



Universidade de Aveiro

Ano 2019

Departamento de Engenharia de
Materiais e Cerâmica

**INÊS BATISTA
RODRIGUES**

**DECORAÇÃO DIGITAL E PROCESSAMENTO COM
RADIAÇÃO LASER DE LOIÇA EM GRÉS**



Universidade de Aveiro

Ano 2019

Departamento de Engenharia de
Materiais e Cerâmica

**INÊS BATISTA
RODRIGUES**

**DECORAÇÃO DIGITAL E PROCESSAMENTO COM
RADIÇÃO LASER DE LOIÇA EM GRÉS**

Relatório de projeto apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais (2º Ciclo), realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, e da Professora Doutora Florinda Mendes da Costa, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Professor Doutor João António Labrincha Baptista
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro
Professor Adjunto do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos A realização deste projeto de mestrado contou com importantes apoios e incentivos sem os quais não se teria tornado realidade.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Professor Doutor Augusto Lopes, por toda a disponibilidade, apoio e orientação imprescindíveis não só durante todo o período de elaboração do projeto mas também ao longo do meu percurso académico.

Agradeço à minha coorientadora, Professora Doutora Florinda Costa, ao Doutor Nuno Ferreira e à Beatriz Silva pelo acompanhamento e apoio prestados no Departamento de Física.

Agradeço ao Departamento de Química, ao Complexo de Laboratórios Tecnológicos e ao Laboratório Associado CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro pelos recursos disponibilizados e um agradecimento especial à técnica Celeste Azevedo, ao Doutor Pedro Carvalho e ao Doutor Eduardo Silva pela disponibilidade prestada.

Um agradecimento aos técnicos Ana Ribeiro, Artur Sarabando e Célia Miranda pelo apoio prestado no DEMaC.

Um agradecimento à Doutora Marisa Costa, ao Doutor Bassam e ao Doutor José Almeida por conhecimentos transmitidos e disponibilidade ao longo destes seis meses.

Agradeço aos meus amigos por todo o apoio, toda a amizade e toda a diversão ao longo destes últimos anos principalmente aos amigos que tive oportunidade de conhecer ao longo do meu percurso académico, Mariana Soares, Luís Figueiredo, Pedro Martins, Tatiana Miranda, Giorgia Benatti, Marianna Diviccaro, Alice Dolganov e Viviana Gomes.

Por fim, um agradecimento muito especial à minha família, nomeadamente aos meus pais pela educação que me deram, por todos os sacrifícios que fizeram e porque sem eles não estaria onde estou hoje. Ao meu irmão e aos meus padrinhos que sempre me apoiaram ao longo destes anos.

palavras-chave Grés, decoração, tinta, impressão digital, tratamento térmico com radiação laser

resumo Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de uma tinta para aplicação por impressão digital e posterior tratamento térmico com radiação laser. Pretende-se utilizar esta tinta para marcar a identificação do produtor na superfície vidrada de peças cozidas em grés, em vez da tinta polimérica aplicada atualmente com carimbo. Para o efeito, foi utilizada uma mistura comercial para decoração com cozedura de terceiro fogo contendo pigmento com cor preta. Após uma etapa de caracterização dos materiais iniciais, a mistura fornecida na forma de pó foi submetida a redução granulométrica por moagem em meio aquoso. Com base em medidas de viscosidade e de tensão superficial foi preparada uma tinta com as características dentro das gamas de valores recomendadas para a aplicação por impressão digital. Devido a dificuldades de acesso a equipamentos de impressão digital durante o trabalho, a aplicação da tinta nos substratos cerâmicos foi realizada por mergulho. Após secagem da camada depositada, as amostras foram submetidas a tratamento térmico com radiação laser utilizando diferentes parâmetros de processamento. O desempenho da decoração foi avaliado através de testes de resistência ao ataque químico e à abrasão e realizados em amostras decoradas com a tinta desenvolvida e com a tinta de base polimérica. Estes testes mostraram que ambas as tintas apresentavam uma elevada resistência ao ataque químico mas que a tinta desenvolvida apresentava uma resistência à abrasão muito superior.

keywords

Stoneware, decoration, ink, digital printing, laser radiation processing

abstract

The main goal of this work was the development of an ink for digital printing and subsequent heat treatment with laser radiation. It is intended to use this ink to mark the manufacturer's identification on the glazed surface (back stamp) of stoneware pieces, replacing a polymer-based ink applied by stamp process.

For this purpose, it was used a commercial mixture containing a black pigment. After the characterization of the initial materials, the mixture was milled in aqueous medium. Based on viscosity and surface tension measurements, it was prepared an ink with the characteristics within the recommended ranges for digital printing.

Due to difficulties in accessing digital printing equipment during the work, the application of the ink on ceramic substrates was performed by dip coating. After drying, the ink layer was heat treated using laser radiation with different processing parameters.

The performance of the treated ink was evaluated through chemical and abrasion resistance tests performed on samples decorated with the developed ink and the polymer-based ink. These tests showed that both inks had a high chemical resistance and that the developed ink showed a much higher abrasion resistance.

Índice

Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tabelas	vii
1. Introdução	1
1.1. O processo de fabrico de produtos em grés	2
1.2. Impressão digital	4
1.2.1. Método do jato contínuo de tinta.....	7
1.2.2. Método da gota por solicitação.....	8
1.2.3. Tintas utilizadas na impressão digital	8
1.2.3.1. Composição das tintas.....	8
1.2.3.2. Propriedades físicas das tintas	10
1.3. Processamento de materiais com radiação laser.....	14
1.4. A empresa Grestel	16
2. Realização Experimental	17
2.1. Caracterização dos materiais iniciais	17
2.2. Preparação da tinta	18
2.2.1. Moagem.....	19
2.2.2. Determinação da distribuição granulométrica.....	20
2.2.3. Concentração de sólidos e massa específica.....	20
2.2.4. Potencial Zeta.....	21
2.2.5. Viscosidade	21
2.2.6. Tensão superficial.....	22
2.3. Aplicação da tinta e tratamento térmico com radiação laser	23
2.3.1. Aplicação da tinta na superfície do substrato	23
2.4. Tratamento térmico com radiação laser	24
2.5. Testes de resistência à abrasão e ao ataque químico	25
3. Resultados e Discussão.....	27
3.1. Caracterização dos materiais iniciais	27
3.1.1. Mistura com pigmento	27
3.1.2. Substrato vidrado.....	31
3.2. Preparação da tinta	35
3.3. Aplicação e tratamento com radiação laser da tinta.....	48
3.4. Testes de resistência à abrasão e ao ataque químico	56

4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	60
4.1. Conclusões	60
4.2. Sugestões de trabalhos futuros.....	61
Referências bibliográficas	

Índice de Figuras

Figura 1 - Processo geral do fabrico de produtos cerâmicos por monocozedura.	3
Figura 2 - Ilustração dos princípios de funcionamento da: a) impressão digital por jato contínuo de tinta (CIJ); b) impressão digital com gota por solicitação (DOD) [1].	6
Figura 3 - Representação esquemática do processo da impressão digital por jato contínuo de tinta (CIJ) [10].	7
Figura 4 – Princípio de funcionamento da cabeça de impressão de um sistema de gota por solicitação (DOD) [1].	8
Figura 5 – Representação no espaço de coordenadas de cor, das cores obtidas com pigmentos e matrizes orgânicas (O) e com pigmentos para decoração de peças cerâmicas: \diamond – pigmentos convencionais, Δ – pigmentos para impressão digital [11].	9
Figura 6 – Condições fronteira de Re e We das tintas para impressão digital. Re, We e Oh representam, respetivamente, os números adimensionais de Reynolds, Weber e Ohnesorge [adaptado de 12].	14
Figura 7 – a) Moinho de bolas planetário Retsch PM 400 e b) cuba utilizada na moagem.	19
Figura 8 - Viscosímetro HAAKE Viscotester iQ.	21
Figura 9 – Equipamento OCA-20 utilizado nas medidas de tensão superficial. 22	
Figura 10 – Exemplo de imagem da gota utilizada nas medidas de tensão superficial.	23
Figura 11 – a) equipamento para mergulho; b) amostra após imersão e remoção na tinta.	24
Figura 12 – Sistema laser Redsail utilizado no trabalho.	24
Figura 13 – a) Equipamento Elcometer 1720 para testes de resistência à abrasão; b) pormenor do suporte com esponja abrasiva e peso.	25
Figura 14 - Banho termostático Julabo SW23.	26
Figura 15 – Difratoograma de raios X da mistura com pigmento.	27
Figura 16 - Imagem obtida por SEM das partículas da mistura com pigmento. 28	
Figura 17 – Espectro obtido por EDS de um conjunto de partículas da mistura com pigmento.	28

Figura 18 – Espectro obtido por EDS numa partícula individualizada da mistura com pigmento.....	29
Figura 19 – Imagem obtida por SEM (SE) e mapas da distribuição do Si, Na, K, Fe, Co e Cr obtidos por EDS na amostra da mistura com pigmento.....	29
Figura 20 - Distribuição granulométrica da mistura com pigmento.....	30
Figura 21 – Curva dilatométrica da mistura com pigmento.	31
Figura 22 – Imagem da uma peça utilizada como substrato.	31
Figura 23 - Difractograma de raios X do vidrado na superfície das peças.....	32
Figura 24 - Espectro de EDS do vidrado na superfície das peças.....	33
Figura 25 - Imagem obtida por SEM do vidrado para os testes de decoração.	33
Figura 26 - Imagem obtida por SEM (SE) e mapas da distribuição de Si e Zr obtidos por EDS na mesma área.	34
Figura 27 – Imagem obtida por SEM da espessura da camada de vidrado de uma peça.	34
Figura 28 – Curva dilatométrica do vidrado cozido a 1050 °C.	35
Figura 29 - Evolução do tamanho de partícula com o tempo de moagem.	36
Figura 30 - Distribuição granulométrica após 72 horas de moagem.	37
Figura 31 - Imagem obtida por SEM das partículas após 72 horas de moagem.	37
Figura 32 – Evolução do valor do potencial zeta com o pH. Suspensão após 72 horas de moagem.	39
Figura 33 – Evolução do aspeto da suspensão obtida após 72 horas de moagem a) imediatamente após agitação e b) após 3 semanas de repouso.	39
Figura 34 – Evolução da viscosidade da suspensão sem desfloculante com a velocidade de corte.	40
Figura 35 – Evolução da viscosidade da suspensão com a quantidade de desfloculante adicionado.....	41
Figura 36 - Evolução da viscosidade da suspensão com 0,6% de desfloculante com a velocidade de corte.....	42
Figura 37 - Distribuição granulométrica da suspensão com 0,6% de desfloculante.....	42
Figura 38 – Evolução com a concentração de tensoativo da tensão superficial da suspensão com 0,6% de desfloculante.	43

Figura 39 – Representação dos números de Reynolds (Re) e de Weber (We) da suspensão inicial (círculo) e da tinta desenvolvida (estrela) para bicos com 50 μm de diâmetro e velocidade de gota de 8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Na figura são também representados os valores exibidos por tintas comerciais desenvolvidas entre 2011 e 2013 (quadrados) e entre 2003 e 2008 (cruzes) [adaptado de 12].	46
Figura 40 - Representação dos números de Reynolds (Re) e de Weber (We) da suspensão inicial (círculo) e da tinta desenvolvida (estrela) para bicos com 20 μm de diâmetro e velocidade de gota de 8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ [adaptado de 12].....	48
Figura 41 – Imagem 3D obtida por perfilometria ótica de uma zona com (esquerda) e sem (direita) tinta depositada.....	49
Figura 42 – Perfil obtido por perfilometria ótica de uma zona com (esquerda) e sem (direita) tinta depositada.	49
Figura 43 - Imagens do filme de tinta depositado por mergulho com uma velocidade de remoção de 1,5 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. a) imagem obtida por MO da linha de separação entre uma zona sem tinta (superior) e com tinta (inferior) e b) imagem do filme obtida por SEM.	50
Figura 44 – Imagens (no plano do substrato) da tinta após tratamento com radiação laser com 10 W de potência. a) imagem geral obtida por MO, b) imagem da zona periférica obtida por SEM e c) imagem da zona central obtida por SEM. (cont.)	51
Figura 45 - Imagem (na secção obtida por fratura) da camada de tinta na zona central da região submetida a tratamento com radiação laser com 10 W de potência.....	52
Figura 46 - Imagens (no plano do substrato) da tinta após tratamento com radiação laser com 12 W de potência. a) imagem geral obtida por MO, b) imagem da zona periférica obtida por SEM e c) imagem da zona central obtida por SEM.	53
Figura 47 - Imagem (na secção obtida por fratura) da camada de tinta na zona central da região submetida a tratamento com radiação laser com 12 W de potência.....	54
Figura 48 - Imagens (no plano do substrato) da tinta após tratamento com radiação laser com 16 W de potência. a) e b) imagens obtidas por SEM de fissuras na zona central da região submetida a tratamento. (cont.)	54

Figura 49 - Imagem (na secção obtida por fratura) da camada de tinta na zona central da região submetida a tratamento com radiação laser com 16 W de potência.....	55
Figura 50 - Imagem obtida por SEM de uma zona de tinta (parte inferior) e de vidro (parte superior) tratados com radiação laser com 12 W de potência. .	56
Figura 51 – Imagens da zona decorada com a tinta polimérica a) antes do teste de resistência à abrasão, b) após 100 ciclos e c) após 200 ciclos.	57
Figura 52 – Imagens da zona decorada com a tinta desenvolvida no presente trabalho e tratada com radiação laser a) antes do teste de resistência à abrasão, b) após 200 ciclos e c) após 5000 ciclos.	57
Figura 53 - Imagens da zona decorada com a tinta polimérica a) antes do teste de resistência ao ataque químico e b) após 12 horas de teste.	58
Figura 54 - Imagens da zona decorada com a tinta desenvolvida no presente trabalho e tratada com radiação laser a) antes do teste de resistência ao ataque químico e b) após 12 horas de teste.	58

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades das tintas exigidas pelos fabricantes de impressoras tipo DOD para substratos cerâmicos [12].....	10
Tabela 2 - Parâmetros selecionados para os ensaios realizados de tratamento térmico da tinta desenvolvida com radiação laser.....	25
Tabela 3 – Valores recomendados e exibidos pela suspensão inicial e pela tinta desenvolvida dos principais parâmetros que influenciam o desempenho das tintas para impressão digital. a – diâmetro dos bicos de ejeção da tinta.....	44
Tabela 4 – Números de Reynolds (Re), de Weber (We) e de Ohnesorge (Oh) calculados para a suspensão inicial e para a tinta desenvolvida, considerando uma velocidade de gota de $v = 8 \text{ m.s}^{-1}$ e diâmetros de bico de ejeção de $a = 20 \mu\text{m}$ e $50 \mu\text{m}$	45

1. Introdução

A decoração é uma das etapas mais importantes da produção de peças cerâmicas, pois confere às peças o seu aspeto final e adiciona uma fração significativa ao seu valor comercial.

Nas últimas décadas, as técnicas de decoração da indústria cerâmica evoluíram consideravelmente devido à necessidade de desenvolver produtos diferenciados e que respeitem as crescentes exigências ao nível ambiental e económico [1]. No caso da loiça utilitária e decorativa, as técnicas mais comuns são a decoração com pincel, por pulverização, com carimbo e com decalque. Porém, nos últimos anos, tem-se assistido a um crescente interesse desta indústria pela decoração por impressão digital, cuja utilização tem sido praticamente limitada ao subsector do pavimento e revestimento.

A decoração por impressão digital é um processo em que a tinta é depositada de uma forma controlada e sem contacto direto com a peça na forma de pequenas gotículas que, no seu conjunto, definem o motivo pretendido. Apesar das dificuldades em adaptar a técnica à decoração de peças tridimensionais e as limitações ao nível da gama de cores disponível, a impressão digital apresenta um conjunto bastante grande de vantagens como, por exemplo, a elevada reprodutibilidade, definição do motivo, flexibilidade e rapidez de processo [2].

Outra tecnologia com crescente aplicação na indústria cerâmica é o processamento laser em que um feixe de radiação monocromática e coerente é utilizado como fonte de energia intensa, localizada e facilmente controlável na superfície do material. Através do ajuste das características do feixe e das condições de aplicação é possível realizar o tratamento localizado da superfície do material, sem a necessidade de usar máscaras. No caso da decoração, este processo pode ser utilizado para promover a cozedura local, evitando a necessidade de uma cozedura integral da peça.

Neste trabalho, realizado no âmbito de um projeto com a empresa Grestel, pretende-se desenvolver uma tinta para decoração por impressão digital e posterior tratamento térmico com radiação laser. Pretende-se utilizar esta tinta para marcar a identificação do produtor na superfície vidrada de peças cozidas em grés, substituindo a tinta polimérica aplicada atualmente com carimbo pela empresa.

1.1. O processo de fabrico de produtos em grés

Os produtos cerâmicos argilosos são geralmente classificados em porcelana, grés, faiança e barro vermelho, dependendo das suas características finais. O grés é caracterizado por um reduzido valor de absorção de água (inferior a 3 %), que o distingue do barro vermelho e da faiança, e opacidade, que o distingue da porcelana. É obtido a partir da mistura de caulino (15 – 45%), argila plástica (12 – 38%), feldspato (27 – 48%) e quartzo (5 – 18%) e apresenta uma elevada resistência mecânica e química, cor variável e uma temperatura de cozedura entre 1100 °C e 1250 °C [3–5].

De uma forma geral, o processo de produção de uma peça cerâmica envolve uma sequência de operações que tem por objetivo transformar matérias-primas em produtos. Este processo começa com a preparação, o tratamento e a mistura das matérias-primas. Segue-se a conformação, que pode ser efetuada por diversas técnicas, e a secagem. No caso da produção por monocozedura, a peça é submetida a vidragem e decoração antes da cozedura, onde adquire as características finais (figura 1) [6]. No caso da produção por bicozedura, ocorre uma primeira cozedura do substrato, seguida pela aplicação do vidrado e da decoração e um novo ciclo térmico a alta temperatura. A cozedura pode também ocorrer em três etapas: cozedura do substrato, cozedura do vidrado e cozedura da decoração, sendo esta a última designada por terceiro fogo e apresentando uma temperatura máxima inferior às anteriores.

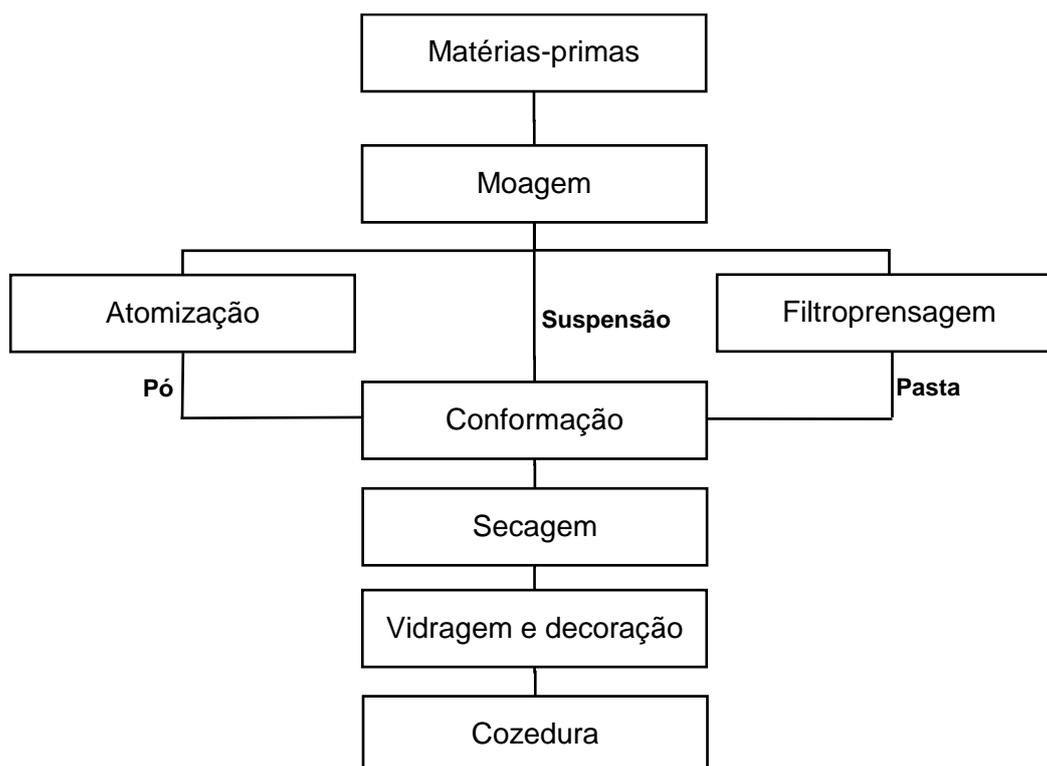


Figura 1 - Processo geral do fabrico de produtos cerâmicos por monocozedura.

As peças podem ser vidradas e decoradas numa linha contínua onde as aplicações de vidro e dos elementos decorativos se fazem manualmente ou automaticamente através de diferentes técnicas [5]. O vidro tem uma função essencialmente estética e de impermeabilização da superfície e, geralmente, é produzido a partir de fritas [2]. Estas, por sua vez, resultam da mistura de diferentes matérias-primas que são fundidas e bruscamente arrefecidas por contacto com água ou ar, formando fragmentos vítreos de dimensões relativamente reduzidas. O principal objetivo da utilização de fritas num vidro é o de promover a conversão dos componentes solúveis em água num vidro insolúvel através da fusão com outros componentes, assegurando maior homogeneidade composicional. Permitem também baixar a temperatura de maturação do vidro e utilizar ciclos de cozedura mais rápidos [2].

No caso da loiça, as técnicas mais utilizadas são a decoração com pincel, a filetagem, a decoração por pulverização, com carimbo, tampografia e com decalque.

Na decoração com pincel, as tintas são aplicadas manualmente sobre a pasta crua, cozida ou sobre o vidrado e, por isso, requer mão-de-obra especializada e apresenta uma reduzida produtividade e reprodutibilidade.

A filetagem é uma técnica que se baseia na aplicação de uma linha de tinta (filete) por um operador especializado ou de forma automática. Estas linhas aplicam-se geralmente no bordo das peças cerâmicas e a tinta utilizada é frequentemente constituída por elementos metálicos preciosos.

A decoração por pulverização é uma técnica de decoração em que uma camada de suspensão corada é pulverizada na superfície da peça. Este processo pode ser aplicado na pasta crua, na pasta cozida ou sobre o vidrado, sendo necessária a utilização de máscaras para a definição do motivo.

A aplicação da decoração com carimbo de borracha apresenta uma elevada produtividade mas é limitada à aplicação de motivos simples, sendo atualmente quase exclusivamente utilizada para imprimir a marca do produtor.

A decoração por decalque é a técnica mais utilizada para aplicar motivos complexos de uma forma reprodutível. Neste caso, são utilizados decalques produzidos por técnicas de impressão serigráfica em que é depositada uma camada de tinta com o motivo desejado sobre uma base polimérica. Após aplicação do decalque na superfície do vidrado cozido, a peça é submetida a uma nova cozedura para eliminar a base polimérica e garantir a adesão da camada de tinta ao vidrado. Apesar das vantagens já referidas, a aplicação de decalques requer muita mão-de-obra, é apenas aplicável em peças após cozedura do vidrado e obriga sempre a uma cozedura adicional de toda a peça para consolidação da decoração [7].

1.2. Impressão digital

As limitações dos processos tradicionais de decoração anteriormente referidos têm justificado, nos últimos anos, um crescente interesse da indústria cerâmica pela decoração por impressão digital. Nesta técnica, o motivo a imprimir é previamente processado por meios digitais e enviado para o equipamento de impressão que, à semelhança das impressoras jato de tinta convencionais, é constituído por um conjunto de cabeças de impressão que, de

uma forma controlada e sem contacto direto com a peça, deposita pequenas gotículas de tinta que definem o motivo pretendido. Este processo apresenta um conjunto significativo de vantagens relativamente às técnicas tradicionais, nomeadamente:

- permite a aplicação de motivos com boa definição, grande variedade de cores e complexidade;
- o motivo pode ser aplicado antes da cozedura do vidro, possibilitando que a cozedura da decoração e do vidro ocorra simultaneamente;
- o processo pode ser completamente automático, evitando-se o manuseamento das peças;
- diferentes padrões e/ou tamanhos podem ser aplicados em sequência ou em conjunto, sem necessidade de paragem do processo de decoração;
- reduzido tempo de configuração que permite uma diminuição significativa do tempo necessário para a mudança do motivo a imprimir, para a produção de protótipos ou para o desenvolvimento de novos produtos;
- permite uma fácil personalização da decoração através de pequenas alterações do projeto;
- o armazenamento dos projetos é digital, de acesso simples e com custo reduzido;
- permite uma utilização mais eficiente das tintas, que se traduz na diminuição do seu consumo e na redução de possíveis impactos ambientais [1,2,8].

Dos primeiros estudos dedicados à utilização da impressão digital para a decoração de produtos cerâmicos resultou o desenvolvimento de um sistema de jato de tinta contínuo usando bicos de impressão com tamanho compreendido entre 20 μm e 100 μm [9]. Embora a introdução desta nova tecnologia de decoração apresentasse vantagens significativas, a sua implementação ao nível industrial exigiu o desenvolvimento de tintas, cabeçotes e impressoras com características adequadas. Por este motivo, a tecnologia de impressão digital só começou a ter impacto significativo na indústria cerâmica após o ano 2000, altura em que foi apresentada pela empresa *Kerajet* a primeira impressora industrial na feira internacional *Cevisama*. Com o tempo, surgiram no mercado equipamentos

mais evoluídos propostos por esta e outras empresas [9]. Apesar do grande desenvolvimento entretanto registado, existem ainda muitos desafios tecnológicos a serem superados, nomeadamente ao nível dos equipamentos e das tintas utilizadas [9]. De facto, a impressão digital tem sido fundamentalmente utilizada pela indústria cerâmica de pavimento e revestimento devido à forma plana das peças produzidas, estando a maioria das empresas deste subsector atualmente equipada com pelo menos um sistema de impressão digital. No entanto, tem-se assistido a um crescente interesse e a uma rápida evolução desta tecnologia no sentido de tornar possível a sua utilização na decoração de peças cerâmicas não planas.

Na impressão digital, a projeção das gotas de tinta na superfície da peça é realizada por bicos com diâmetros micrométricos, localizados em cabeçotes de impressão ligados a reservatórios com as tintas. Por sua vez, os cabeçotes são fixados a barras de impressão e comandados por um computador que contém a imagem digital a ser impressa.

Existem dois métodos diferentes para gerar as gotas: o método do jato contínuo de tinta (*continuous ink-jet*, CIJ) e o método da gota por solicitação (*drop-on-demand*, DOD), representados na figura 2 [1].

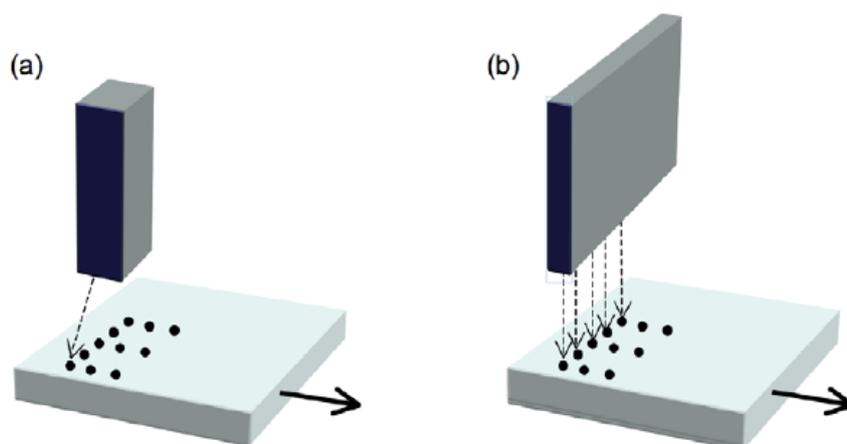


Figura 2 - Ilustração dos princípios de funcionamento da: a) impressão digital por jato contínuo de tinta (CIJ); b) impressão digital com gota por solicitação (DOD) [1].

1.2.1. Método do jato contínuo de tinta

No processo CIJ (figura 3) é emitido um jato contínuo de tinta a partir de um bico que se divide numa corrente de gotas esféricas de tinta. Esta divisão é causada por forças de tensão superficial e, por vezes, pela aplicação de uma vibração controlada sobre o fluxo que torna o jato de tinta instável.

Cada gota é carregada eletricamente por um elétrodo e direcionada por uma força eletrostática gerada por um defletor, de modo a definir o conjunto de pontos que constituem a decoração na superfície da peça cerâmica. As gotas que não são utilizadas são desviadas para um recipiente e recicladas. Geralmente, os sistemas simples CIJ usam bicos individuais, mas também existem alguns sistemas com múltiplos orifícios [1].

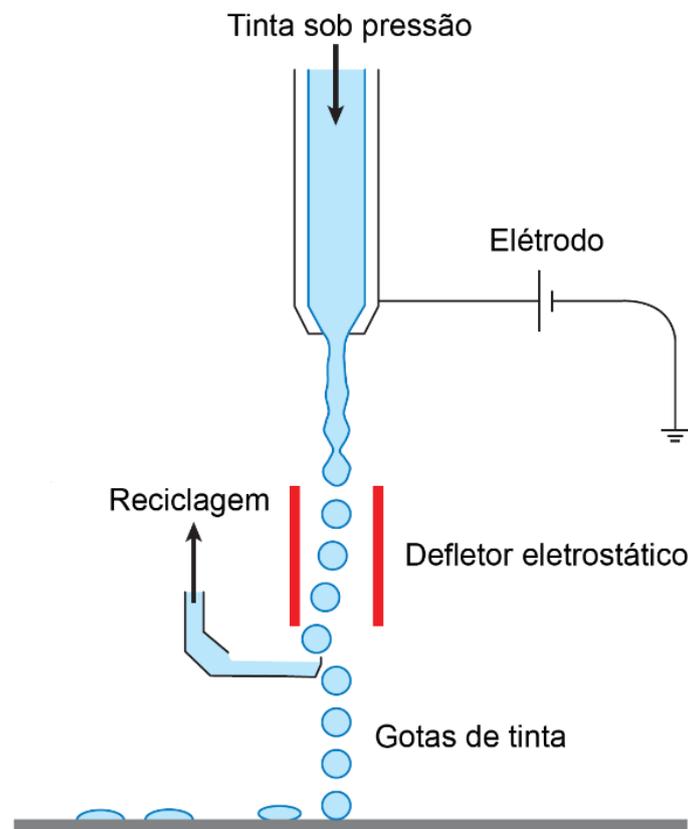


Figura 3 - Representação esquemática do processo da impressão digital por jato contínuo de tinta (CIJ) [10].

1.2.2. Método da gota por solicitação

No método de impressão digital com gota por solicitação a tinta é ejetada de um bico individual da cabeça de impressão pela ação de um pulso de pressão gerado por um atuador numa câmara contendo a tinta (figura 4) [1]. Essa gota passa em linha reta do bico para o substrato, para formar um depósito na superfície deste último.

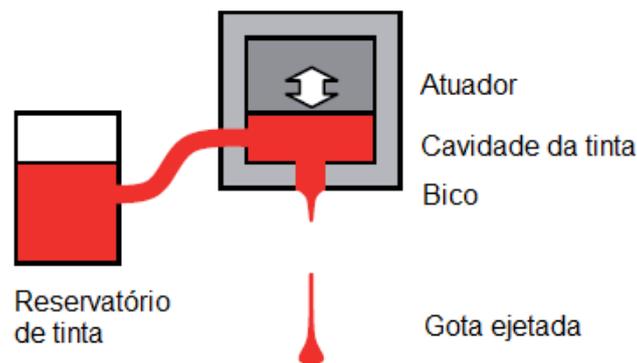


Figura 4 – Princípio de funcionamento da cabeça de impressão de um sistema de gota por solicitação (DOD) [1].

Embora existam vários tipos de atuadores, os mais utilizados nos sistemas industriais são os que se baseiam no efeito piezoelétrico. Neste caso, a aplicação de um campo elétrico origina a deformação do componente piezoelétrico que, por sua vez, provoca a alteração do volume interno da cavidade. Esta alteração origina uma variação de pressão que se transmite pela tinta contida no canal do cabeçote, originando a ejeção da gota de tinta através do bico e a reposição do nível de tinta na cavidade [1].

1.2.3. Tintas utilizadas na impressão digital

1.2.3.1. Composição das tintas

A introdução da decoração digital na indústria cerâmica mostrou que muitos dos pigmentos utilizados na decoração convencional não possuíam as

dissolvidas ou dispersas e serve como meio de transporte desde o reservatório de tinta até ao suporte. Pode ser utilizada água, óleo e outros meios como, por exemplo, álcoois, glicóis e ésteres. Os aditivos têm como função ajustar o comportamento reológico e a estabilidade das tintas. Também são utilizados aditivos para ajustar a tensão superficial, o pH, aumentar a adesão da tinta ao substrato, evitar a formação de espuma, etc. [1,8,9].

1.2.3.2. Propriedades físicas das tintas

As propriedades físicas das tintas para impressão digital devem satisfazer um conjunto de parâmetros que são já controlados na decoração pelos métodos convencionais (como a viscosidade, a massa específica e a tendência para a sedimentação) e outros que resultam de necessidades específicas do processo de impressão digital (como a tensão superficial, o tamanho e a forma da gota, a cinética de penetração no substrato, etc.) [11]. O controlo de cada um destes requisitos específicos permite evitar a ocorrência de fenómenos, como os apresentados na tabela seguinte, que condicionam a qualidade da decoração final.

Tabela 1 – Propriedades das tintas exigidas pelos fabricantes de impressoras tipo DOD para substratos cerâmicos [12].

Fenómeno	Propriedade da tinta	Valores recomendados
Entupimento dos bicos	Tamanho de partícula	< 1 μm
Sedimentação	Potencial zeta	> ± 20 mV
Corrosão dos bicos	pH	5 < pH < 10
Tamanho e forma das gotas de tinta	Viscosidade	4 – 30 mPa.s
Penetração da tinta no substrato		
Gotejamento da tinta	Tensão superficial	20 – 45 mN.m ⁻¹
Espalhamento da tinta sobre os bicos		
Espalhamento da tinta no substrato		
Direcionamento da gota	Massa específica	1,1 a 1,5 g.cm ⁻³

O tamanho das partículas sólidas da tinta é um parâmetro muito importante uma vez que se não for suficientemente pequeno pode levar à obstrução dos bicos e à sedimentação. Para evitar este problema considera-se que o tamanho de partícula adequado deverá ser 20 a 100 vezes menor que o diâmetro dos bicos [13]. Tendo em conta os cabeçotes utilizados atualmente, isto significa que o tamanho de partícula de sólidos na maioria das tintas para impressão digital deverá ser inferior a 1 μm [11,12], o que pode ser conseguido por uma etapa de redução granulométrica (abordagem *top-down*) ou através da utilização de processos de síntese a partir de compostos à escala molecular (abordagem *bottom-up*).

Mesmo quando a tinta é constituída por partículas com o tamanho indicado, pode ocorrer a sedimentação e a obstrução dos bicos da impressora devido à formação de aglomerados resultantes de forças de atração entre as partículas. Esta tendência para a aglomeração é tanto menor quanto maior a repulsão eletrostática mútua associada à carga da superfície das partículas. A intensidade desta repulsão pode ser caracterizada pelo potencial zeta. Valores elevados de potencial zeta são exibidos por suspensões em que as partículas apresentam uma elevada repulsão mútua e, por isso, com reduzida tendência para formar aglomerados. Para as tintas para impressão digital, é recomendado que o módulo do valor do potencial zeta seja superior a 20 mV [12].

Embora o pH da tinta possa ser ajustado de forma a aumentar a repulsão eletrostática entre as partículas, a tinta não deverá ser excessivamente ácida ou básica de forma a evitar a corrosão dos bicos ou de outras peças do equipamento de impressão em contacto com a tinta.

Outra propriedade importante é a viscosidade. Esta pode definir-se como a resistência do fluido ao escoamento e o seu valor depende da temperatura. No caso de suspensões, este parâmetro depende da viscosidade do meio suspensor, da concentração de material sólido e das interações entre as partículas. A diminuição da viscosidade por redução das forças de atração entre as partículas pode ser conseguida através da adição de desfloculante.

A viscosidade da tinta à temperatura de ejeção deve situar-se entre 4 e 30 mPa.s [12] de modo que possa fluir com facilidade através dos cabeçotes e bicos de impressão. O comportamento das tintas pode ser newtoniano (apresentar uma viscosidade independente da velocidade de corte) ou ligeiramente pseudoplástico (apresentar uma variação pequena da viscosidade com a velocidade de corte), uma vez que esta última característica pode aumentar a estabilidade da tinta em relação à sedimentação.

Para evitar que a variação de temperatura afete a viscosidade da tinta, os equipamentos de impressão devem possuir um sistema para manter a temperatura dos cabeçotes constante [9].

A tensão superficial de um líquido é o resultado de forças de coesão entre as suas moléculas. Esta propriedade determina a dinâmica dos processos de formação de gota e o seu espalhamento quando entra em contacto com o substrato [9]. A tensão superficial das tintas para impressão digital pode ser ajustada através da utilização de aditivos, devendo apresentar valores entre 20 e 45 mN.m⁻¹ [11,12]. Estes aditivos, também conhecidos por tensoativos ou surfactantes, são compostos interfacialmente ativos constituídos por grupos polares na extremidade de cadeias não polares. A parte polar da molécula pode interagir com solventes polares (parte hidrofílica) e a parte não polar pode formar fortes interações com os solventes não polares (parte hidrofóbica).

Estas substâncias adsorvem preferencialmente em interfaces nas quais, de acordo com a sua estrutura, encontram as condições energeticamente mais favoráveis. Assim, estes compostos podem mediar entre duas fases, através do estabelecimento de interações com ambas, diminuindo a tensão interfacial. No caso da interface líquido-gás, a criação de uma monomolécula orientada de tensoativo origina uma diminuição da tensão superficial com a quantidade do aditivo até atingir uma concentração de saturação na interface, a partir da qual o valor estabiliza e ocorre a formação de micelas [14].

A massa específica da tinta é outra propriedade que influencia a dinâmica dos processos de formação de gota, queda e interação com o substrato, estando o seu valor dependente do teor em sólidos da suspensão. Este último parâmetro afeta a viscosidade da tinta e a quantidade de material cromóforo depositado em

cada gota e, conseqüentemente, a saturação da cor obtida. Os valores típicos para a massa específica e concentração de sólidos das tintas para impressão digital oscila entre 1,1 e 1,5 g.cm⁻³ e 30% a 40%, respetivamente [11,12].

O efeito combinado da viscosidade, tensão superficial e densidade das tintas na dinâmica do processo de formação, impacto e espalhamento da gota na superfície do substrato é frequentemente descrito por parâmetros adimensionais como o número de Reynolds (Re), o número de Weber (We) e o número de Ohnesorge (Oh), dados por [12,13]:

$$Re = \frac{\rho v a}{\mu} \quad (1)$$

$$We = \frac{\rho v^2 a}{\gamma} \quad (2)$$

$$Oh = \frac{We^{1/2}}{Re} \quad (3)$$

onde γ é a tensão superficial, μ é a viscosidade, ρ é a massa específica da tinta, v é a velocidade característica do fluido e a é a dimensão característica, que corresponde ao diâmetro do bico.

Com base nestas relações foi desenvolvido um modelo [12] que considera que a gota de tinta é formada quando a energia cinética for suficiente para superar a tensão superficial. Para que isso aconteça, o número de Weber deve ser superior a 4 ($We > 4$). No entanto, se esta energia for muito elevada ($We^{0,50} Re^{0,25} > 50$) a gota tende a originar respingos quando contacta com o substrato. Por outro lado, as gotas com a forma e o tamanho desejados são formadas quando é assegurado o equilíbrio entre a viscosidade e a tensão superficial, ou seja, quando o número de Ohnesorge estiver entre 0,1 e 1. Para $Oh > 1$ as tintas são demasiado viscosas para serem utilizadas pelos equipamentos de impressão digital atuais. Quando $Oh < 0,1$, são formadas gotas satélites com caudas longas que afetam a qualidade da imagem [12]. Na figura 6 são apresentadas estas condições fronteira num diagrama Re – We em que a

área sombreada corresponde a características de tintas com a aptidão necessária para a aplicação por impressão digital.

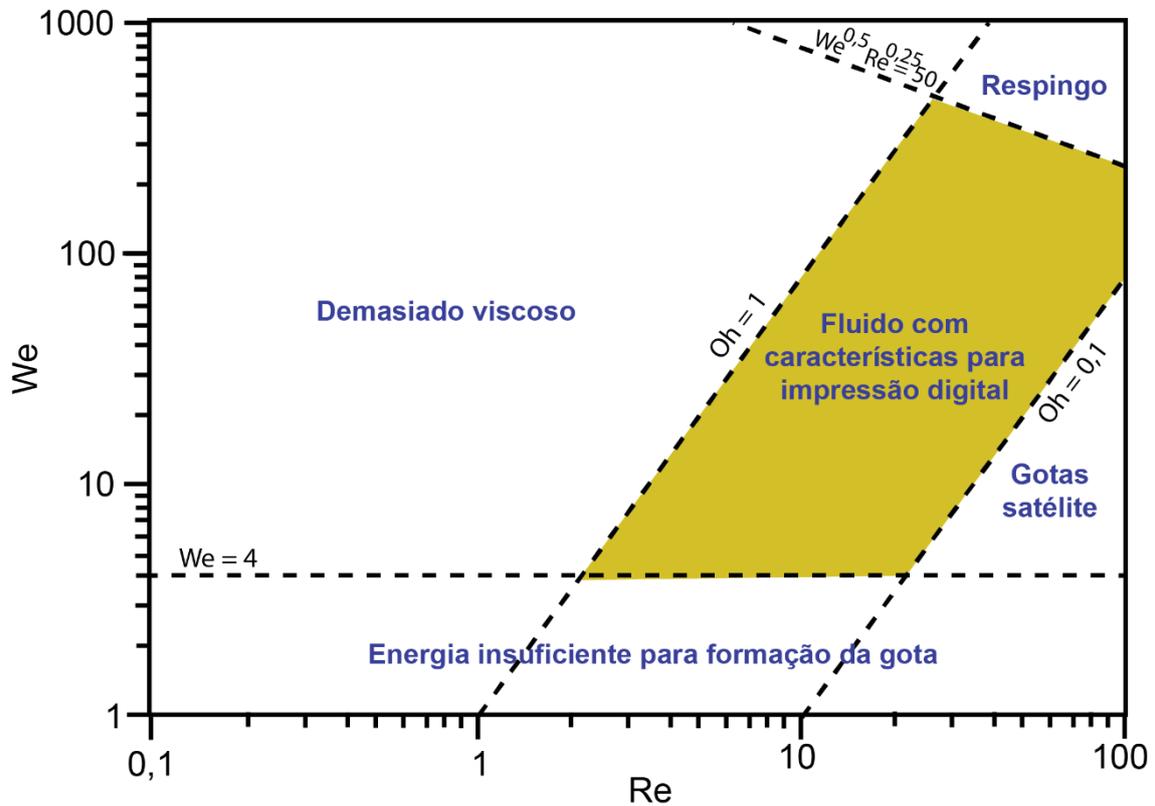


Figura 6 –Condições fronteira de Re e We das tintas para impressão digital. Re , We e Oh representam, respetivamente, os números adimensionais de Reynolds, Weber e Ohnesorge [adaptado de 12].

1.3. Processamento de materiais com radiação laser

A utilização à escala industrial do processamento de materiais com radiação laser é cada vez mais comum. Na base desta crescente importância está o facto do feixe laser poder ser usado como fonte de energia intensa, facilmente controlada e muito localizada, permitindo o tratamento local ou, por ação de um varrimento controlado com o feixe, o tratamento numa área selecionada, sem a necessidade de usar máscaras. A capacidade de incidência muito localizada permite fazer uma intervenção circunscrita a uma região de dimensões reduzidas, com danos mínimos para o restante material, uma vez que o perfil térmico induzido pelo laser decai exponencialmente com a distância à

zona de incidência [15]. Além disso, é um método sem contacto e a utilização de um sistema de espelhos permite o processamento de zonas da peça que não são diretamente visíveis [16].

Na maioria das aplicações, a tecnologia laser permite velocidades de tratamento muito elevadas, automação dos processos e redução dos custos. Além disso, a interação da radiação laser com a matéria pode conduzir a mudanças nas propriedades do material dificilmente alcançáveis por outros meios. Dependendo das condições de irradiação (em particular a potência, o regime contínuo ou pulsado, comprimento de onda, frequência e energia de pulso, densidade de energia, etc.) e das características do material (superficiais, óticas, térmicas, etc.), a interação feixe laser-material pode originar o aquecimento, fusão ou ablação local da amostra [15,17–19].

No caso da indústria cerâmica, os lasers têm encontrado aplicação principalmente nos processos de sinterização seletiva e de marcação, em que o feixe é utilizado como uma fonte de aquecimento local ou de ablação de material da superfície das peças. Um exemplo é na área da odontologia em que a produção de restaurações cerâmicas com elevada precisão dimensional e acabamento superficial são desafios importantes que têm sido ultrapassados através do processamento com feixe laser [20,21].

Também na decoração de peças cerâmicas a tecnologia laser encontra uma aplicação crescente [15,22–24]. Os métodos tradicionais de decoração utilizados na indústria cerâmica usam pigmentos que são depositados na superfície da peça. Para garantir a adesão permanente da decoração à superfície em que foi aplicada, é efetuada posteriormente uma cozedura a temperatura elevada de toda a peça. Uma alternativa a esta cozedura integral da peça é o tratamento térmico local da decoração com radiação laser. Este método alternativo representa uma economia significativa de energia e de tempo e, proporcionando um elevado controlo da área irradiada, permite a obtenção de motivos finais com elevada definição [15,18,22,24]. Na prática, este processo de cozedura local da decoração com radiação laser tem sido realizado através da deposição por pulverização de uma camada de material cromóforo (ou seu

precursor) na superfície da peça e posterior tratamento com feixe laser. Embora este método esteja já a ser aplicado na indústria cerâmica, essencialmente para cozer a marca com a identificação do produtor, as tintas utilizadas são muito limitadas ao nível da gama de cores e requerem vidrados com características específicas. Além disso, o processo requer uma etapa final de remoção da camada do material cromóforo em excesso, que não foi fixado ao suporte durante o tratamento com a radiação laser.

1.4. A empresa Grestel

A Grestel é uma empresa portuguesa que se dedica à produção por monocozedura de artigos de loiça em grés [25].

Esta empresa foi fundada em 1998 e está sediada na zona industrial de Vagos. Conta com cerca de 700 trabalhadores e produz cerca de 720.000 peças por mês, sendo que cerca de 98% da sua produção destina-se aos mercados externos, especialmente ao mercado norte-americano (67%) e europeu (22%) [26].

Os processos de conformação utilizados são o enchimento, a contramoldagem e a prensagem de pasta plástica. As peças são decoradas utilizando a pintura manual, a filetagem, a pulverização, a aplicação de decalques ou decoração com carimbo [27]. Esta última técnica é atualmente usada para marcar a identificação do produtor nas peças. Para o efeito, é utilizada uma tinta comercial de base polimérica, cuja fixação à peça cozida é conseguida por evaporação dos solventes à temperatura ambiente.

Além destes processos, a empresa está a instalar uma linha de decoração de loiça por impressão digital e pretende utilizar a combinação desta tecnologia com o tratamento térmico com radiação laser para marcar a identificação do produtor nas suas peças, em vez do processo atual.

2. Realização Experimental

Como foi referido anteriormente, este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de uma tinta para decoração por impressão digital e posterior tratamento térmico com radiação laser. Pretende-se utilizar esta tinta para marcar a identificação do produtor na superfície vidrada de peças cozidas em grés, em vez da tinta polimérica aplicada atualmente com carimbo.

Para o efeito, foi utilizada uma mistura comercial para decoração com cozedura de terceiro fogo contendo pigmento com cor preta. Após uma etapa de caracterização dos materiais iniciais, a mistura fornecida na forma de pó foi submetida a redução granulométrica por moagem em meio aquoso.

Com base nos valores de viscosidade e de tensão superficial da suspensão obtida com diferentes quantidades de desfloculante e de tensoativo, foi preparada uma tinta com as características dentro das gamas de valores recomendadas para a aplicação por impressão digital.

Devido a dificuldades de acesso a equipamentos de impressão digital durante o projeto, a aplicação da tinta nos substratos foi realizada por mergulho. Após secagem da camada depositada, as amostras foram submetidas a tratamento térmico com radiação laser utilizando diferentes parâmetros de processamento.

O desempenho da decoração foi avaliado através de testes de resistência à abrasão e ao ataque químico realizados em amostras decoradas com a tinta desenvolvida e com a tinta de base polimérica.

2.1. Caracterização dos materiais iniciais

Para caracterizar os materiais iniciais, nomeadamente a mistura com pigmento e a superfície vidrada das peças a decorar, foi utilizada a difração de raios X (DRX), a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e a análise térmica dilatométrica.

As análises de DRX foram realizadas utilizando um difratómetro PANalytical X'Pert PRO operando com a radiação $K\alpha$ emitida por uma ampola de Cu ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). O varrimento angular ocorreu com incrementos de $0,026^\circ$ durante 100 s.

Nas observações microestruturais por SEM e nas análises químicas por EDS foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento Hitachi SU-70 equipado com um espectrómetro de dispersão de energias da marca Bruker e a operar com um potencial de aceleração de 15 kV.

A mistura com pigmento foi preparada por deposição direta em fita adesiva à base de carbono. Na análise do substrato foram utilizadas amostras de peças vidradas de loiça em grés produzidas pela Grestel, previamente fixadas a um porta-amostras com cola de carbono. Todas as amostras foram previamente revestidas com um filme de carbono para evitar a acumulação de carga elétrica.

O comportamento dilatométrico durante o aquecimento foi caracterizado através da medição da variação das dimensões da amostra com a temperatura utilizando um dilatómetro horizontal, modelo Bahr – Dilatometer Dil801L e uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Em todas as análises utilizaram-se amostras cilíndricas com aproximadamente 10 mm de diâmetro e 10 mm de altura obtidas por prensagem do material em pó. No caso do vidrado, a amostra prensada foi cozida a 1050°C antes do ensaio.

2.2. Preparação da tinta

A preparação da tinta envolveu a moagem da mistura com pigmento, determinação da distribuição de tamanhos das partícula e medidas da concentração de sólidos, da massa específica, do potencial zeta, da viscosidade e da tensão superficial da suspensão. Foi também utilizado SEM e EDS para caracterizar os pós obtidos por secagem da suspensão. As condições de análise e a preparação de amostras para estes últimos testes foram as indicadas no ponto anterior.

2.2.1. Moagem

A moagem foi realizada com um moinho de bolas planetário Retsch PM 400 (figura 7.a). Foram utilizadas duas cubas em aço com capacidade de 250 ml cada (figura 7.b) e bolas em metal duro que ocuparam cerca de 2/3 deste volume. De seguida colocou-se a mistura com pigmento e adicionou-se água destilada até formar uma pasta a cobrir as bolas. O ensaio foi realizado durante 72 horas a 200 rpm. É de referir que este tempo foi definido com base num estudo anterior dedicado ao desenvolvimento de tintas para impressão digital [28].



Figura 7 – a) Moinho de bolas planetário Retsch PM 400 e b) cuba utilizada na moagem.

2.2.2. Determinação da distribuição granulométrica

Para determinar o tamanho de partícula recorreu-se à técnica de dispersão laser recorrendo a um equipamento Coulter LS230. Nestes ensaios, foi utilizada uma suspensão pouco concentrada do material, após dispersão com um processador ultrassónico Sonics Vibra-Cell VCX 130 a operar a 70% da sua amplitude máxima durante 2 minutos.

2.2.3. Concentração de sólidos e massa específica

Para determinar a concentração de sólidos pesou-se uma amostra da tinta antes e após secagem em estufa a 100 °C durante 15 minutos e utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Percentagem de sólidos} = \frac{\text{Massa da amostra seca}}{\text{Massa total da amostra}} \times 100 \quad (4)$$

A massa específica da tinta foi determinada utilizando um picnómetro com capacidade de 25 ml. Pesou-se o picnómetro vazio e cheio com a tinta e determinou-se a massa específica utilizando a seguinte equação:

$$\rho = \frac{M_1 - M_0}{V_T} \quad (5)$$

onde, ρ é a massa específica, M_0 é a massa do picnómetro vazio, M_1 é a massa do picnómetro com tinta e V_T é o volume nominal do picnómetro.

2.2.4. Potencial Zeta

O potencial zeta foi medido com um equipamento Malvern modelo Zetasizer Nano ZS, que utiliza o princípio ELS (Electrophoretic Light Scattering). As medidas foram realizadas para o pH inicial da suspensão e após a adição de quantidades crescentes de uma solução 0,1 M de HCl até ser ultrapassado o ponto isoelétrico (condição de potencial zeta nulo).

2.2.5. Viscosidade

A viscosidade foi medida utilizando um viscosímetro HAAKE Viscotester iQ equipado com um sistema de aquisição automática de dados (figura 8). As medidas foram efetuadas à temperatura ambiente com uma geometria constituída por um copo e cilindro coaxial (com referência CC25 DIN/TI) e com uma velocidade de corte crescente até 1000 s^{-1} , fazendo variar a velocidade de rotação do cilindro.

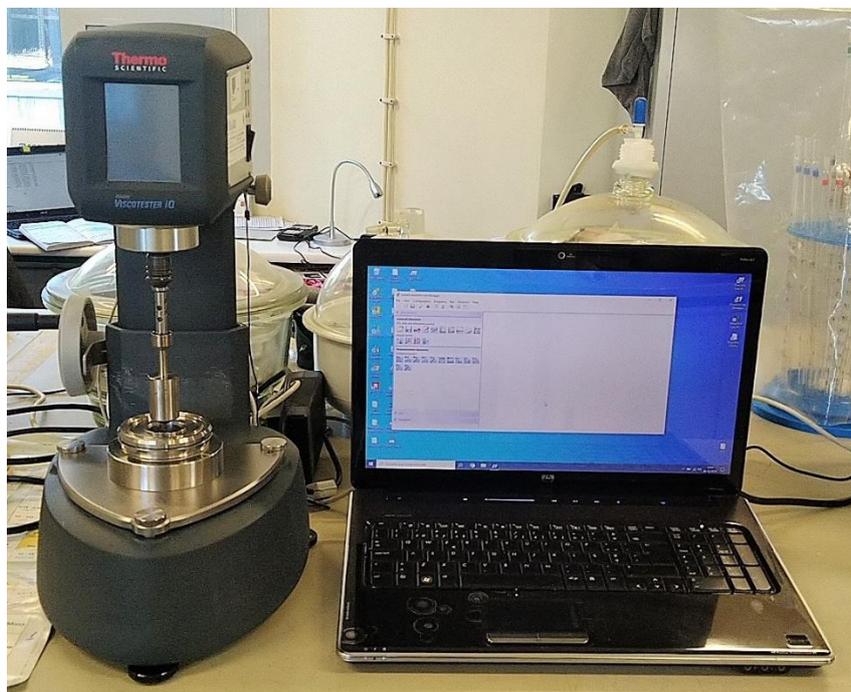


Figura 8 - Viscosímetro HAAKE Viscotester iQ.

2.2.6. Tensão superficial

A tensão superficial foi medida pelo método da gota pendente utilizando um equipamento OCA-20 (figura 9). A medida envolveu a recolha de imagens do perfil de gotas da suspensão formadas na ponta de uma seringa e posterior tratamento e cálculo por um programa de tratamento de imagem.

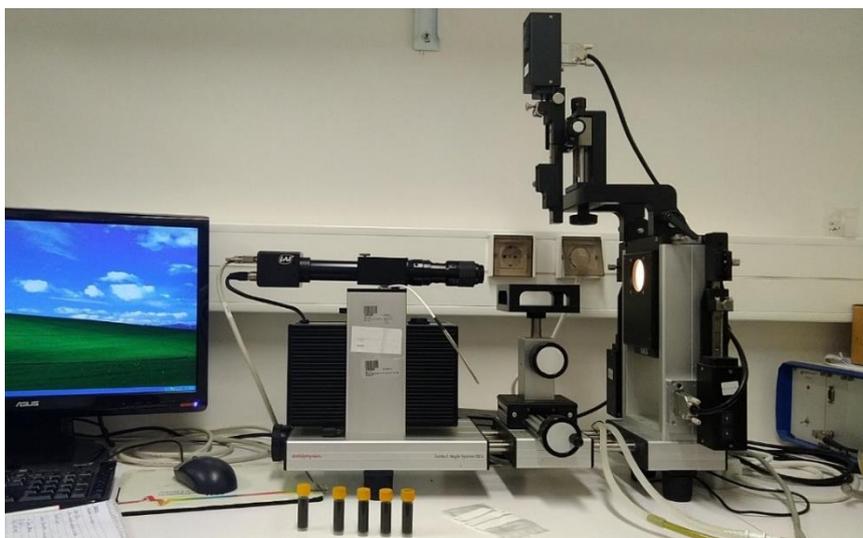


Figura 9 – Equipamento OCA-20 utilizado nas medidas de tensão superficial.

A seringa utilizada (modelo 1710 TLLX) possuía uma capacidade de 100 μl e uma agulha revestida com Teflon e com 1,65 mm de diâmetro. Para a visualização do perfil da gota e determinação da sua forma, recorreu-se ao software SCA20 e ao método de Young-Laplace, utilizando o valor de densidade da suspensão previamente medida.

Foram efetuadas cinco medições em cada amostra à temperatura ambiente e o volume de cada gota foi cerca de 14 μl (figura 10). Para cada uma destas medidas, foram utilizadas as imagens recolhidas imediatamente após a formação e estabilização da gota, de forma a minimizar a influência da evaporação da tinta durante a medição.



Figura 10 – Exemplo de imagem da gota utilizada nas medidas de tensão superficial.

2.3. Aplicação da tinta e tratamento térmico com radiação laser

2.3.1. Aplicação da tinta na superfície do substrato

Para depositar a tinta na superfície dos substratos foi usada a técnica de mergulho utilizando-se o equipamento da figura 11.a que permitiu a imersão e remoção das amostras de substrato na tinta a uma velocidade controlada (figura 11.b).

As amostras foram obtidas por fratura de peças vidradas de loiça produzida pela Grestel e imersas verticalmente na tinta a uma velocidade de 3 mm.s^{-1} durante 30 segundos, sendo depois retiradas a uma velocidade constante de $1,5 \text{ mm.s}^{-1}$. A tinta foi seca à temperatura ambiente e submetida a medição da sua espessura por perfilometria ótica com um equipamento Sensofar Metrology. Nestes ensaios foram medidas as coordenadas espaciais de pontos da superfície da amostra numa área contendo a linha de separação entre zonas com e sem a camada de tinta. As imagens obtidas foram recolhidas com uma ampliação de 20x e com uma resolução de 1360x1024 pontos. A espessura do filme de tinta foi determinada através do cálculo da diferença entre coordenadas verticais nas zonas com e sem filme.

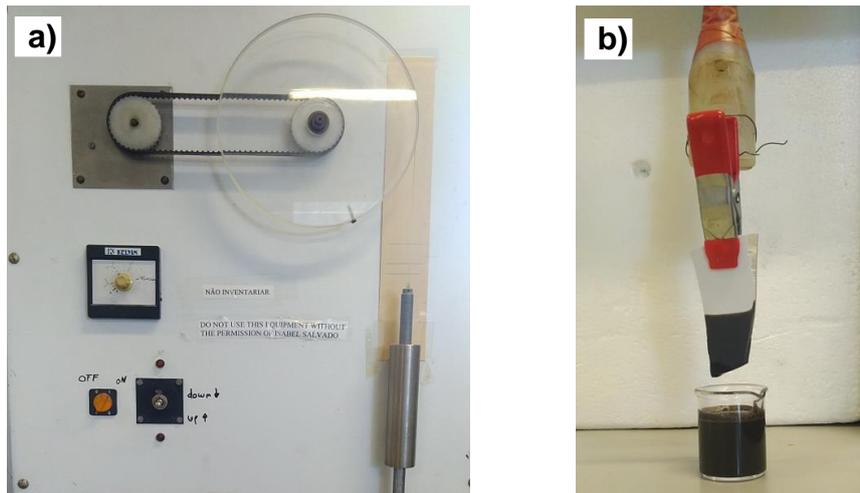


Figura 11 – a) equipamento para mergulho; b) amostra após imersão e remoção na tinta.

2.4. Tratamento térmico com radiação laser

No tratamento térmico com radiação laser foi utilizado um sistema da marca Redsail equipado com uma lente de distância focal de 2 cm e uma fonte laser contínua de CO₂ que emitia radiação com comprimento de onda de 10600 nm e com uma potência máxima de 50 W (figura 12). Fazia ainda parte do equipamento um sistema de posicionamento do feixe que permitia varrer áreas até 500x1000 mm². Nos ensaios realizados, foram selecionadas áreas de varrimento do feixe de 5x5 mm².



Figura 12 – Sistema laser Redsail utilizado no trabalho.

Após alguns testes preliminares, foram selecionados os parâmetros indicados na tabela seguinte para os ensaios realizados com a tinta desenvolvida no trabalho.

Tabela 2 - Parâmetros selecionados para os ensaios realizados de tratamento térmico da tinta desenvolvida com radiação laser.

Potência (W)	Distância até à superfície da amostra (mm)	Velocidade de varrimento (mm.s ⁻¹)
10	38	22
12		
16		

2.5. Testes de resistência à abrasão e ao ataque químico

Nos testes de resistência à abrasão foi utilizado um equipamento Elcometer 1720 (figura 13.a). Estes ensaios foram realizados segundo a norma ISO 11998:2006 [29], utilizando uma esponja abrasiva, uma carga de 318 g (figura 13.b) e um fluxo contínuo de água sobre a amostra. A avaliação da resistência à abrasão das amostras foi realizada por comparação do aspeto e continuidade da decoração antes e após um determinado número de ciclos.

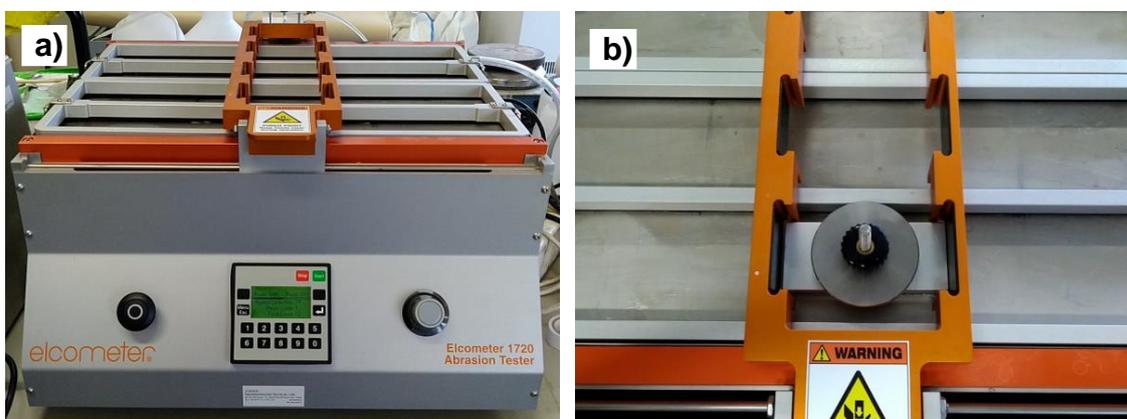


Figura 13 – a) Equipamento Elcometer 1720 para testes de resistência à abrasão; b) pormenor do suporte com esponja abrasiva e peso.

Para avaliar a resistência ao ataque químico foi realizado um ensaio alcalino com calgonite, segundo a norma interna da Grestel. Neste ensaio, as amostras decoradas foram imersas numa solução de 1% de calgonite a uma temperatura constante de 95 °C, recorrendo a um banho termostático Julabo SW23 com agitação contínua (figura 14). A avaliação da resistência ao ataque químico foi efetuada por comparação do aspeto da decoração antes e após o ensaio.



Figura 14 - Banho termostático Julabo SW23.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos materiais iniciais

3.1.1. Mistura com pigmento

Na figura 15 é apresentado o difratograma de raios X da mistura comercial contendo pigmento utilizada no presente trabalho. Com este ensaio foi possível identificar a presença de duas fases cristalinas: um óxido contendo ferro, cobalto e crómio e hematite (Fe_2O_3). A primeira fase apresenta uma estrutura do tipo espinela e a sua composição é semelhante à da espinela $(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$, que é geralmente utilizada como pigmento para conferir cor preta à decoração de peças cerâmicas [2]. No presente caso, esta fase contém também crómio para além dos iões cromóforos ferro e cobalto. A hematite poderá ser um subproduto do processo de obtenção do pigmento.

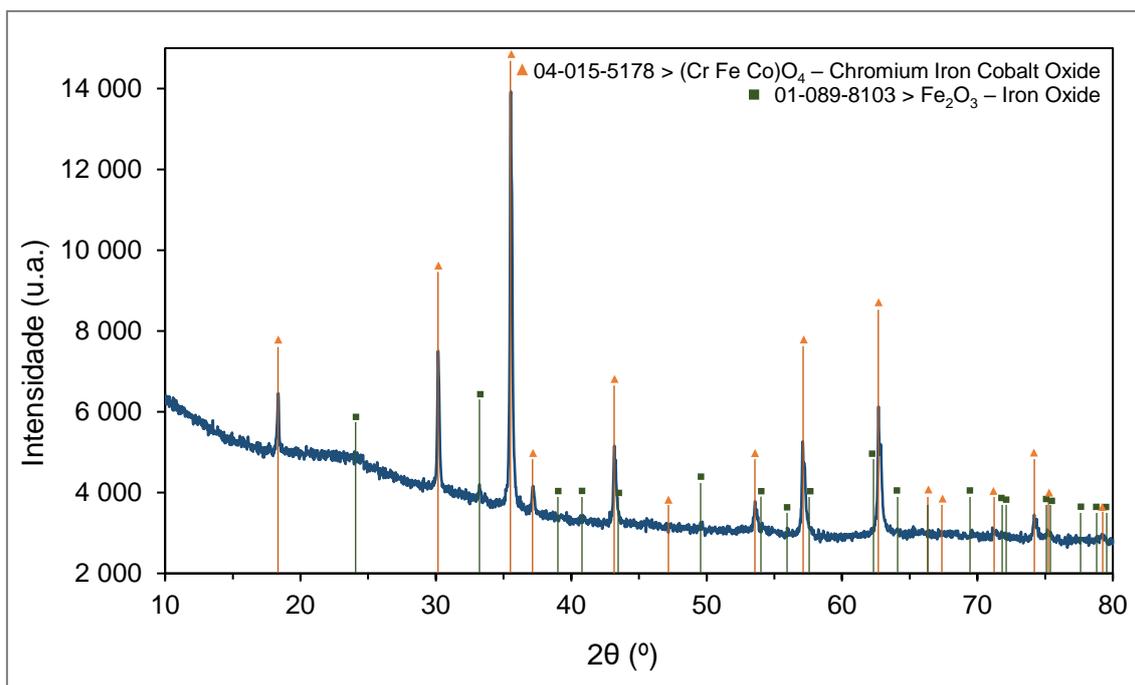


Figura 15 – Difratograma de raios X da mistura com pigmento.

Em termos microestruturais, a imagem obtida por SEM (figura 16) mostra que o material apresenta partículas com formas bastante irregulares e uma grande dispersão de tamanhos, algumas apresentando dimensões superiores a 20 μm .

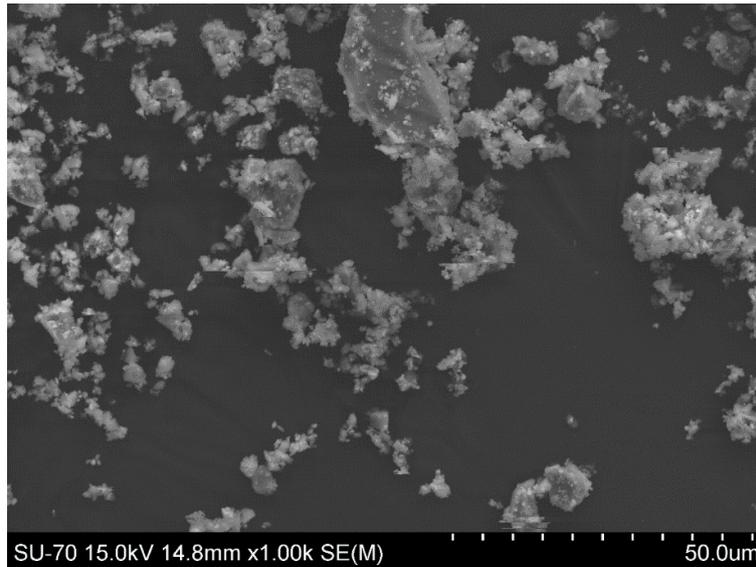


Figura 16 - Imagem obtida por SEM das partículas da mistura com pigmento.

A análise química por EDS de um conjunto relativamente grande de partículas (figura 17) confirma a presença dos elementos químicos constituintes das fases detetadas por DRX: ferro, crómio, cobalto e oxigénio. No entanto, na análise foi também detetada a presença de silício, alumínio, cálcio, sódio e zircónio, o que sugere que o material inicial é uma mistura do pigmento à base de $(\text{Fe,Co,Cr})_3\text{O}_4$ e uma frita rica naqueles elementos, cuja presença não foi detetada por DRX por apresentar uma estrutura amorfa. De referir que também foi detetado carbono cuja presença é consistente com a utilização da película adesiva para suportar as partículas e do filme depositado na superfície para evitar a acumulação de carga eléctrica no material, ambos ricos neste elemento.

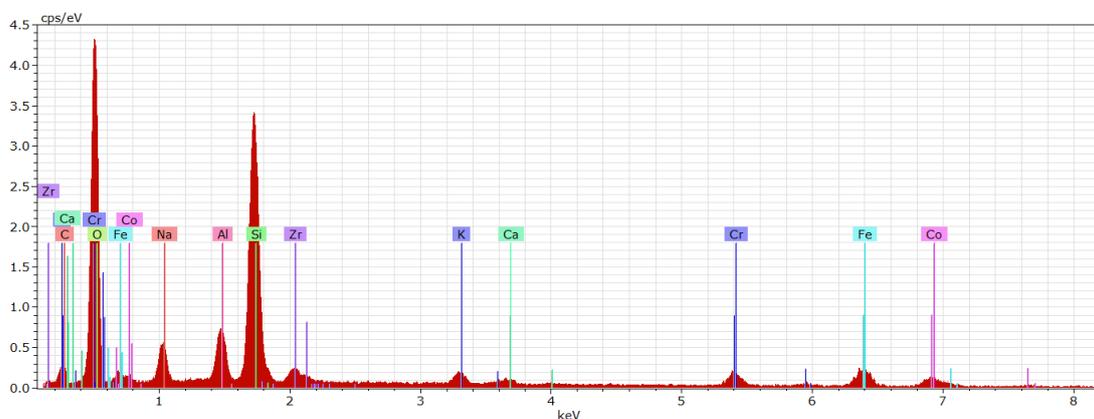


Figura 17 – Espectro obtido por EDS de um conjunto de partículas da mistura com pigmento.

A presença da frita é ainda evidenciada por análises adicionais de EDS realizadas em várias partículas individuais (figura 18) e pelo mapeamento da distribuição de elementos (figura 19) que confirmam a presença de uma fase rica em Si, Al, Ca, Na, Zr e O.

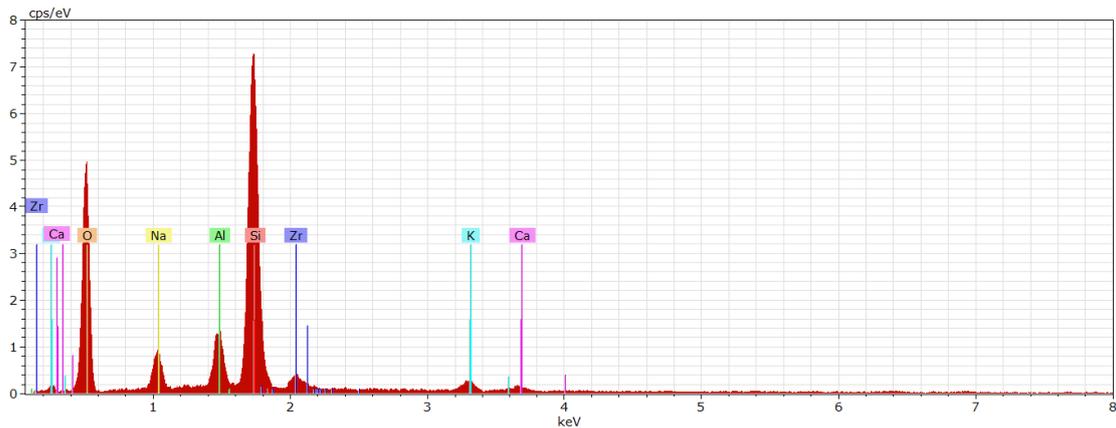


Figura 18 – Espectro obtido por EDS numa partícula individualizada da mistura com pigmento.

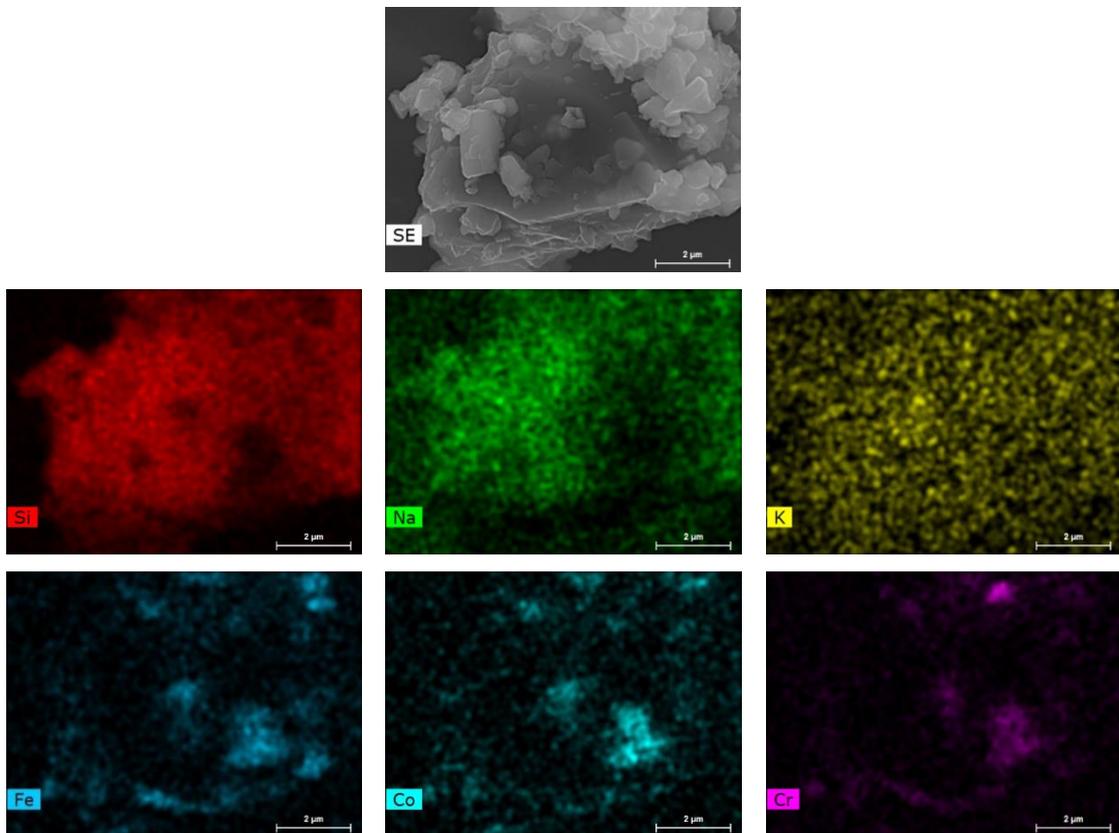


Figura 19 – Imagem obtida por SEM (SE) e mapas da distribuição do Si, Na, K, Fe, Co e Cr obtidos por EDS na amostra da mistura com pigmento.

A distribuição de tamanhos determinada por dispersão laser (figura 20) confirma as observações realizadas por SEM, mostrando que as partículas do material inicial possuem um tamanho muito variado que pode atingir cerca de 25 μm .

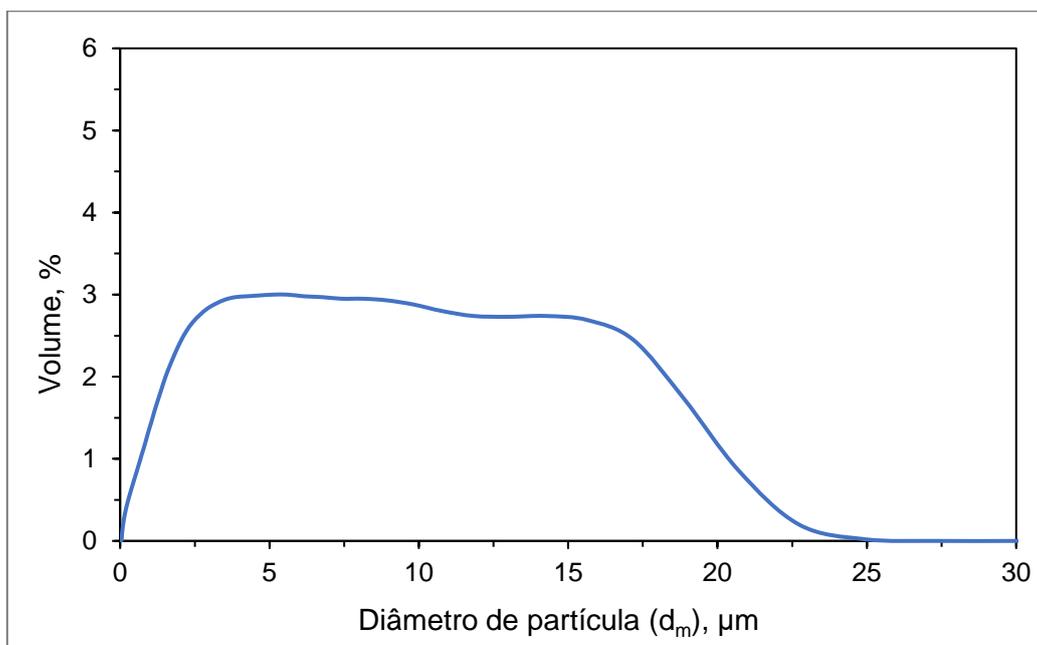


Figura 20 - Distribuição granulométrica da mistura com pigmento.

O comportamento dilatométrico do material durante o aquecimento (figura 21) é caracterizado por uma acentuada retração que tem início a aproximadamente 550 $^{\circ}\text{C}$, atingindo cerca de 18% para a temperatura de 650 $^{\circ}\text{C}$. Esta acentuada retração, juntamente com o aspeto denso e brilhante da amostra após o ensaio dilatométrico, indica a formação de fase líquida a temperaturas relativamente baixas, o que é compatível com o facto deste material ser comercializado para decoração com cozedura de terceiro fogo.

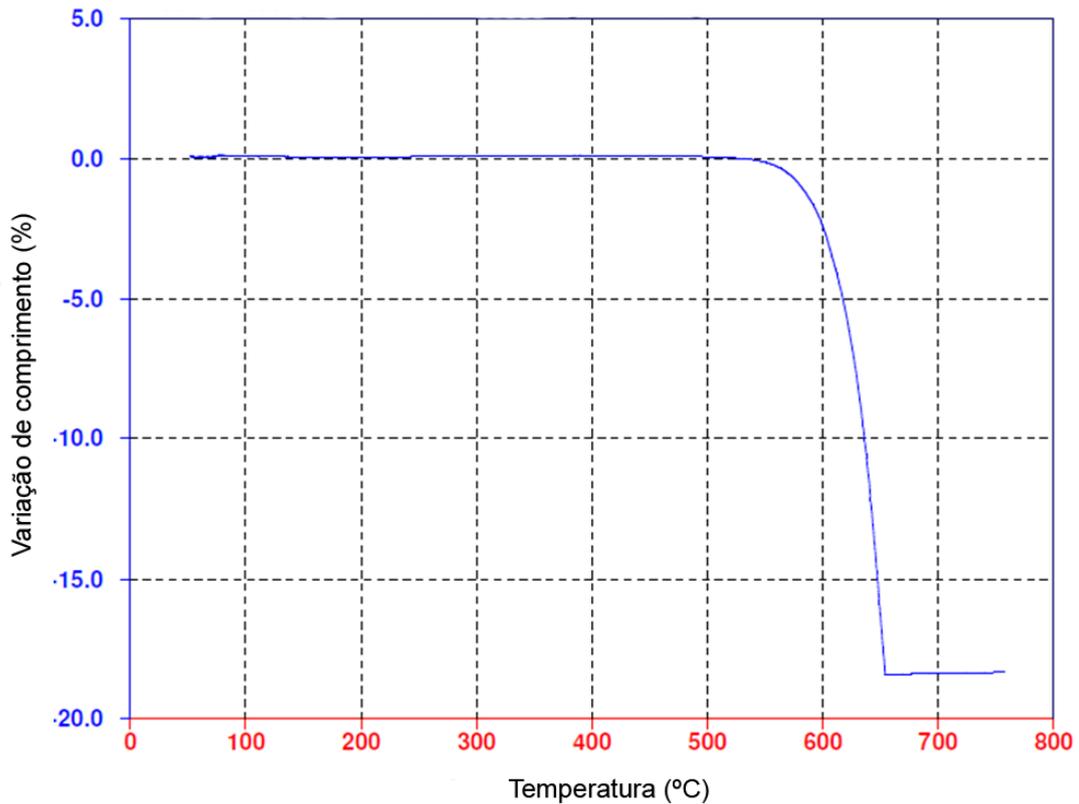


Figura 21 – Curva dilatométrica da mistura com pigmento.

3.1.2. Substrato vidrado

Na figura 22 é apresentada a imagem de uma das peças de loiça em grés que foram utilizadas como substrato neste trabalho. Estas peças (pratos) foram produzidas pela Grestel e apresentavam um diâmetro de 33,50 cm e uma espessura na zona central de aproximadamente 0,55 cm. A superfície apresentava-se revestida com um vidrado brilhante opaco de cor branca.



Figura 22 – Imagem da uma peça utilizada como substrato.

A análise por DRX (figura 23) da superfície das peças (vidrado) permitiu identificar a presença das seguintes fases cristalinas: silicato de zircónio ($Zr(SiO_4)$), quartzo e cristobalite (SiO_2).

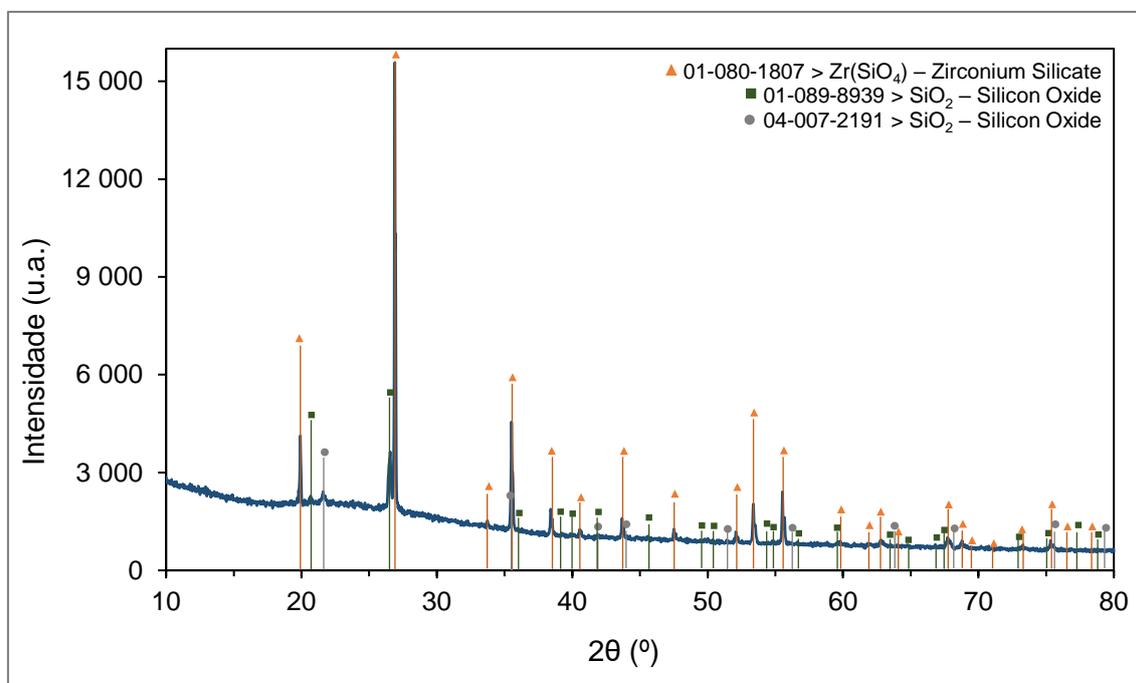


Figura 23 - Difratograma de raios X do vidro na superfície das peças.

Por seu lado, a análise química por EDS (figura 24) mostrou a presença de oxigénio, silício, alumínio, magnésio, cálcio, sódio e zircónio. Este último elemento apresenta-se distribuído de uma forma heterogénea, concentrando-se em pequenas partículas distribuídas na matriz do vidro (figuras 25 e 26). Estas partículas de silicato de zircónio são também visíveis ao longo da espessura do vidro (figura 27), cujo valor é aproximadamente 300 μm .

A presença de $Zr(SiO_4)$ finamente distribuído na matriz vítrea do vidro é consistente com a opacidade e tonalidade branca exibida pelo vidro. Na realidade, o método mais comum de opacificação de vidros é a adição de partículas finamente dispersas tais como o óxido de estanho, óxido de cério, óxido de titânio e silicato de zircónio micronizado [2,28] que, ao interagirem com a luz visível incidente, dificultam na propagação da radiação até camadas mais profundas da camada de vidro.

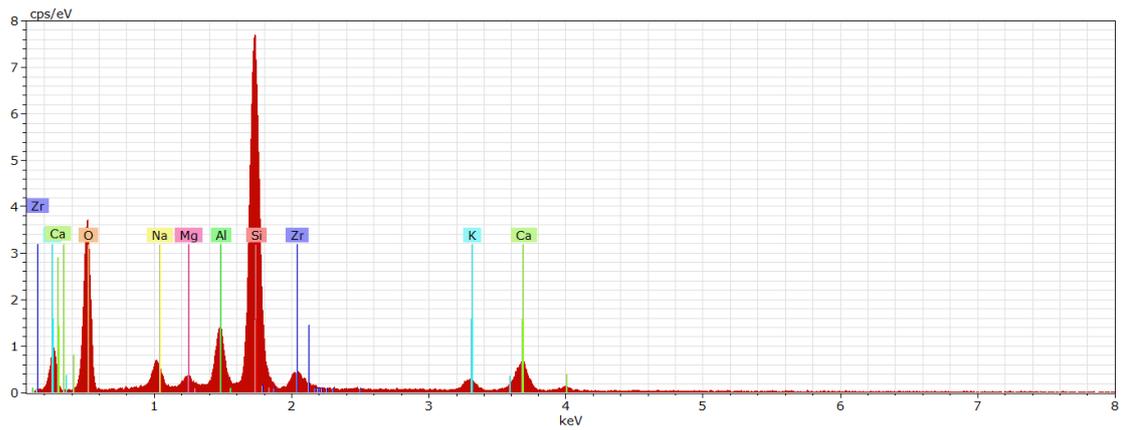


Figura 24 - Espectro de EDS do vidro na superfície das peças.

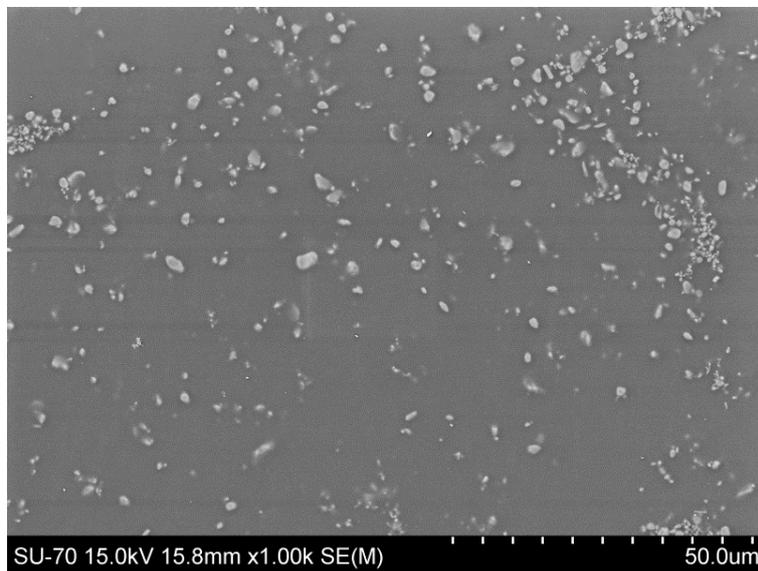


Figura 25 - Imagem obtida por SEM do vidro para os testes de decoração.

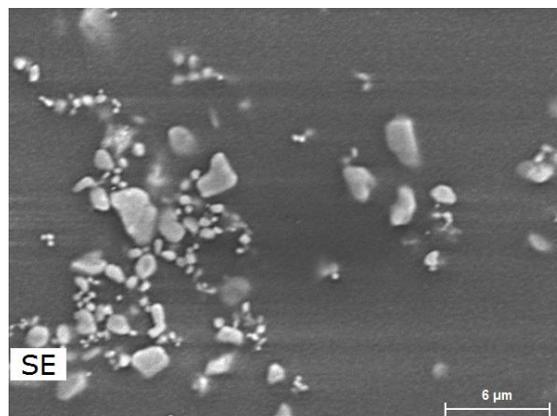


Figura 26 - Imagem obtida por SEM (SE) e mapas da distribuição de Si e Zr obtidos por EDS na mesma área. (cont.)

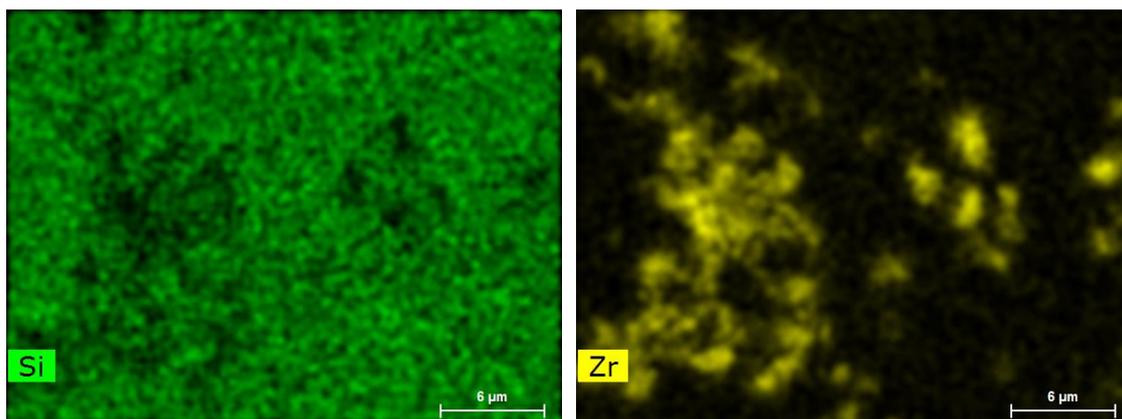


Figura 26 (cont.) - Imagem obtida por SEM (SE) e mapas da distribuição de Si e Zr obtidos por EDS na mesma área.

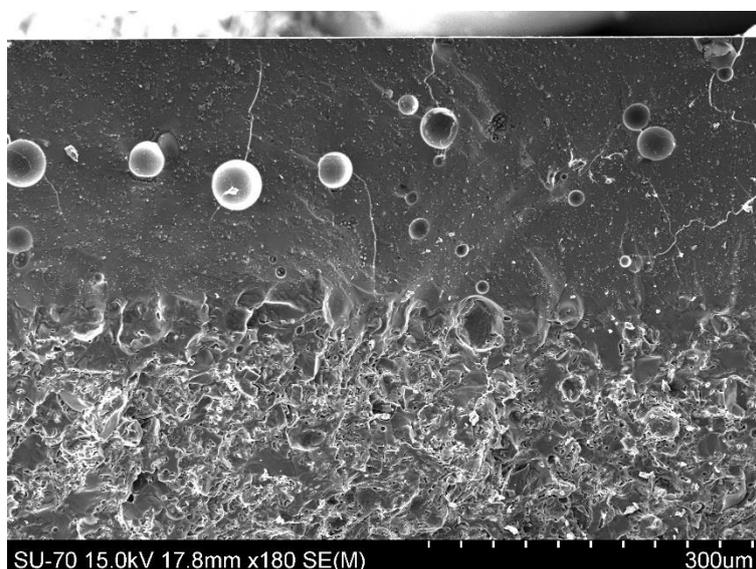


Figura 27 – Imagem obtida por SEM da espessura da camada de vidro de uma peça.

Após cozedura, o comportamento dilatométrico do vidro é caracterizado por um coeficiente de dilatação médio entre 200 °C e 750 °C de $7,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e uma temperatura de amolecimento dilatométrico de aproximadamente 800 °C (figura 28). Esta última temperatura é inferior à temperatura de cozedura da peça (1150 °C), mas bastante superior à temperatura de fusão da mistura com pigmento utilizada neste trabalho para a preparação da tinta.

De referir que o andamento da curva de dilatação obtida não traduz o comportamento do vidro durante o aquecimento na cozedura da peça dado que no ensaio foi utilizada uma amostra de vidro previamente cozida enquanto

que no início da cozedura das peças o vidro apresenta-se cru, isto é, contém matérias-primas que necessitam de uma temperatura bastante superior para reagirem, fundirem e originarem uma superfície vidrada impermeável nas peças.

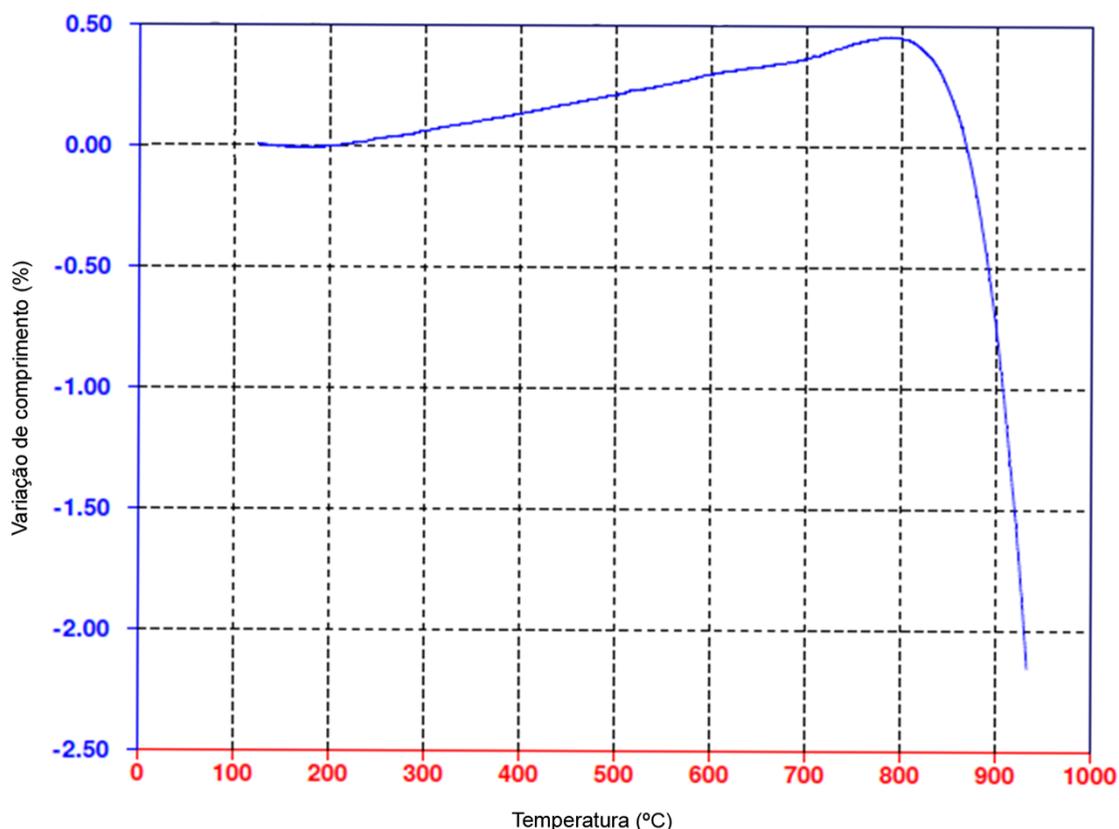


Figura 28 – Curva dilatométrica do vidro cozido a 1050 °C.

3.2. Preparação da tinta

Como se concluiu no ponto anterior, a mistura inicial com pigmento a ser utilizado na preparação da tinta apresenta tamanhos de partícula que pode atingir cerca de 25 μm . Este é um valor excessivamente elevado para produzir tintas para impressão digital devido à possibilidade de as partículas bloquearem os bicos injetores do equipamento. Por esta razão foi necessário proceder a uma etapa prévia de moagem deste material. À suspensão resultante desta operação foi adicionada água até se obter uma concentração de sólidos de 35%, a que correspondeu uma massa específica suspensão de $1,36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, de forma a garantir que estes dois valores se situavam dentro dos intervalos recomendados (30% a 40% e $1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respetivamente [11,12]).

Na figura 29 é apresentada a evolução do tamanho médio de partícula com o tempo de moagem. Como se pode verificar, o tamanho de partícula diminui continuamente com o tempo de moagem, embora de uma forma mais acentuada nas primeiras 17 horas. A partir deste tempo a evolução é mais lenta e ao fim de 72 horas é atingido um tamanho médio de partícula aproximadamente $0,6 \mu\text{m}$. De facto, após 72 horas de moagem a análise por dispersão laser (figura 30) mostra que a maior parte do material apresenta uma distribuição aproximadamente gaussiana com o máximo centrado em aproximadamente $0,6 \mu\text{m}$ e que se estende desde cerca de $0,2 \mu\text{m}$ até $0,8 \mu\text{m}$. Um segundo máximo próximo de $1,5 \mu\text{m}$ e bastante menos intenso também observado na figura 30 é indicador da presença de aglomerados. Isto é também sugerido pela análise por SEM das partículas após 72 horas de moagem que apenas permitiu observar a presença de partículas com tamanho submicrométrico, não tendo sido detetada a presença de partículas com tamanho superior a $1 \mu\text{m}$ (figura 31).

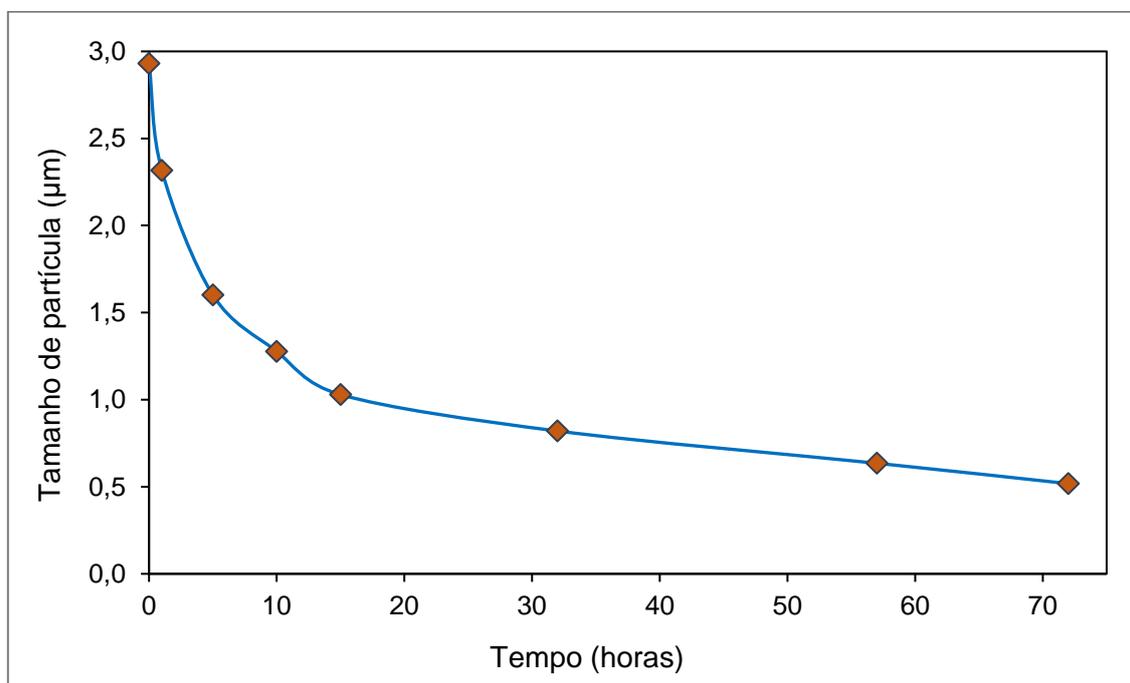


Figura 29 - Evolução do tamanho de partícula com o tempo de moagem.

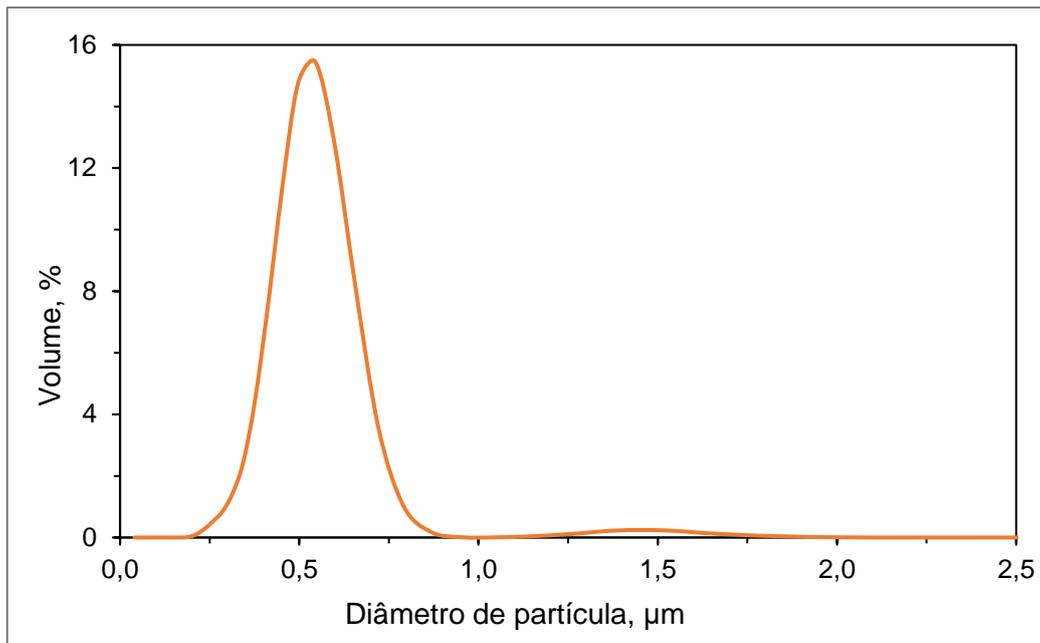


Figura 30 - Distribuição granulométrica após 72 horas de moagem.

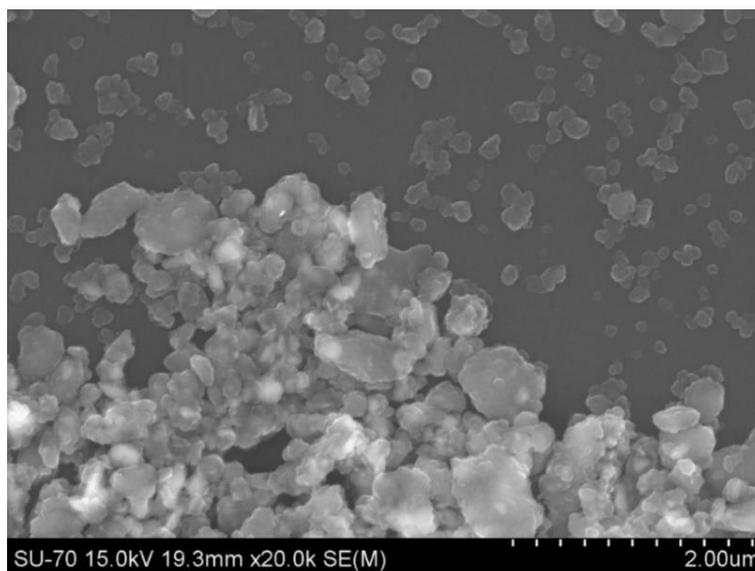


Figura 31 - Imagem obtida por SEM das partículas após 72 horas de moagem.

De qualquer forma, estes tamanhos das partículas e aglomerados estão dentro da gama de valores recomendada para a impressão digital utilizando bicos de ejeção com 50 µm de diâmetro, muito comuns nos equipamento atuais [12]. De lembrar que para evitar o entupimento dos bicos é recomendado um diâmetro máximo de partícula entre 20x a 100x menor, o que neste caso corresponde a uma gama tamanhos entre 0,5 µm e 2,5 µm.

No entanto, dado que a tinta pretendida é de base aquosa e pretende-se que seja aplicada em superfícies vidradas impermeáveis, a resolução do motivo obtido por impressão digital poderá ser condicionada pelo escorrimento das gotas depositadas. Uma forma de contrariar este fenómeno é diminuindo o volume das gotas através da utilização de cabeçotes com bicos de menor diâmetro. Se forem eliminados os aglomerados, a suspensão obtida após 72 horas de moagem apresenta um tamanho de partícula compatível com a utilização de bicos com 20 μm de diâmetro ($d_{\text{máx}} = 0,2 - 1,0 \mu\text{m}$), cuja utilização nos equipamentos atuais é também bastante comum [12].

A variação do potencial zeta com o pH da suspensão após moagem (figura 32) mostra que o valor nulo de potencial zeta (ponto isoelétrico) é atingido quando é adicionado ácido em quantidade suficiente para atingir um valor de pH próximo de 4,2.

Se não for adicionado qualquer ácido ou base, a suspensão apresenta um pH de 7,7 (valor dentro da gama recomendada – $5 < \text{pH} < 10$) e um valor absoluto de potencial zeta máximo (37,7 mV) superior ao indicado na tabela 1 (20 mV) para as tintas usadas na impressão digital. Isto significa que para um pH próximo de 4, as forças de repulsão eletrostática entre as partículas da suspensão são praticamente nulas e que estas tenderão a formar aglomerados. Pelo contrário, se não for alterado o pH da suspensão, as partículas estarão sujeitas a forças de repulsão eletrostática mútua bastante intensas que se oporão à sua aglomeração. Esta última condição juntamente com o reduzido tamanho das partículas após moagem minimizam a tendência para a ocorrência de fenómenos de sedimentação e justifica a estabilidade relativamente grande exibida pela suspensão, mesmo após 3 semanas em repouso (figura 33).

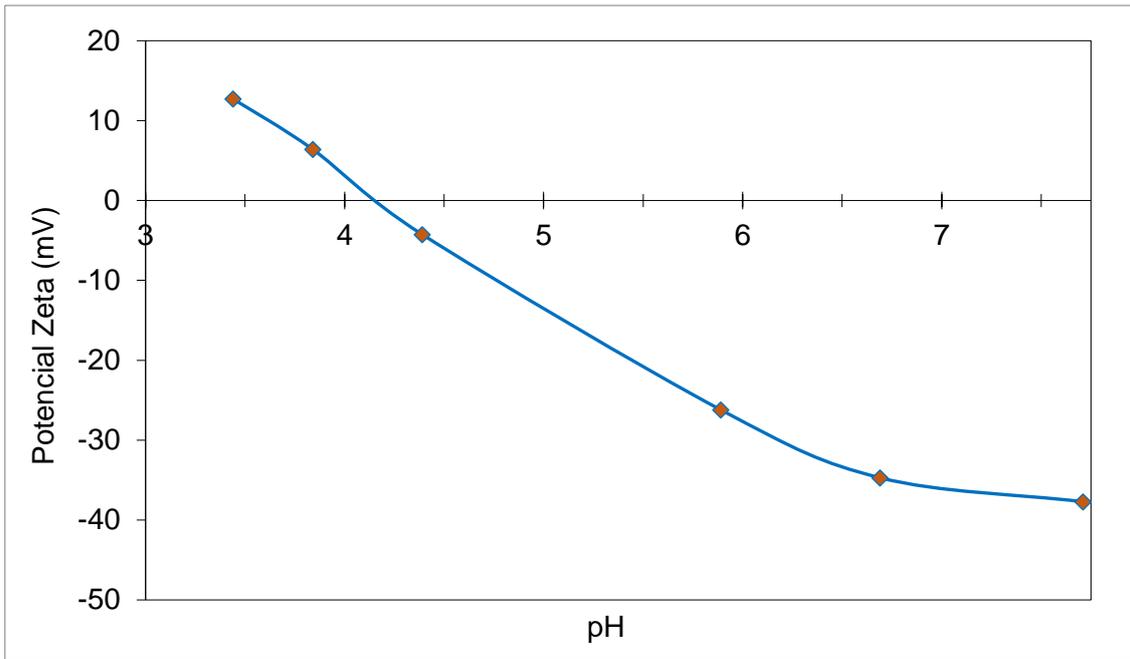
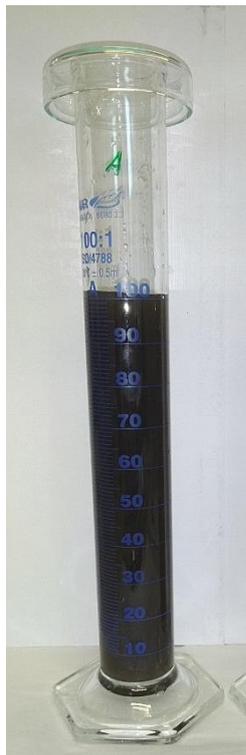
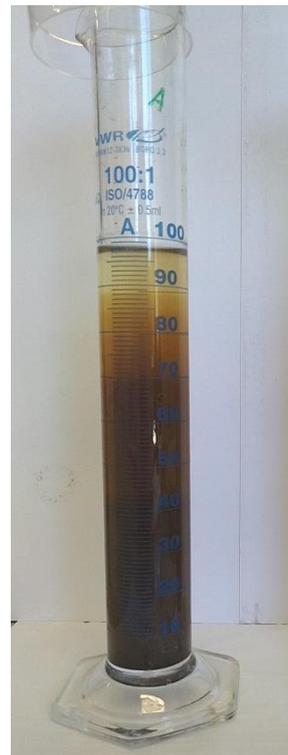


Figura 32 – Evolução do valor do potencial zeta com o pH. Suspensão após 72 horas de moagem.



a)



b)

Figura 33 – Evolução do aspeto da suspensão obtida após 72 horas de moagem a) imediatamente após agitação e b) após 3 semanas de repouso.

Na figura 34 é apresentada a evolução, com a velocidade de corte, da viscosidade da suspensão obtida após 72 horas de moagem. Como se pode verificar, a suspensão apresenta um comportamento pseudoplástico, caracterizado por uma diminuição da viscosidade com o aumento da tensão de corte entre 50 s^{-1} e cerca de 300 s^{-1} . A partir deste valor, a viscosidade permanece sensivelmente constante até 1000 s^{-1} . Dado que as condições de impressão digital da tinta implicam a ejeção de gotas a velocidades elevadas e, por isso, a aplicação de velocidades de corte elevadas [12], foi definido para valor de viscosidade a média das medidas entre 600 s^{-1} e 1000 s^{-1} (velocidade de corte máxima permitida pelo equipamento). No caso da suspensão após moagem esse valor foi igual a $19,8 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$. No entanto, após a adição de desfloculante este valor variou como é mostrado na figura 35. Até um teor deste aditivo de 0,6%, a suspensão apresentou uma diminuição acentuada da viscosidade, que atingiu o valor mínimo de $10,8 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ para 1,0% de desfloculante.

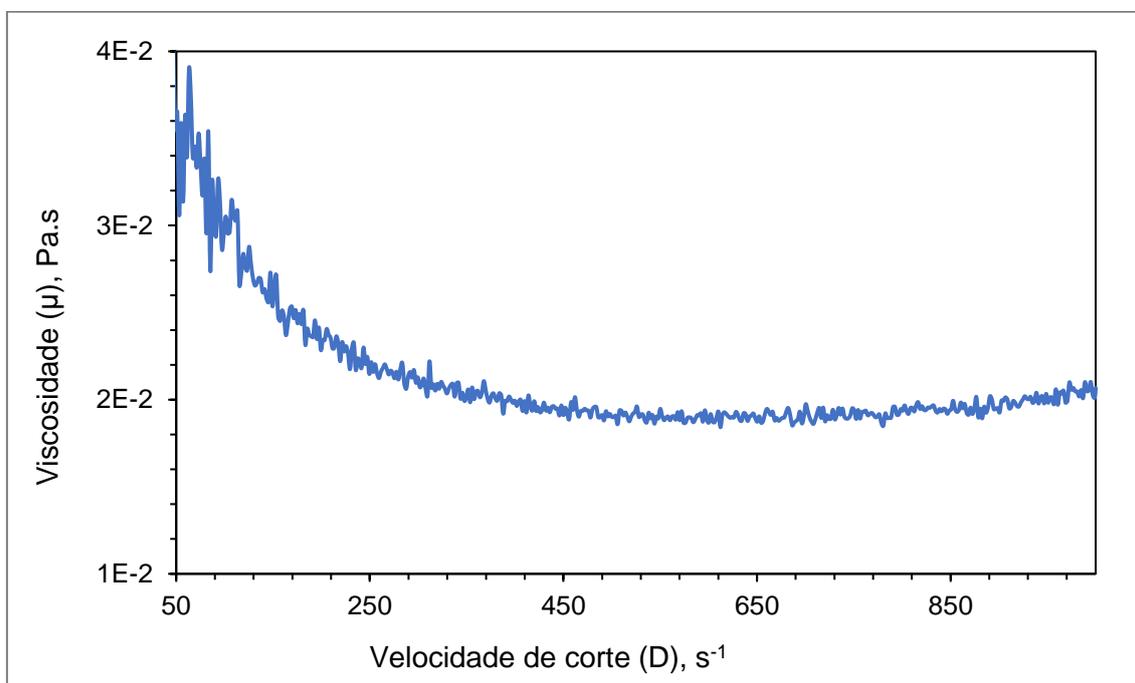


Figura 34 – Evolução da viscosidade da suspensão sem desfloculante com a velocidade de corte.

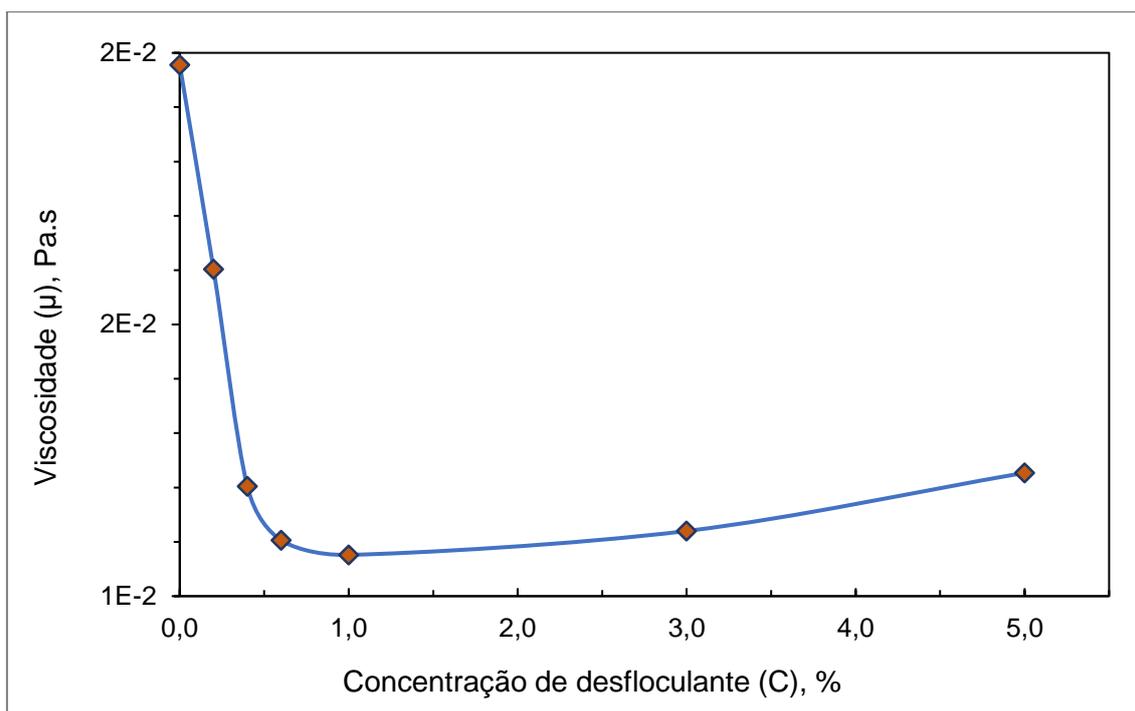


Figura 35 – Evolução da viscosidade da suspensão com a quantidade de desfloculante adicionado.

Apesar da viscosidade da suspensão sem desfloculante estar dentro da gama de valores recomendados para as tintas de impressão digital (apresentados na tabela 1), optou-se por adicionar à suspensão inicial 0,6% de desfloculante com o objetivo de minimizar a tendência para a formação de aglomerados que pudessem aumentar a sedimentação ou entupir os bicos dos cabeçotes de impressão.

Comparativamente com a suspensão inicial, a curva viscosidade – tensão de corte obtida com esta quantidade de desfloculante (figura 36) é caracterizada por apresentar valores menores e mais estáveis de viscosidade em toda a gama de velocidades de corte estudada. Estas alterações refletem uma diminuição das forças de interação entre as partículas em suspensão e um aumento do grau de individualização das mesmas, que se traduz na ausência de qualquer máximo para valores superiores a 1 μ m na distribuição granulométrica da suspensão com desfloculante (figura 37).

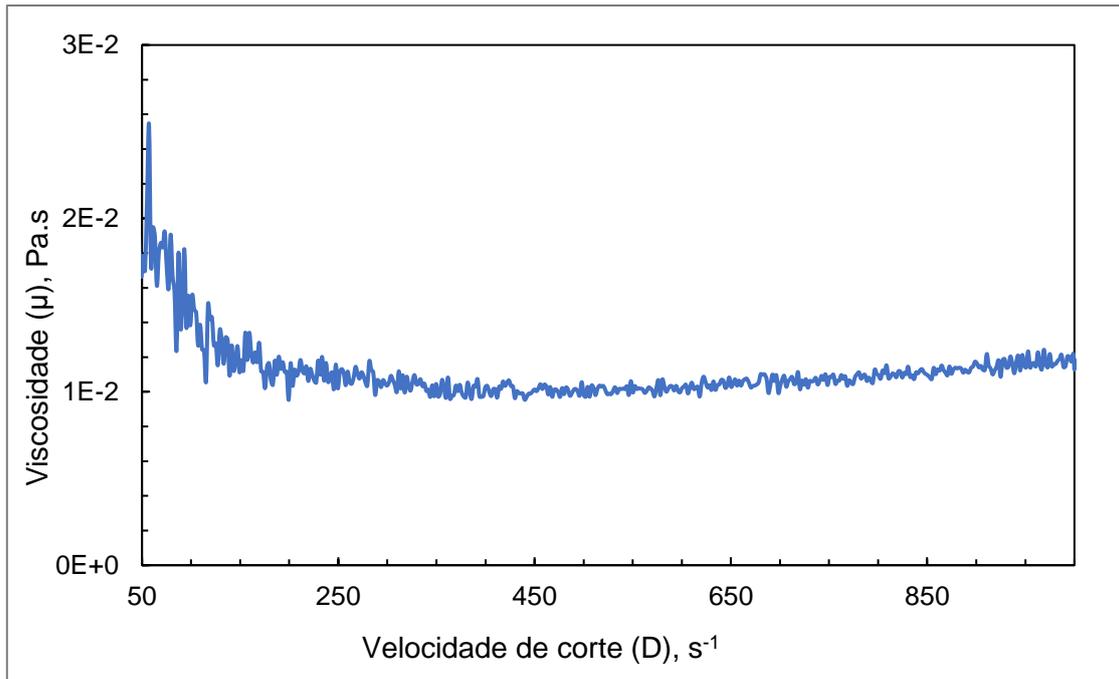


Figura 36 - Evolução da viscosidade da suspensão com 0,6% de desfloculante com a velocidade de corte.

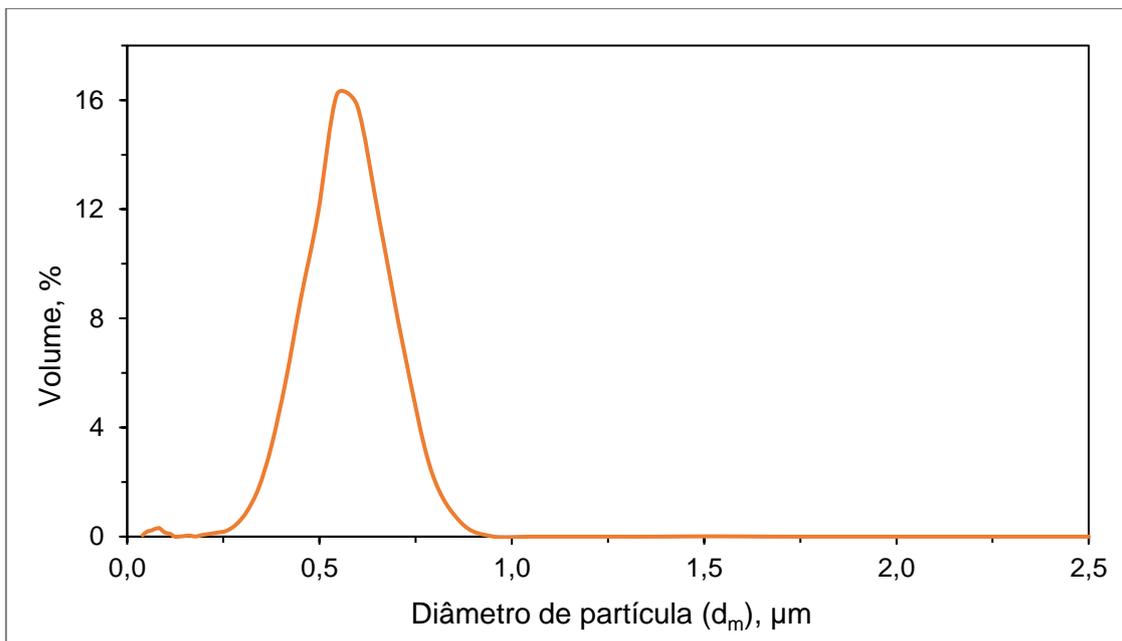


Figura 37 - Distribuição granulométrica da suspensão com 0,6% de desfloculante.

Outra propriedade importante que necessita de ser controlada é a tensão superficial das tintas. Na figura 38 é apresentada a evolução deste parâmetro com a concentração de duas substâncias tensoativas.

Como se pode verificar, a tensão superficial da suspensão sem tensoativo é $73,2 \text{ mN.m}^{-1}$, valor semelhante ao tabelado para a água à temperatura ambiente (aproximadamente 72 mN.m^{-1} [30]) mas demasiado elevado, de acordo com a tabela 1, para tintas para impressão digital.

Apesar da adição de ambas as substâncias tensoativas promoverem uma diminuição da tensão superficial da suspensão, no caso do tensoativo 2 esta variação é insuficiente e o valor mínimo continua a ser superior ao recomendado. Pelo contrário, o tensoativo 1 origina uma diminuição mais acentuada da tensão superficial, particularmente para concentrações até cerca de 0,004%. A partir deste valor, a tensão superficial continua a diminuir mas de uma forma menos significativa, atingindo o valor de 31 mN.m^{-1} para 0,015% de tensoativo 1. De forma a obter-se valores de tensão superficial aproximadamente no meio do intervalo recomendado na tabela 1, optou-se pela concentração de 0,01% de tensoativo 1 para preparar a tinta.

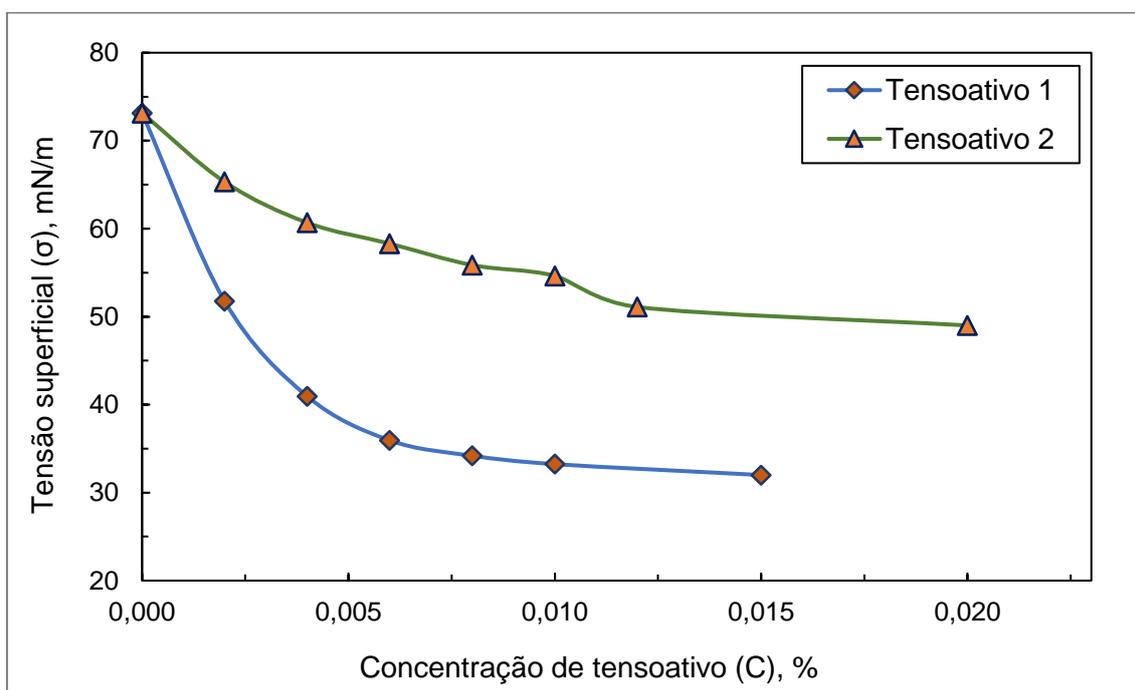


Figura 38 – Evolução com a concentração de tensoativo da tensão superficial da suspensão com 0,6% de desfloculante.

Para facilitar a análise, na tabela seguinte são apresentados os valores dos principais parâmetros que influenciam o desempenho das tintas para

impressão digital obtidos para a suspensão inicial (suspensão após moagem e sem desfloculante nem tensoativo), para a tinta desenvolvida (suspensão inicial com 0,6% de desfloculante e 0,01% de tensoativo 1) e as gamas de valores recomendados na literatura (na sua maioria, já apresentadas anteriormente na tabela 1). Como se pode verificar, a suspensão inicial apresenta quase todas as características dentro das gamas recomendadas à exceção do valor da tensão superficial (que é demasiado elevado) e a presença de aglomerados (que impede a sua utilização em equipamentos com bicos muito inferiores a 50 μm). Pelo contrário, a tinta desenvolvida apresenta todas as características recomendadas para impressão digital utilizando bicos com diâmetro menor (até cerca de 20 μm), de forma a obter-se gotas com menor volume que terão menor tendência para escorrerem na superfície impermeável do vidro.

Tabela 3 – Valores recomendados [12] e exibidos pela suspensão inicial e pela tinta desenvolvida dos principais parâmetros que influenciam o desempenho das tintas para impressão digital. a – diâmetro dos bicos de ejeção da tinta.

Propriedade	Valor recomendado	Suspensão inicial	Tinta desenvolvida
Tamanho máximo de partícula	0,5 – 2,5 μm (a = 50 μm) 0,2 – 1 μm (a = 20 μm)	0,8 μm e aglomerados até 1,8 μm	0,8 μm
Concentração de sólidos	30% – 40%	35%	35%
Massa específica	1,1 – 1,5 g.cm^{-3}	1,36 g.cm^{-3}	1,36 g.cm^{-3}
Viscosidade	4 – 30 mPa.s	19,8 mPa.s	11,3 mPa.s
Potencial zeta	$> \pm 20$ mV	-37,7 mV	-37,7 mV
Tensão superficial	20 – 45 mN.m^{-1}	73,2 mN.m^{-1}	33,2 mN.m^{-1}
pH	5 – 10	7,7	7,7

Para incluir na análise efetuada o comportamento da tinta durante o impacto e espalhamento na superfície do substrato cerâmico, procedeu-se ao cálculo dos números adimensionais Re , We e Oh (tabela 4). Nestes cálculos

utilizaram-se as equações (1) e (2) e considerou-se uma velocidade de gota (v) de 8 m.s^{-1} e diâmetros dos bicos de ejeção (a) de $20 \mu\text{m}$ e $50 \mu\text{m}$.

Tabela 4 – Números de Reynolds (Re), de Weber (We) e de Ohnesorge (Oh) calculados para a suspensão inicial e para a tinta desenvolvida, considerando uma velocidade de gota de $v = 8 \text{ m.s}^{-1}$ e diâmetros de bico de ejeção de $a = 20 \mu\text{m}$ e $50 \mu\text{m}$.

Número adimensional	Bicos com $20 \mu\text{m}$ de diâmetro		Bicos com $50 \mu\text{m}$ de diâmetro	
	Suspensão inicial	Tinta desenvolvida	Suspensão inicial	Tinta desenvolvida
Re	11,00	19,70	27,50	49,30
We	23,80	52,40	59,50	130,90
Oh	0,44	0,37	0,28	0,23

Na figura 39 são representados num diagrama $Re - We$ os valores obtidos para a suspensão inicial (círculo) e para a tinta obtida (estrela) utilizando bicos com $50 \mu\text{m}$ de diâmetro. Para comparação, encontram-se também representados valores para várias tintas comerciais utilizadas na decoração por impressão digital de peças cerâmicas [12].

Como se pode verificar, as características da suspensão inicial e da tinta desenvolvida posicionam-nas dentro da região pretendida para a impressão digital e em posições próximas das tintas comerciais. Isto indica que ambas poderão ser utilizadas em impressão digital. No entanto, a tinta desenvolvida apresenta valores mais próximos dos exibidos pelas tintas comerciais mais recentes (representadas por quadrados). Partindo do pressuposto que estas tintas comerciais apresentam as propriedades mais indicadas para serem utilizadas pelos sistemas de impressão digital atuais, também esta análise mostra que a tinta desenvolvida apresenta melhores características do que a suspensão inicial para a impressão digital com os equipamentos comerciais disponíveis. No entanto, a confirmação desta conclusão requer a realização de testes de impressão, que não foram realizados devido ao atraso na instalação

do sistema de impressão digital na Grestel e a dificuldades de acesso a outros sistemas existentes.

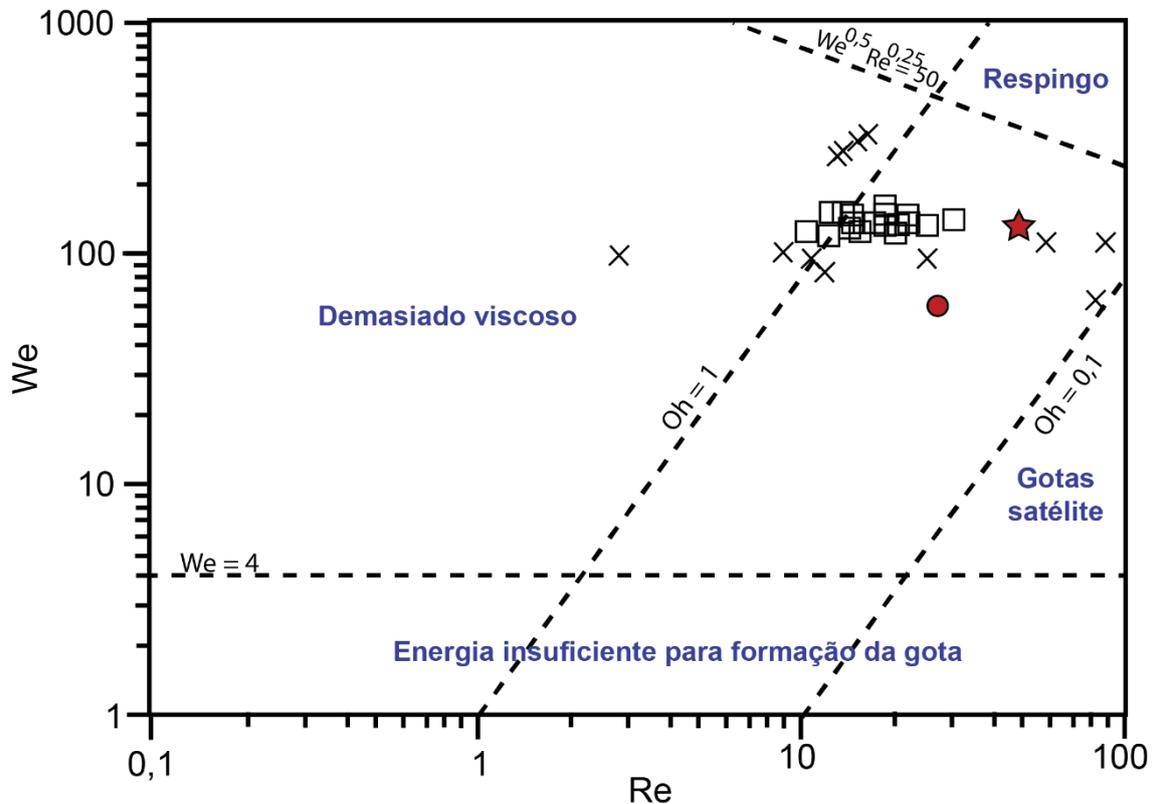


Figura 39 – Representação dos números de Reynolds (Re) e de Weber (We) da suspensão inicial (círculo) e da tinta desenvolvida (estrela) para bicos com 50 μm de diâmetro e velocidade de gota de 8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Na figura são também representados os valores exibidos por tintas comerciais desenvolvidas entre 2011 e 2013 (quadrados) e entre 2003 e 2008 (cruzes) [adaptado de 12].

Tendo em consideração que as propriedades da tinta que determinam os valores de Re e We são a massa específica, a viscosidade e a tensão superficial, a alteração destes parâmetros permite ajustar as características da tinta desenvolvida, aproximando-as dos requisitos específicos do equipamento de impressão selecionado. De facto, diminuindo a quantidade de desfloculante e/ou de tensoativo adicionada à suspensão inicial, é possível obter tintas com valores de Re e We dentro de uma área retangular na figura 39 aproximadamente definida pelos símbolos que representam os valores da suspensão inicial e da tinta desenvolvida. Na realidade, a redução da concentração de desfloculante permitiria um aumento do valor da viscosidade e aproximar (e em alguns casos,

igualar) os valores de Re e We aos da maioria das tintas comerciais recentes. Uma redução ainda mais significativa do valor de Re poderia ser conseguida através da adição de substâncias espessantes ou através do aumento da concentração de sólidos na suspensão. A primeira hipótese teria como vantagem a diminuição da velocidade de sedimentação e, por isso, o aumento da estabilidade da tinta. A segunda hipótese favoreceria a obtenção de cores mais saturadas (devido à maior quantidade de pigmento depositado para o mesmo volume de gota) mas tenderia a favorecer a aglomeração das partículas e, conseqüentemente, o aumento da velocidade de sedimentação e o entupimento dos bicos de ejeção.

De referir que o aumento da concentração de sólidos permitiria um aumento da velocidade de secagem e que a substância espessante poderia ser seleccionada de forma a promover um aumento da adesão da gota ao substrato. Ambas as alterações contribuiriam para minimizar o escorrimento da tinta na superfície impermeável do vidro.

Como foi referido, outra medida para diminuir o escorrimento seria a redução do volume da gota de tinta depositada através da utilização de bicos de ejeção com menor diâmetro. No caso da utilização de bicos com $a = 20 \mu\text{m}$ e para a mesma velocidade de ejeção da gota ($v = 8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), os valores de Re e We da suspensão inicial e da tinta desenvolvida diminuem, localizando-as numa zona mais central do diagrama $Re - We$ (figura 40). Apesar de suspensão inicial ainda apresentar valores de Re e We dentro da gama definida para os fluidos com características para impressão digital, a sua aplicação com bicos de dimensão tão reduzida é limitada pela presença de aglomerados. Pelo contrário, a utilização da tinta desenvolvida com estes bicos poderá ser vantajosa porque terá uma menor tendência para a formação de gotas satélite ou respingos. No entanto, isto também requer a confirmação através da realização de ensaios de impressão digital.

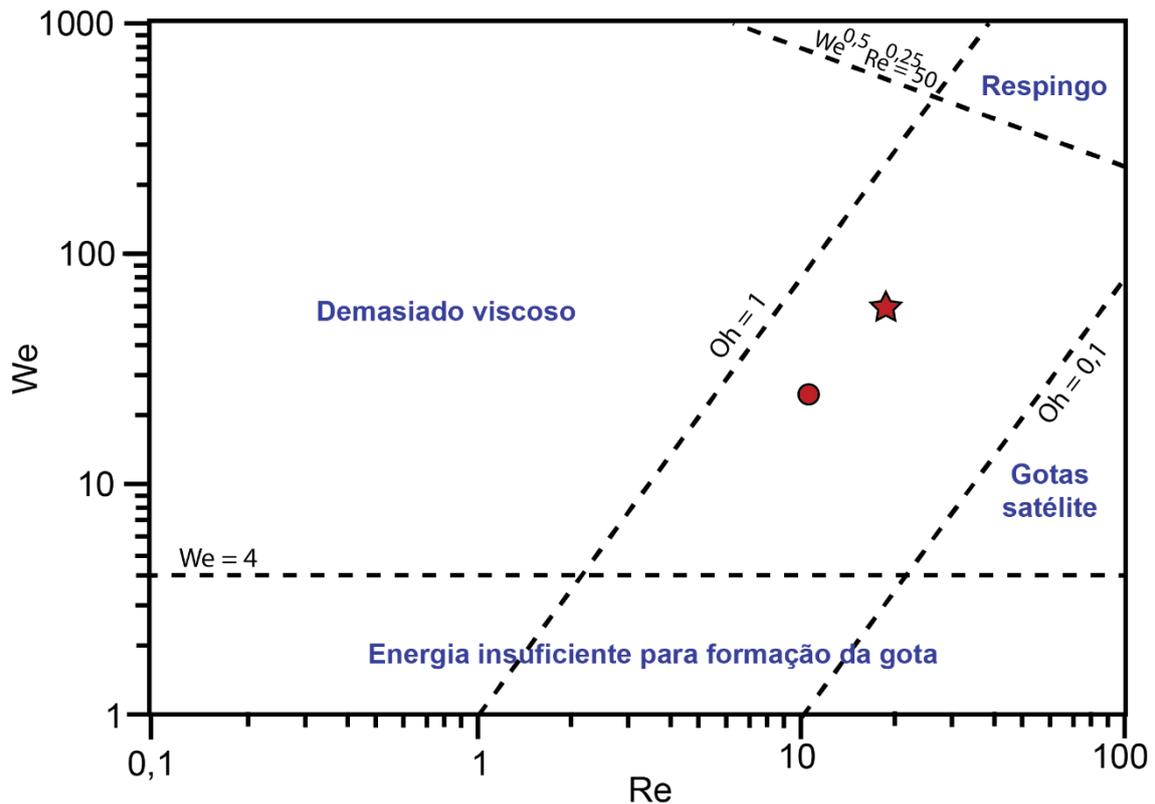


Figura 40 - Representação dos números de Reynolds (Re) e de Weber (We) da suspensão inicial (círculo) e da tinta desenvolvida (estrela) para bicos com 20 μm de diâmetro e velocidade de gota de 8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ [adaptado de 12].

O escorrimento da tinta pode ainda ser minimizado por um aumento da velocidade de secagem das gotas depositadas através, por exemplo, do aquecimento prévio do suporte utilizando ar quente ou radiação infravermelha e/ou a substituição do meio suspensor (água) por outro líquido de evaporação mais rápida, como o álcool. Neste último caso, as propriedades da nova tinta teriam de ser reavaliadas e a sua aptidão para a aplicação na decoração por impressão digital teria de ser reanalisada.

3.3. Aplicação e tratamento com radiação laser da tinta

Na figura 41 e 42 são apresentadas, respetivamente, a imagem 3D e o perfil de espessura obtidos por perfilometria ótica da camada de tinta depositada por mergulho e seca à temperatura ambiente. A espessura do filme calculada a partir destes resultados foi 4,9 μm .

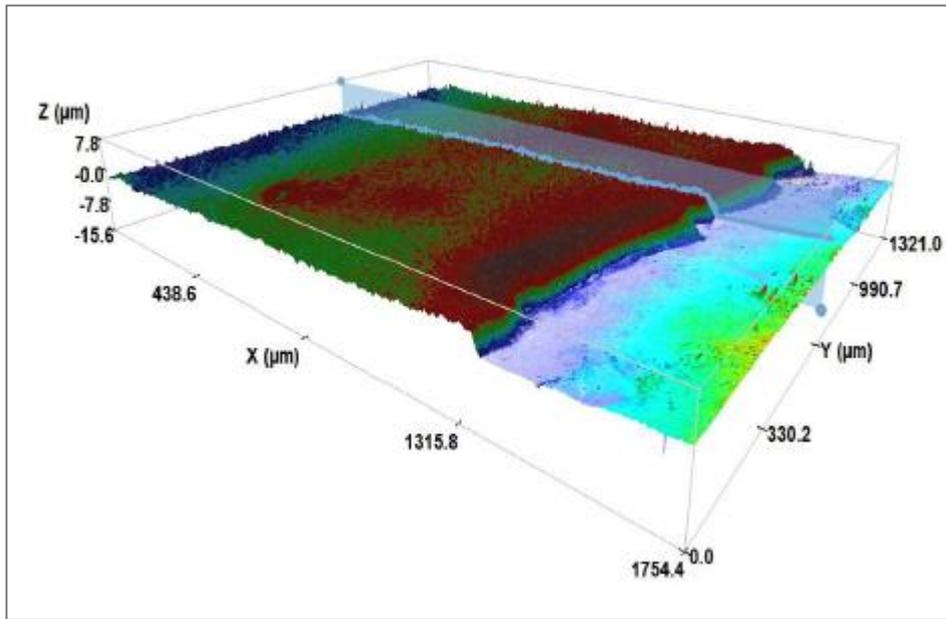


Figura 41 – Imagem 3D obtida por perfilometria ótica de uma zona com (esquerda) e sem (direita) tinta depositada.

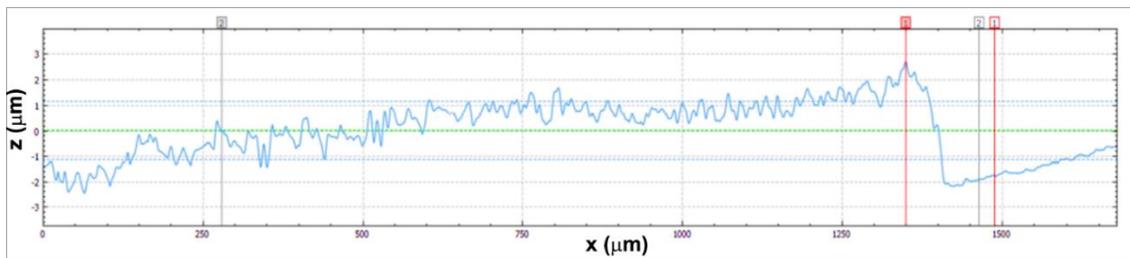


Figura 42 – Perfil obtido por perfilometria ótica de uma zona com (esquerda) e sem (direita) tinta depositada.

Na figura 43 são apresentadas imagens da camada depositada obtidas por, respetivamente, MO e SEM. À escala macroscópica a camada aparenta possuir uma elevada uniformidade e continuidade. Porém, uma análise mais detalhada utilizando ampliações superiores (utilizando SEM) permite verificar a presença de fissuras indicativas de uma retração excessiva da tinta durante a secagem, favorecida pelo reduzido tamanho de partícula e teor de sólidos da tinta e ausência de retração do suporte.

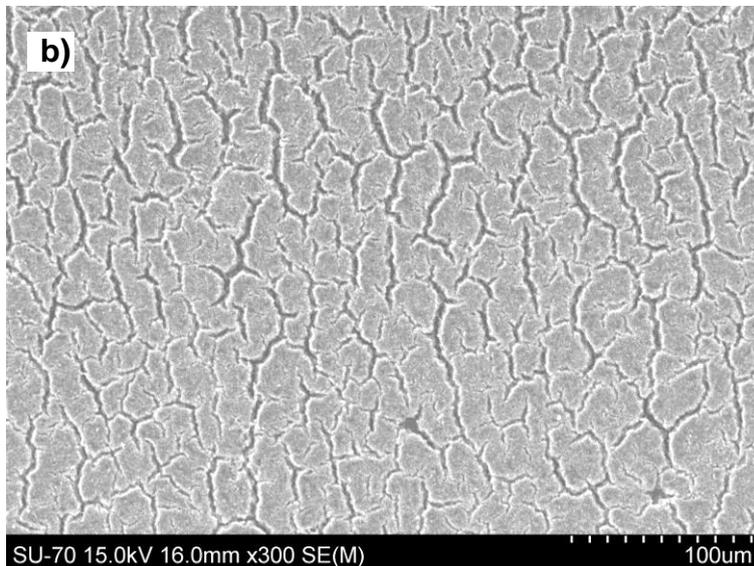
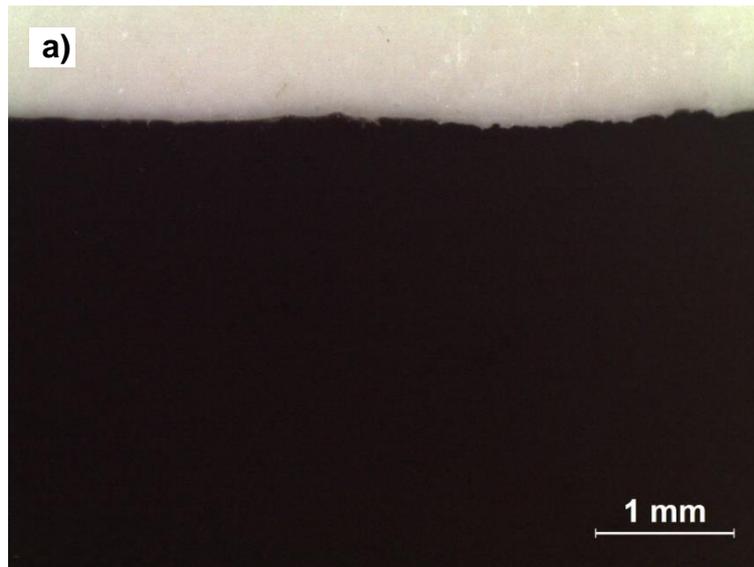


Figura 43 - Imagens do filme de tinta depositado por mergulho com uma velocidade de remoção de $1,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. a) imagem obtida por MO da linha de separação entre uma zona sem tinta (superior) e com tinta (inferior) e b) imagem do filme obtida por SEM.

Após tratamento com radiação laser (figura 44), com a menor potência testada (10 W), a microestrutura da camada de tinta é caracterizada por uma variação com a distância ao centro da zona irradiada, consequência do decaimento exponencial da energia do feixe laser com a distância à zona central de incidência. Nas zonas mais periféricas observam-se as partículas iniciais ainda individualizadas e fissuras de pequena dimensão, como na tinta após secagem. No entanto, na zona mais central são visíveis descontinuidades bem definidas, delimitando áreas de filme com aspeto vitrificado, em que não é

possível distinguir as partículas iniciais. Isto mostra que a temperatura ultrapassou os 550 °C (temperatura do início da fusão da mistura com pigmento) mas foi insuficiente para garantir o espalhamento e a continuidade do filme. No entanto, na zona de incidência do feixe, o filme apresentou uma adesão relativamente elevada que permitiu a manipulação da amostra e limpeza com ultrassons sem destacamento. Esta boa adesão do filme também é sugerida pelo aspeto denso e contínuo da camada depositada na zona de contacto com o vidro do suporte (figura 45).

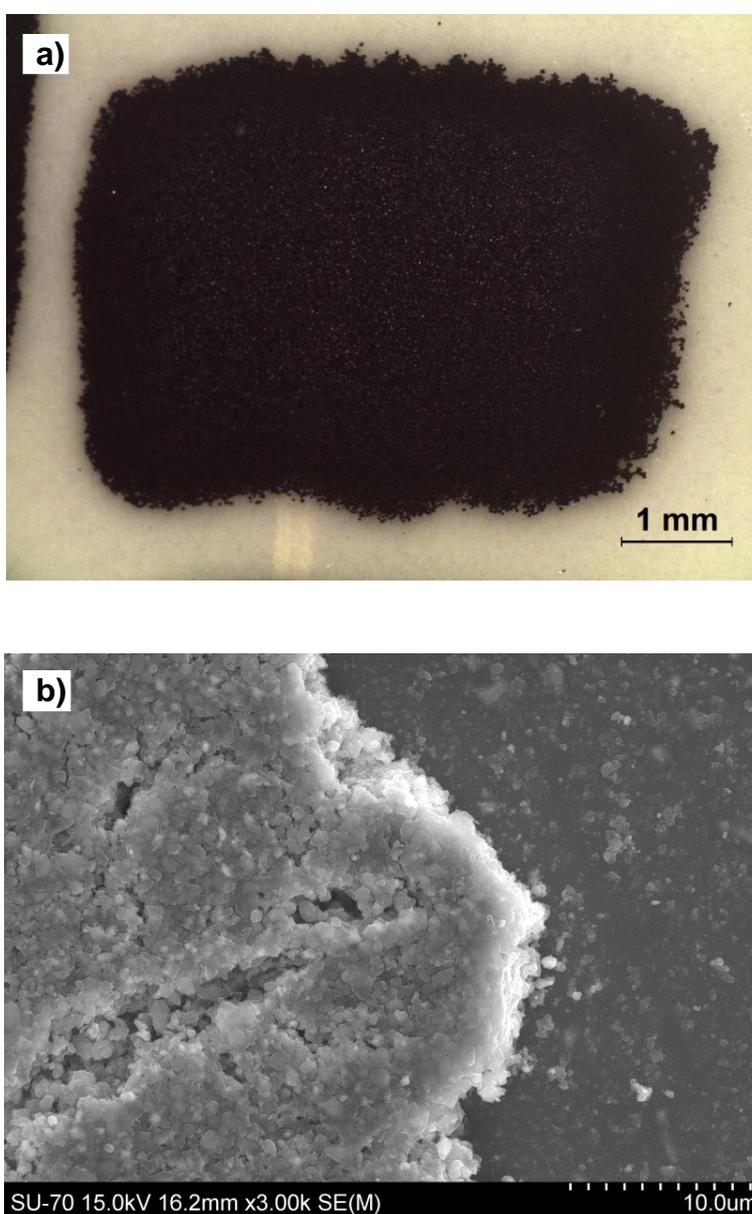


Figura 44 – Imagens (no plano do substrato) da tinta após tratamento com radiação laser com 10 W de potência. a) imagem geral obtida por MO, b) imagem da zona periférica obtida por SEM e c) imagem da zona central obtida por SEM. (cont.)

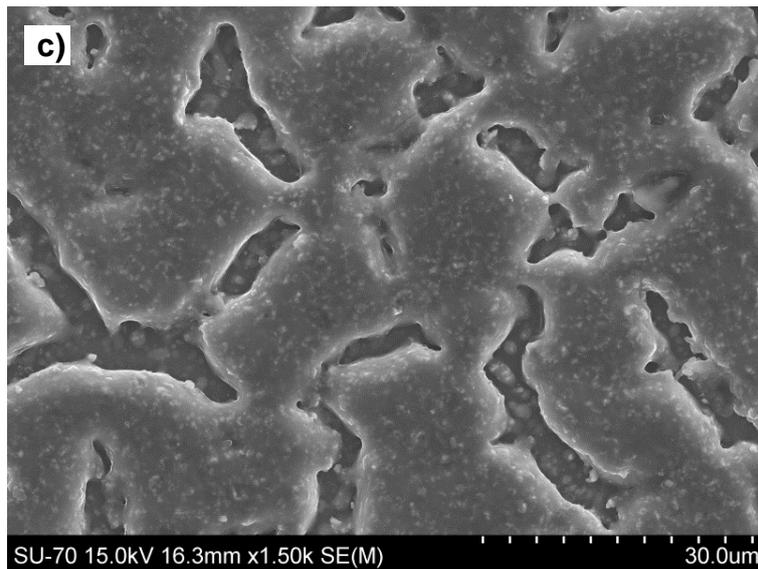


Figura 44 (cont.) – Imagens (no plano do substrato) da tinta após tratamento com radiação laser com 10 W de potência. a) imagem geral obtida por MO, b) imagem da zona periférica obtida por SEM e c) imagem da zona central obtida por SEM.

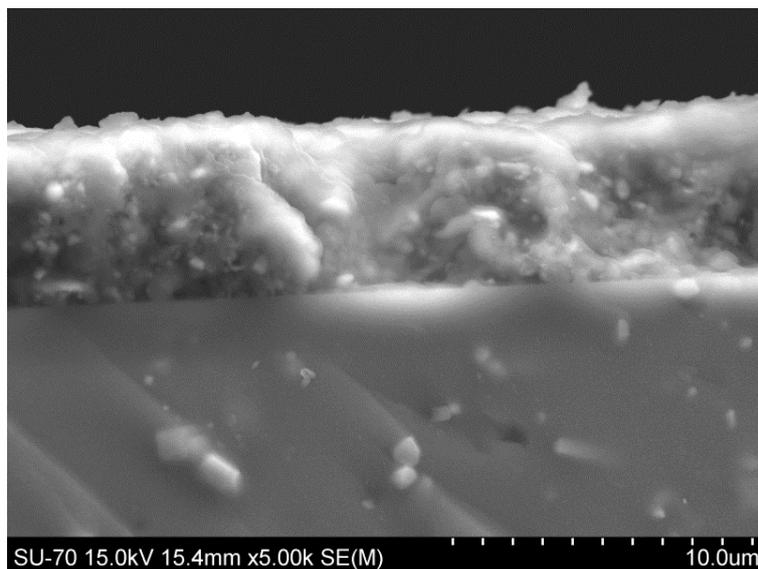


Figura 45 - Imagem (na secção obtida por fratura) da camada de tinta na zona central da região submetida a tratamento com radiação laser com 10 W de potência.

Com o aumento da potência do feixe laser para 12 W, o filme apresenta-se contínuo na zona central de incidência, sem fissuras, mas com um elevado número de bolhas (figura 46). Essa microestrutura sugere a formação de uma quantidade relativamente grande de fase líquida acompanhada pela formação

de bolhas cuja eliminação é dificultada pela curta duração dos processos de fusão e solidificação promovidos pelo tratamento com radiação laser. Na periferia da zona de incidência do feixe, observa-se uma microestrutura semelhante à da amostra tratada com o feixe de 10 W. Na secção transversal (figura 47) são visíveis as bolhas com diferentes dimensões ao longo de toda a espessura do filme. Com a exceção das bolhas na zona de interface, também é observada uma boa continuidade do contacto entre o filme e o vidro, o que sugere uma boa adesão da tinta ao substrato.

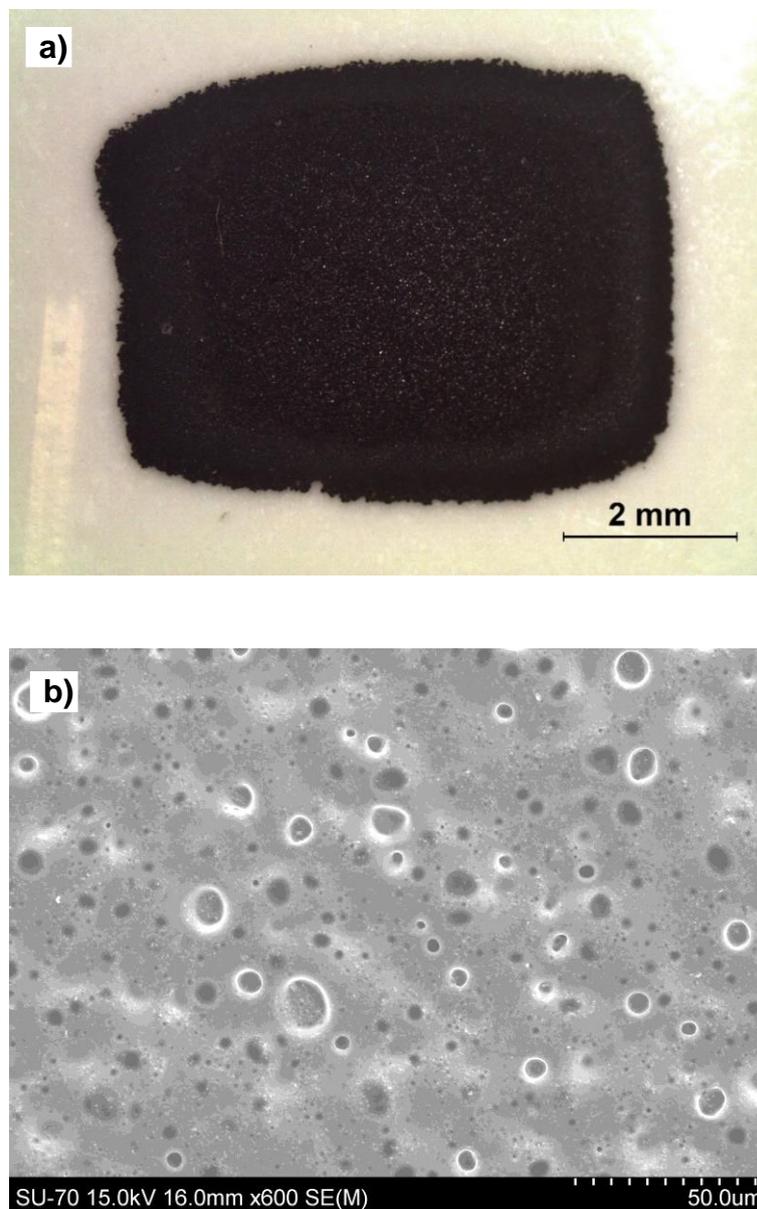


Figura 46 - Imagens (no plano do substrato) da tinta após tratamento com radiação laser com 12 W de potência. a) imagem geral obtida por MO, b) imagem da zona periférica obtida por SEM e c) imagem da zona central obtida por SEM.

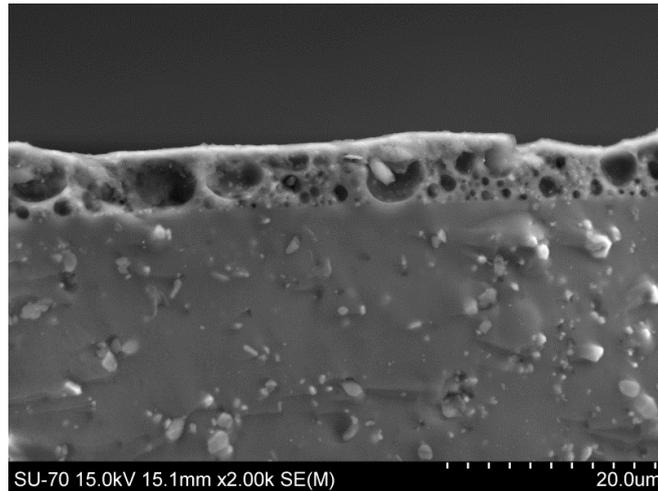


Figura 47 - Imagem (na secção obtida por fratura) da camada de tinta na zona central da região submetida a tratamento com radiação laser com 12 W de potência.

Para uma potência de feixe de 16 W, o filme possui uma microestrutura semelhante à obtida com 12 W mas apresenta fissuras observáveis mesmo à escala macroscópica (figura 48) que indicam a ocorrência de choque térmico durante o tratamento com o feixe laser. O aumento da densidade de energia, resultante do incremento da potência, provoca um maior aquecimento do vidro e como consequência há uma maior transferência de energia para o substrato cerâmico. Este aquecimento do substrato e a rapidez de todo o processo de tratamento a laser é o responsável pela formação de tensões térmicas que originam a formação das fissuras. Contudo, é de salientar que também neste caso se observa continuidade no contacto entre o filme e o vidro ao longo da interface (figura 49).

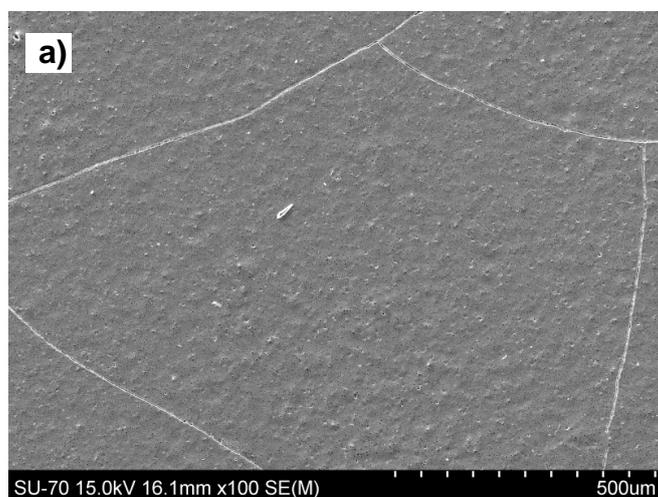


Figura 48 - Imagens (no plano do substrato) da tinta após tratamento com radiação laser com 16 W de potência. a) e b) imagens obtidas por SEM de fissuras na zona central da região submetida a tratamento. (cont.)

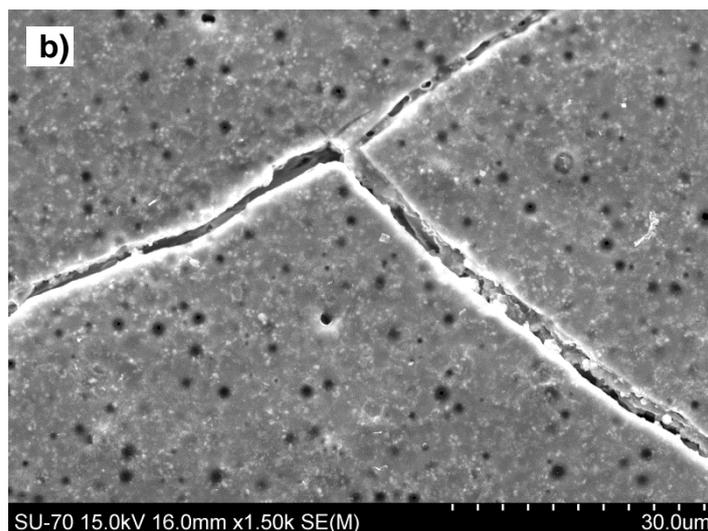


Figura 48 (cont.) - Imagens (no plano do substrato) da tinta após tratamento com radiação laser com 16 W de potência. a) e b) imagens obtidas por SEM de fissuras na zona central da região submetida a tratamento.

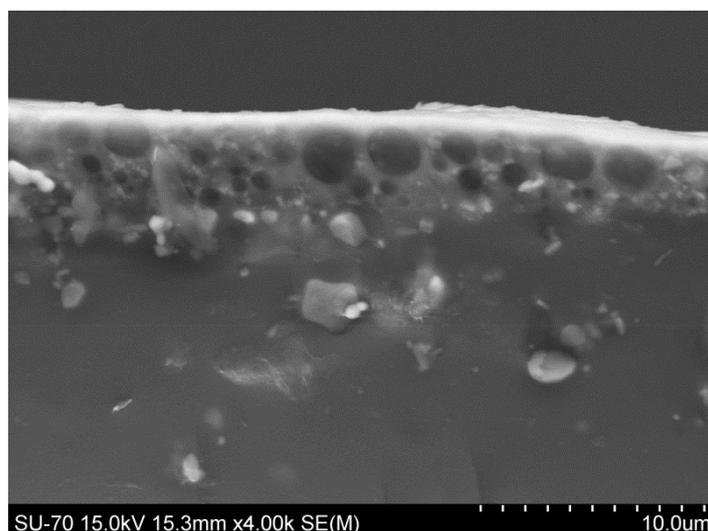


Figura 49 - Imagem (na secção obtida por fratura) da camada de tinta na zona central da região submetida a tratamento com radiação laser com 16 W de potência.

Dado que a potência do feixe intermédia (12 W) origina um filme contínuo e sem fissuras, optou-se por seleccionar esta condição para preparar amostras para os testes de resistência à abrasão e ao ataque químico.

É importante referir que testes adicionais fazendo incidir o feixe laser com 12 W de potência em áreas contendo a linha de separação entre zonas de substrato com e sem tinta mostraram que o tratamento promovia a cozedura da tinta sem originar alterações visíveis no vidro (figura 50). Isto permite concluir que a temperatura atingida durante o tratamento na condição seleccionada é

suficientemente elevada para fundir a tinta, mas insuficiente para afetar o vidrado.

Este resultado mostra que é possível utilizar o feixe laser em áreas maiores do que a região coberta com tinta, sem afetar o vidrado na zona envolvente. Em termos práticos, isto facilita o posicionamento do feixe laser na peça, não obrigando a uma coincidência perfeita entre a área decorada e a área varrida pelo feixe laser durante o tratamento térmico.

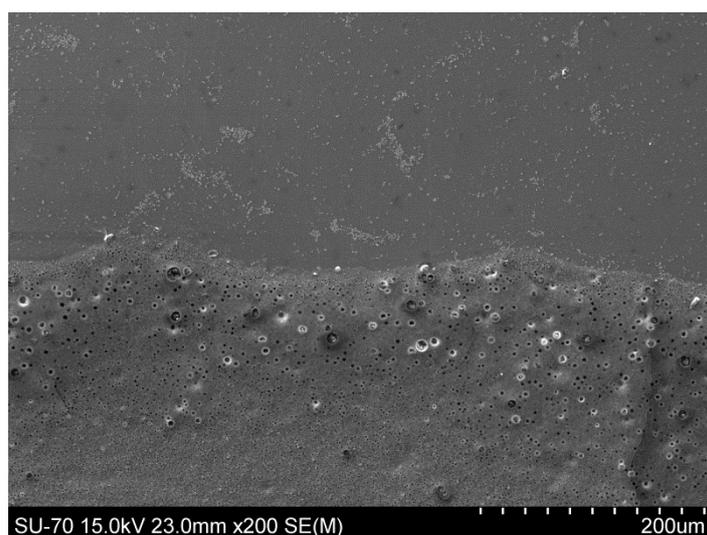


Figura 50 - Imagem obtida por SEM de uma zona de tinta (parte inferior) e de vidrado (parte superior) tratados com radiação laser com 12 W de potência.

3.4. Testes de resistência à abrasão e ao ataque químico

Nas figuras 51 e 52 são apresentadas imagens obtidas por MO de, respectivamente, uma zona da identificação do produtor aplicada com carimbo utilizando a tinta polimérica e uma área decorada com a tinta desenvolvida neste trabalho tratada com laser com 12 W de potência, após vários ciclos do teste de abrasão.

Como se pode verificar, após 100 ciclos é visível a remoção parcial da tinta polimérica e a eliminação completa da mesma depois de 200 ciclos. Pelo contrário, a decoração com a tinta desenvolvida neste trabalho mantém o aspeto ao fim dos 200 ciclos. Apenas após cerca de 5000 ciclos foram detetadas pequenas alterações do motivo inicial resultantes da remoção da tinta nas zonas mais periféricas.

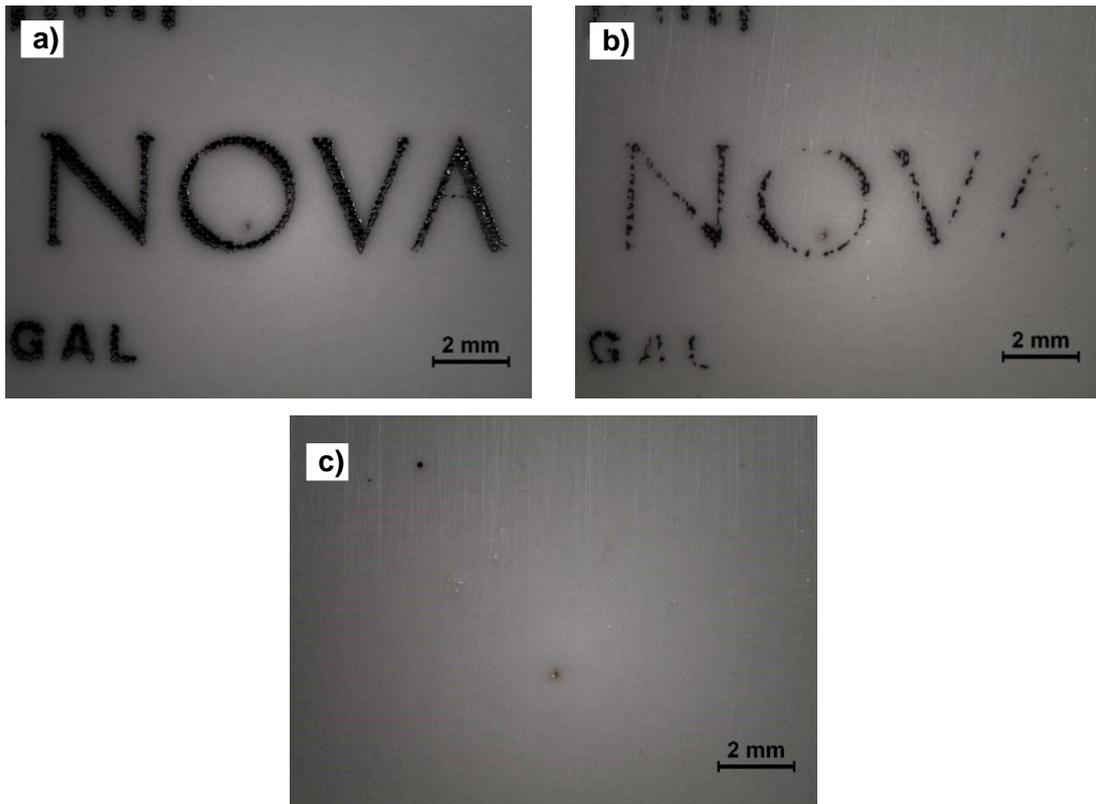


Figura 51 – Imagens da zona decorada com a tinta polimérica a) antes do teste de resistência à abrasão, b) após 100 ciclos e c) após 200 ciclos.

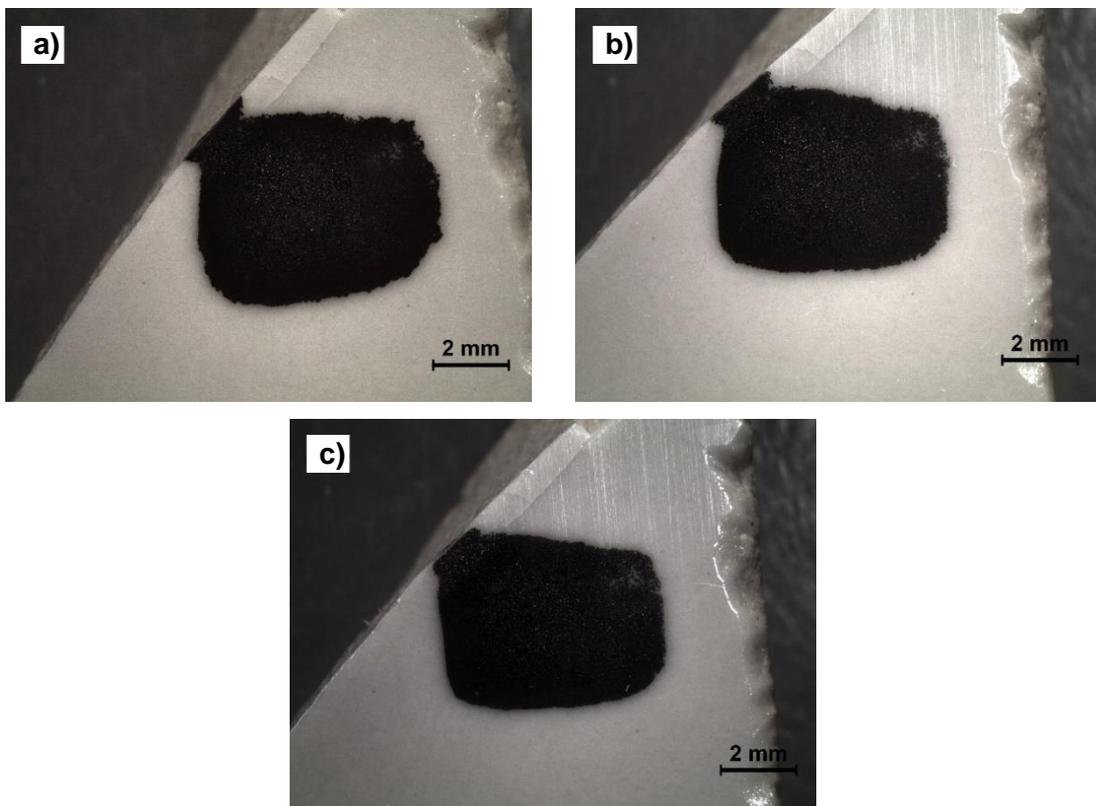


Figura 52 – Imagens da zona decorada com a tinta desenvolvida no presente trabalho e tratada com radiação laser a) antes do teste de resistência à abrasão, b) após 200 ciclos e c) após 5000 ciclos.

Relativamente à resistência ao ataque químico, os ensaios realizados nas amostras decoradas com ambas as tintas não mostraram alterações detetáveis mesmo ao fim de 12 horas (figura 53 e 54), tempo substancialmente superior às 6 horas definidas pela norma para a duração máxima do teste.

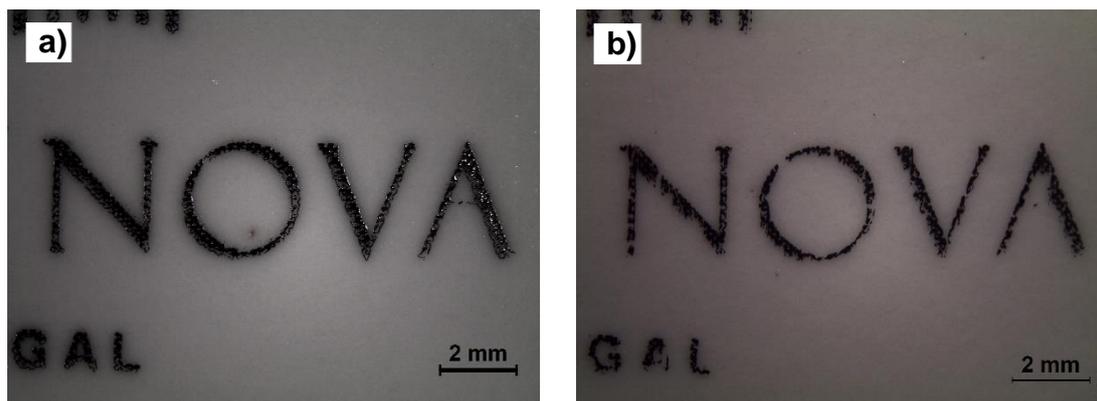


Figura 53 - Imagens da zona decorada com a tinta polimérica a) antes do teste de resistência ao ataque químico e b) após 12 horas de teste.

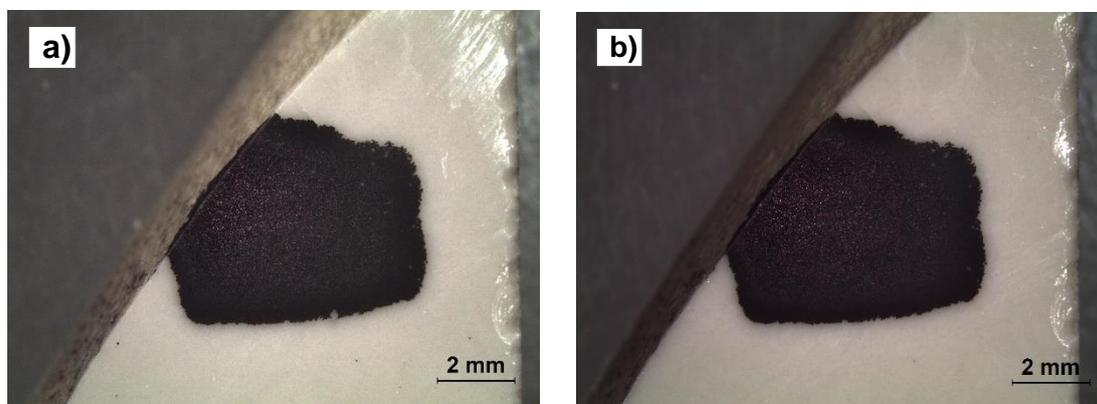


Figura 54 - Imagens da zona decorada com a tinta desenvolvida no presente trabalho e tratada com radiação laser a) antes do teste de resistência ao ataque químico e b) após 12 horas de teste.

O bom desempenho da decoração obtida com a tinta desenvolvida após tratamento com radiação laser mostra que a mesma pode substituir (com as vantagens associadas à utilização da impressão digital e ao nível da resistência à abrasão) a tinta polimérica atualmente utilizada pela Grestel para aplicar nas suas peças a identificação do produtor. Dado que esta marca é geralmente

colocada em superfícies planas das peças, os possíveis fenómenos de escorrimento da tinta estão minimizados.

Apesar de serem necessários testes e estudos adicionais, a tinta desenvolvida tem também o potencial de poder ser utilizada na decoração personalizada de peças. Na realidade, a implementação de um sistema de impressão digital combinado com tratamento com radiação laser permitirá à Grestel receber por meios digitais o motivo pretendido pelo cliente, enviá-lo imediatamente para a linha de decoração onde seria aplicado de uma forma automática e muito expedita em peças já prontas e armazenadas. Esta alteração contribuirá para aumentar a competitividade da empresa no contexto atual da Indústria 4.0.

4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

4.1. Conclusões

As principais conclusões que podem ser extraídas deste projeto dedicado ao desenvolvimento de uma tinta para aplicação por impressão digital e posterior tratamento com radiação laser de loiça em grés são as seguintes:

- A mistura comercial utilizada na preparação da tinta é constituída por um pigmento com estrutura do tipo espinela contendo os iões cromóforos ferro, cobalto e crómio, uma pequena quantidade de hematite e uma frita;

- A tinta de base aquosa obtida apresentou uma cor preta e as características dentro das gamas de valores recomendadas para a aplicação por impressão digital (apresentados a seguir entre parêntesis), nomeadamente:

- tamanho máximo das partículas = $0,8 \mu\text{m}$ ($0,2 - 1 \mu\text{m}$, para bicos de ejeção com diâmetro de $20 \mu\text{m}$);
- concentração de sólidos = 35% ($30\% - 40\%$);
- massa específica = $1,36 \text{ g.cm}^{-3}$ ($1,1 - 1,5 \text{ g.cm}^{-3}$);
- viscosidade = $11,3 \text{ mPa.s}$ ($4 - 30 \text{ mPa.s}$)
- potencial zeta = $37,7 \text{ mV}$ ($> \pm 20 \text{ mV}$)
- tensão superficial = $33,2 \text{ mN.m}^{-1}$ ($20 - 45 \text{ mN.m}^{-1}$);
- pH = 7,7 ($5 - 10$)
- números adimensionais de Reynolds (RE), de Weber (We) e de Ohnesorge (Oh) dentro da gama de valores considerada indicada e próximos de tintas comerciais recentes.

Estes resultados indicam que a tinta pode ser utilizada na decoração por impressão digital de substratos cerâmicos utilizando bicos de ejeção com diâmetro de aproximadamente $20 \mu\text{m}$, ou superior;

- A tinta desenvolvida apresentou uma boa adesão ao substrato vidrado após tratamento térmico com radiação laser. O filme contínuo e sem fissuras foi obtido para as condições de feixe correspondentes à potência de 12 W. Nestas condições, a incidência do feixe diretamente no vidrado não originou alterações visíveis do mesmo;

- Após o tratamento térmico com radiação laser com potência de 12 W, a tinta desenvolvida apresentou uma elevada resistência à abrasão e ao ataque químico. Resistiu a 5000 ciclos no teste de abrasão e a 12 horas de teste de ataque químico, praticamente sem alterações visíveis. Estes resultados contrastam com os obtidos com a tinta polimérica (utilizada atualmente pela Grestel para marcar a identificação do produtor) que, apesar de apresentar também uma elevada resistência ao ataque químico, no ensaio de resistência à abrasão foi completamente removida apenas após 200 ciclos.

4.2. Sugestões de trabalhos futuros

Para trabalho futuro, sugere-se o seguinte:

- Confirmar e otimizar o desempenho da tinta desenvolvida através da realização de testes de impressão digital;

- Testar as várias soluções propostas no presente trabalho para diminuir o escorrimento da tinta quando esta é aplicada em substratos cerâmicos com superfícies impermeáveis;

- Testar e otimizar as condições de tratamento térmico da tinta com radiação laser em diferentes vidrados;

- Desenvolver tintas utilizando diferentes pigmentos (diferentes cores) e meios suspensores;

- Substituir a moagem com moinho de bolas planetário por micronização, de forma a tornar possível a produção da tinta em maior escala da tinta;

- Implementar um sistema de impressão digital equipado com uma fonte de radiação laser para aplicar, de forma automática e muito expedita, decoração personalizada em peças cerâmicas já prontas e armazenadas.

Referências bibliográficas

- [1] I. Hutchings, “Impressão Jato de Tinta para Decoração de Revestimentos Cerâmicos: Tecnologia e Oportunidades”, *Revista Cerâmica Ind.*, vol. 15, no. 2, pp. 7–14, 2010.
- [2] H. J. C. de Oliveira, "Apontamentos de Vidrados Cerâmicos", 2017.
- [3] J. A. Bogas, “Materiais Cerâmicos”, *Mater. Construção*, pp. 23–27, IST, Lisboa, 2013.
- [4] S. P. Ferreiro, “Moldes poliméricos porosos para prensagem de pasta plástica de grés” Relatório de Estágio, Universidade de Aveiro, 2016.
- [5] M. Almeida, “Apontamentos de Tecnologia Cerâmica”, Universidade de Aveiro, 2017.
- [6] I. Rodrigues, “Reutilização de moldes poliméricos porosos utilizados na conformação de peças cerâmicas por prensagem de pasta plástica e por enchimento sob pressão”, Projeto Industrial, Universidade de Aveiro, 2017.
- [7] I. Rodrigues e T. Ferreira, “Processos de Decoração de Loiça de Mesa”, Monografia, Universidade de Aveiro, 2017.
- [8] V. Sanz Solana, “Tecnologia de Impressão por Jato de Tinta para Decoração de Placas Cerâmicas”, *Revista Cerâmica Ind.*, vol. 20, no. 3, 2015.
- [9] Y. Reig, L. Vicente, A. Mateu e C. Feliu, “Decoração Cerâmica com Tecnologias de Jato de Tinta (Inkjet): 2ª Parte”, *Revista Cerâmica Ind.*, vol. 17, no. 1, pp. 7–14, 2012.
- [10] B. Derby, “Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 395–414, 2010.
- [11] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini e C. Zanelli, “Pigmentos Cerâmicos para Tintas de Decoração Digital: Visão Geral”, *Revista Cerâmica Ind.*, vol. 17, no. 5, 2012.
- [12] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli e P. Zannini, “Tecnologia Jato de Tinta para Decoração Digital de Placas Cerâmicas: Visão Geral”, *Revista Cerâmica Ind.*, vol. 19, no. 2, pp. 7–13, 2014.
- [13] M. Mikolajek, A. Friederich, W. Bauer e J. R. Binder, “Requisitos para Suspensões Cerâmicas para Impressão por Jato de Tinta”, *Revista*

- Cerâmica Ind.*, vol. 20, no. 1, pp. 7–12, 2015.
- [14] R. M. Pashley e M. E. Karaman, "Applied Colloid and Surface Chemistry", John Wiley & Sons, 2004.
- [15] A. Pascual *et al.*, "Ceramic tile decoration by laser technology", *Journal CFI Ceram. Forum Int.*, vol. 82, no. 3, pp. 3–17, 2005.
- [16] P. N. Lyubomir Lazov, Hristina Deneva, "Laser Marking Methods", *Int. Sci. Pract. Conf.*, vol. 1, June, pp. 108–115, 2015.
- [17] Linx Printing Technologies, "Understanding laser marking technologies." , <https://www.linxglobal.com/en/white-papers/understanding-laser-marking-technologies-white-paper/>. [acedido em 11-Nov-2019].
- [18] J. Llop, T. Stoyanova Lyubenova, E. Barrachina, M. D. Notari, I. Nebot e J. B. Carda, "The ceramic industry in Spain: Challenges and opportunities in times of crisis", *Journal CFI Ceram. Forum Int.*, vol. 91, no. 6–7, 2014.
- [19] H. D. Vora e N. B. Dahotre, "Laser surface heat treatment and modification", *Journal ASM International*, vol. 171, no. 11, pp. 45–47, 2013.
- [20] A. El Gamal *et al.*, "The effect of CO₂ and Nd: YAP lasers on CAD / CAM Ceramics: SEM, EDS and Thermal studies", *Journal Laser Therapy*, 2016.
- [21] D. S. A. Mahmud, A. A. Khan, M. A. Munot, N. Glandut e J. C. Labbe, "Laser surface treatment of porous ceramic substrate for application in solid oxide fuel cells", *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 146, no. 1, pp. 1–7, 2016.
- [22] D. Chmielewska, B. Synowiec, A. Olszyna, J. Marczak, A. Sarzyński e M. Strzelec, "Migration of elements in colour layers deposited on a ceramic substrate under the influence of laser treatment", *Journal Phys. Procedia*, vol. 5, pp. 407–415, 2010.
- [23] A. Sarzyński, D. Chmielewska, J. Marczak, A. Olszyna, M. Strzelec e R. Gebel, "Effects of laser fusing of colour ceramic layers with glass surface during front-side and back-side glass irradiation", *Journal Photonics Lett. Pol.*, vol. 7, no. 3, pp. 63–65, 2015.
- [24] V. J. Rico *et al.*, "Laser treatment of nanoparticulate metal thin films for ceramic tile decoration", *Journal ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 37, pp. 1–23, 2016.
- [25] Grestel, " <http://www.grestel.pt/Institucional/tabid/961/language/pt-PT/Default.aspx>. [acedido em 22-Nov-2018].
- [26] AICEP - Agência para o Investimento e Comércio Externo de Portugal,

- “Exportações de cerâmica e cristalaria com forte crescimento”, *Revista Portugal Global*, 98, p. 13, 2017.
- [27] Grestel, “Seminário - Processo de Fabrico”, 2017.
- [28] J. W. Kwon *et al.*, “Optimization of aqueous nano ceramic ink and printing characterization for digital ink-jet printing”, *Journal of Korean Ceram. Soc.*, vol. 54, no. 6, pp. 478–483, 2017.
- [29] O. B. P. (OBP), “ISO 11998:2006(en) Paints and varnishes — Determination of wet-scrub resistance and cleanability of coatings,” 2006. [Online]. Available: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:11998:ed-2:v1:en>. [acedido em 04-Nov-2019].
- [30] N. Saude, N. M. A. Isa, M. Ibrahim e M. H. I. Ibrahim, “A study on contact angle and surface tension on copper-ABS for FDM feedstock”, *Journal Appl. Mech. Mater.*, vol. 607, pp. 747–751, 2014.

