 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..

[44] NASSAU, K. Fundamentals of color science, Color for science, art and technology, v.1, Elsevier, Amsterdam, 1983.

[45] FURIAN, P. H., – Portifólio no portal Shutterstock – disponível em: <http://www.shutterstock.com/gallery-1663882p1.html>, site acessado em agosto de 2015.

[46] PAGANELLI, M. Effetto delle variabili di processo sul colore e sull'apparenza del materiale nell'industria cerâmica – Colore, pigmenti e colorazione in Cerâmica. Ed. S.A.L.A. srl, Modena-Itália..

[47] AKERMAN, M. Efeito do Cobalto na Coloração de Vidros Sodo-Cálcicos Industriais. 2007. Tese (Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo..

[48] LÓPEZ, P. E. Esmaltes y Pigmentos Cerâmicos. Castellón: Faenza Editrice Ibérica S. L., 2001..

[49] BILLMEYER JR, F. W., Color, Kirk – Othmer encyclopedia of

chemical technology, 3rd ed. New York, John Wiley & Sons, v.6, p. 523-548, 1978.

[50] HEINE, H., HANS, G. V., Introduction, Industrial Inorganic pigments. Introduction. 2nd edition. New York: Wiley – VCH, p. 1-40, 289p..

[51] EPPLER, R. A., EPPLER, D. R., Glazes and glass coatings. The American Ceramic Society, Ohio, 2000.

[52] RENAU, R.G. Pastas y Vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos ceramicos. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 1994..

[53] RINCÓN, J.M. et al. Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Ceramicos: Su Fabricación y Utilización. Castellón: Faenza Editrice Ibérica S. L., 1992..

[54] VÁRIOS autores, Colore, pigmenti e colorazione in cerâmica, Società Cerâmica Italiana, Ed. SALA, pp. 59-72, Modena, Itália, 2003..

[55] GERENCIAMENTO de cor e impressão, 2015.1 - site acessado em agosto de 2015. disponível em <http://gerenciamentodecoreimpressao.blogspot.com.br/>.

[56] TOZZI, N. Smalti Ceramici – Considerazioni teoriche e pratiche. Faenza: Gruppo Editoriale, 1992..

[57] PÉREZ, E.A. Apuntes de Esmaltes y Colores Cerâmica. Castellón: Generalitat Valenciana, 1991..

[58] MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. Revista Cerâmica Industrial. V.4, n1-6, 1999..

[59] TAYLOR, J. R. Et al. Ceramics Glaze Technology. Oxford: Pergamon Press, 1986..

[60] PETTER, O. C., GLIESE, R., Fundamentos de colorimetria. Apostila do Curso de Fundamentos de Colorimetria. Laboratório de Processamento Mineral. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Nov., 2000.

[61] UNIT 78: Digital Graphics for Computer Games, site acessado em agosto de 2015, disponível em <http://jor97.blogspot.com.br/2014/09/task-1-technical-glossary.html>.

[62] TOSI, N. Inkjet decoration of ceramic tiles. [En línea] Digitalfire. Disponível em: Acesso em: 08 nov. 2010.

[63] RAGNETTI, M. Ceramic inks for digital decoration. *Ceram. World Rev.* v. 68, p. 136-139, 2006.

[64] COLORES CERÁMICOS S.A.; TALLERES FORO, S. L. Decoración digital sostenible de productos cerámicos mediante chorro de tinta continuo y tintas en base agua. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* v. 49, n. 2, p. 139-141, 2010.

[65] DONDI, M., BLOSI, M., GARDINI, D., ZANELLI, C., ZANNINI, P., - Tecnología De La Tinta Para La Decoración Digital Cerámica: Una Visión De Conjunto, CNR-ISTEC, Faenza y Universidad de Módena y Reggio Emilia, Italia, Qualicer 2014.

[66] BURZACCHINI, B. and ZANNINI, P. Digital ceramic decoration: development of non-impact inkjet decoration systems, in digital decoration of ceramic tiles. [S. l.]: ACIMAC, 2009.

[67] GARDINI, D. et al. Chemical-physical properties of nano-sized ceramic inks for ink-jet printing. *Actas Qualicer*, p. 397-408, 2003.

[68] ATKINSON A., DOORBAR J., HUDD A., SEGAL D.L., WHITE P.J., Continuous Ink-Jet Printing Using Sol-Gel “Ceramic” Inks. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8, 1997, 1093–1097..

[69] CALVERT P., Inkjet Printing for Materials and Devices. *Chem. Mater.* , 13 2001, 3299-3305.

[70] TAY B. Y., EDIRISINGHE M. J., Time-dependent geometrical changes in a ceramic ink droplet. *Proc. R. Soc. Lond. A* (2002) 458, 2039-2051..

[71] DONDI M., BLOSI M., GARDINI D., ZANELLI C., Ceramic pigments for digital decoration inks: an overview. *cfi/DKG*, 89, 2012, E59-E64, 2012.

[72] CAVALCANTE, P.M.T.;DONDI, M.;GUARINI, G.; RAIMONDO, M.; BALDI, G. Colour performance of ceramic nano-pigments. *Dyes and pigments*, n. 80, p. 226-232, 2009.

[73] VERUCCHI D., CAVEDONI M., Pigmented ceramic inks. *World*

Ceram. Rev., 2011, 91..

[74] BALDI G., BITOSSI M., BARZANTI A., Ceramic colorants in the form of nanometric suspensions. Patent WO 03/076521 A1, 2003..

[75] ESCRIBANO, P., CARDA, J.B., Cordoncillo, E., Colección Enciclopedia Cerámica, Vol. 1, Faenza Editrice Iberica, Castellón 2001, 221.

[76] COSTA, G., HAJJAJI, W., RIBEIRO, M. J. Ribeiro, M. P. Seabra, J. A. Labrincha Pigmentos Cerâmicos Formulados com Resíduos Industriais, Cerâmica Industrial, 20 (2) Março/Abril, 2015.

[77] BURGYAN, A., EPPLER, R. A. Classification of mixed-metal-oxide inorganic pigments. Ceramic Bulletin, v. 62, n. 9, p. 1001-1003, 1983.

[78] VAN DAM D.B., LE CLERC C., Experimental study of the impact of an ink-jet printed droplet on a solid substrate. Phys. Fluids, 16, 2004, 3403-3414..

[79] WANG J., EVAN J.R.G., Drying behaviour of droplets of mixed powder suspensions. J. Eur. Ceram. Soc., 26, 2006, 3123–3131.

[80] SANZ, V, et al - Technical Evolution of Ceramic Tile Printing. Journal of Imaging Science and Technology, Volume 56, Number 5 , pp. 50402-1-50402-7(7), 2012.

[81] ZANELLI C., GÜNGÖR G.L., KARA A., BLOSI M., DONDI M., GARDINI D., A travel into ceramic pigments micronizing. Actas del XIV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, QUALICER 2014, Castellón (España).

[82] BAEZ E., N. QUAZI, I. IVANOV, SATI N. BHATTACHARYA, Stability study of nanopigment dispersions. Adv. Powder Technol., 20, 2009, 267–272.

[84] TAY B. Y., EDIRISINGHE M. J., Dispersion and stability of silver inks, J. Mat. Science, 37, 2002, 4653-4661.

[85] LEE A., SUDAU K., AHN K.H., LEE S.J., WILLENBACHER N., Optimization of Experimental Parameters to Suppress Nozzle Clogging in Inkjet Printing, Ind. Eng. Chem. Res., 51, 2012, 13195-13204.

[86] ALLEN, H. Pigmentation of inks for emerging inkjet applications on glass, ceramics and metals In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIGITAL PRINTING TECHNOLOGIES, 24., 2008, Pittsburgh. Anais. Pittsburgh: NIP, 2008. p. 853-855.

[87] HARVEY, R. A.; SAINZ J. G. In: International Conference On Digital Printing Technologies, 16., 2000, Vancouver. Proceedings. Vancouver: Society for Imaging Science and Technology, 2000. p. 516-518.

[88] DURST phototechnik AG. Direct digital ceramic decoration systems. Brixen, Italy, 2008.

[89] MONRÓS, G. et al. El color de la cerámica nuevos mecanismos em pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. 1. edición. Castellón, UJI: 2003.

[90] MONRÓS, G. Tecnología inkjet en cerámica vidriada. Revista de Arquitectura Y Detalles Constructivos, v. 4, p. 494-496, 2007.

[91] FERNANDEZ, J., Ventajas económicas y financieras de los sistemas de decoración de baldosas cerámicas con tecnología inkjet. Aveiro, Noviembre 2011.

[92] STÉFANI, R. Pigmentos cerâmicos rosa de cromo-estanho. 1997. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos.