

Efeito da Densidade e Viscosidade da Tinta sobre a Variação de Tonalidade em Decoração por Serigrafia

Fábio F. Costa^a, Anselmo O. Bosch^{b*}

^a*Cerâmica Chiarelli S.A. - Mogi Guaçu, SP*

^b*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos - LaRC*

Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Rod. Washington Luiz, Km 235, 13565-905 São Carlos - SP

**e-mail: daob@power.ufscar.br*

Resumo: O objetivo do presente trabalho foi estudar os efeitos de dois dos principais parâmetros de controle utilizados industrialmente na preparação de tintas serigráficas, a densidade e viscosidade, sobre a variação de tonalidade das peças após a queima. Os resultados obtidos indicam que o controle da densidade é o parâmetro mais relevante e que merece especial atenção para se evitar variações de tonalidade.

Palavras-chave: *variação de tonalidade, decoração, serigrafia*

1. Introdução

De uma forma geral, pode-se dizer que os aspectos relevantes para a determinação da qualidade técnica de revestimentos cerâmicos constam da norma NBR ISO 13.006 e representam as características necessárias para que um revestimento cerâmico possa desempenhar suas funções a contento. Essas características podem ser subdivididas em três classes:

- a) características dimensionais e qualidade superficial;
- b) propriedades físicas; e
- c) propriedades químicas.

Dentre essas características, a qualidade superficial, ou aspecto visual, é um dos fatores mais importantes. O aspecto visual pode ser avaliado pelo design (ou desenho) e pela constância das características do mesmo, exceto quando as variações são propositais. Nesse sentido, via-de-regra o que se deseja são peças idênticas sob todos os aspectos.

No que se refere à qualidade dos revestimentos cerâmicos, um dos requisitos mais difíceis de ser atendido é a estabilidade de tonalidade das peças, não somente entre as várias vezes que se volta uma referência em produção como também durante uma mesma produção. Essa dificuldade se torna ainda maior para peças com várias aplicações serigráficas diferentes o que, de uma forma geral, tem sido

uma forte tendência de mercado nos últimos anos. Cabe salientar ainda que não existem valores estabelecidos por norma e as empresas que prezam a qualidade geralmente trabalham com níveis de exigência bastante rígidos, porém, subjetivos.

Como a variação, e conseqüentemente, a abertura de tons em revestimentos cerâmicos afeta tanto a gestão de estoque e produção quanto a credibilidade da marca em um mercado tão competitivo, todo estudo que visa um controle maior dessas variações é essencial.

A dificuldade para se manter a tonalidade das peças dentro de limites aceitáveis, em parte, se deve ao grande número de variáveis envolvidas. Muito embora a literatura faça ampla referência àquelas que afetam a tonalidade das peças, praticamente todo o processo gera variações de tom e não há consenso com relação às mais significativas e que mereçam atenção especial¹⁻⁷. Nesse sentido, o técnico ao preparar uma nova tinta ou se defrontar com o problema de variação de tonalidade tem dificuldades em identificar o que deve ser controlado. Na prática, entretanto, na preparação da tinta há fundamentalmente dois aspectos a serem controlados, a densidade e a viscosidade. Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência das variáveis densidade aparente e viscosidade da tinta serigráfica sobre

a variação de tonalidades de peças decoradas por serigrafia plana convencional e estabelecer relações entre o tipo de corante utilizado na tinta e as variáveis estudadas.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais utilizados

Os testes foram realizados em sua maioria em plantas industriais, fazendo uso de massa, engobe, esmaltes e corantes comumente empregados nos processos de fabricação das empresas. A seguir são realizados alguns comentários a respeito dos materiais empregados nas diversas etapas do trabalho.

2.1.1. Massa

Foi empregada uma massa utilizada na fabricação de revestimentos porosos por monoqueima (classe BIII – ISO 13.006) através do processo “via úmida”. Sua composição envolve a participação de argilas brancas, quartzo, filito e calcita e se caracteriza pela alta estabilidade dimensional que apresenta durante a queima. A escolha desse tipo de massa foi estratégica por sofrer menores variações de curvas de queima de todas as outras classes.

A Tabela 1 apresenta a composição química da massa empregada no estudo.

2.1.2. Engobe

Para o cumprimento das diferentes etapas do trabalho, foi utilizado um engobe de características constantes, alta opacificação e refratariedade, para anular eventuais desvios de cor da base e não haver o comprometimento dos resultados colorimétricos.

2.1.3. Esmaltes

Com relação ao esmalte, todas as características químicas, físicas e de aplicação permaneceram constantes, visto que o objetivo era avaliar a influência das características da tinta serigráfica sobre a tonalidade do produto final.

Fez-se uso de um esmalte típico para monoqueima de produtos porosos, cuja temperatura de amolecimento é mais elevada e a viscosidade no intervalo de trabalho também.

A Tabela 2 apresenta a composição química típica do esmalte empregado, segundo os dados fornecidos pelos fabricantes.

Tabela 1. Composição química (%) da massa utilizada.

Massa	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PF
BIII	59,96	15,54	1,64	0,88	7,21	0,80	0,32	1,72	11,86

Tabela 2. Composição química (%) aproximada do esmalte utilizado.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	CaO	MgO	ZnO
50-60	4-7	2-6	<1	2-4	-	8-15	1-3	8-12

2.1.4. Base serigráfica

A base serigráfica, também conhecida como fluxo serigráfico, é composta por uma frita única ou uma mistura de fritas obtidas de forma análoga às fritas de esmaltes e engobes. Entretanto, após a fritagem e secagem em estufa, ocorre mais uma etapa na fabricação que é a de micronização, como feita para os corantes. Dessa forma, a frita se apresenta como um pó fino com granulometria específica e características de alta dispersão, o que facilita seu emprego e proporciona propriedades reológicas mais adequadas.

Fez-se uso de uma base transparente típica de monoqueima de produtos porosos, cuja temperatura de amolecimento é mais elevada e a viscosidade no intervalo de trabalho também, similar ao esmalte.

A curva granulométrica e a composição química da base empregada encontram-se respectivamente na Figura 1 e na Tabela 3.

2.1.5. Veículo serigráfico

Foi utilizado para as tintas um veículo serigráfico hidrossolúvel comum, a base de etilenoglicol, dietilenoglicol e monopropilenoglicol. Optou-se por não utilizar veículo do tipo no-fix para manter as características de viscosidade inalteradas.

2.1.6. Corantes

Os corantes utilizados foram de cinco radicais diferentes dos mais comuns empregados atualmente na indústria de pisos e revestimentos. Foram escolhidos com base nas características de alta dispersão, estabilidade granulométrica, estabilidade química a altas temperaturas, compatibilidade com a base e veículo serigráfico empregados, ampla utilização em desenvolvimentos de produtos por apresentarem versatilidade e repetibilidade de cores naturais. A seguir, na Tabela 4 estão as características principais dos corantes e na Figura 2 são apresentadas suas curvas granulométricas.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação da tinta matriz

Foi preparada uma tinta matriz base em lote único para posterior divisão em lotes secundários. Essa preparação foi feita em agitador coloidal com a função de apenas dis-

pensar a matéria-prima sólida no meio líquido, no caso a frita micronizada no veículo hidrossolúvel, proporcionando uma mistura uniforme, fundamental para o desenvolvimento da cor. Como não houve moagem das partículas, a granulometria homogênea e constante foi função da matéria-prima original. A não introdução de aditivos visou manter constante a viscosidade da base.

2.2.2. Preparação das tintas secundárias

As tintas secundárias foram preparadas com os corantes de radicais diferentes, compondo cinco tintas com a base transparente e veículo serigráfico. Essa preparação foi análoga à da tinta matriz, em agitador coloidal para dispersão e homogeneização. Até este ponto, não foram adicionados quaisquer aditivos, sejam floculantes ou defloculantes. O tempo de agitação de cada lote secundário foi igual para todas as tintas.

2.2.3. Preparação das tintas terciárias

As tintas secundárias foram subdivididas em lotes e sofreram variações sucessivas e decrescentes, primeiramente da densidade aparente, variando-se 0,05 g/cm³ a partir de

1,80 g/cm³ até 1,65 g/cm³; formando lotes terciários Tp1 a Tp4 utilizando-se para tal o mesmo veículo serigráfico da preparação da tinta, mantendo-se constante o valor da viscosidade em 15 segundos, utilizando-se floculantes específicos. Posteriormente, lotes das tintas secundárias sofreram variações da viscosidade, variando-se 5 segundos no intervalo de 10 até 25 segundos, formando lotes terciários Tv1 a Tv4; utilizando-se para tal defloculantes e floculantes eletroestéricos comuns, mantendo-se a densidade constante e igual a 1,75 g/cm³. É importante salientar que todas as suspensões foram reologicamente estabilizadas, conforme recomendações bibliográficas.

2.2.4. Densidade aparente das tintas serigráficas

Coletou-se uma alíquota de 100 cm³ das suspensões e determinou-se a massa (Mu) deste volume conhecido. A densidade da suspensão pode ser calculada através da expressão:

$$D_{susp} = \frac{Mu}{V_{susp}} \quad (1)$$

Tabela 3. Composição química (%) aproximada da base utilizada.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	CaO	MgO	ZnO
60-70	5-7	6-8	<1	2-4	-	3-5	1-2	2-3

Tabela 4. Principais características dos corantes utilizados.

Corante	Radical	Estrutura	Estabilidade	T máx.(°C)	Dispersão
Amarelo	Zr.Pr.Si	ECM	Alta	1300	Alta
Azul	Co.Al.Si	Espinélio	Alta	1300	Alta
Marrom	Fe.Cr.Zn	Espinélio	Alta	1200	Alta
Cinza	Zr.Ni.Co.Si	Espinélio	Alta	1200	Alta
Preto	Co.Fe.Ni	Espinélio	Alta	1300	Alta

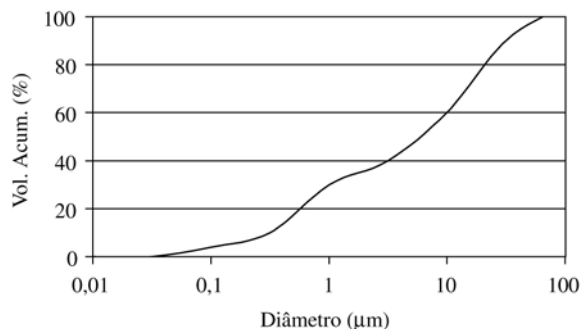


Figura 1. Curva de Distribuição Granulométrica da base serigráfica empregada.

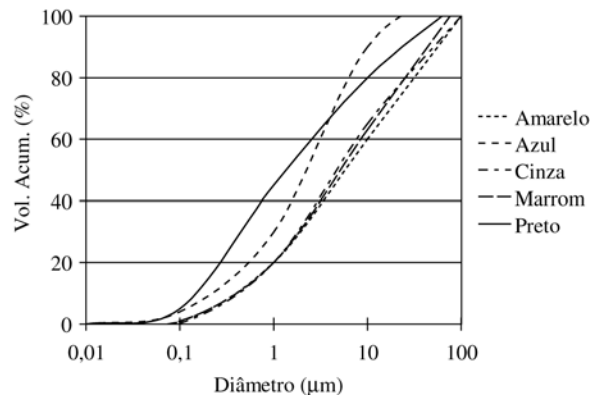


Figura 2. Curvas de Distribuição Granulométrica dos corantes empregados.

2.2.5. Viscosidade das tintas serigráficas

O tempo de escoamento é utilizado como uma medida indireta da viscosidade das suspensões, visando adequar suas propriedades para a etapa de aplicação. Utilizou-se um viscosímetro copo Ford nº 6, com capacidade de 100 cm³ e determinou-se o tempo em segundos necessário para que as suspensões escoassem completamente através do orifício do mesmo.

O resultado é expresso em forma de tempo de escoamento e fornece indicativos da facilidade de fluxo apresentada pelas suspensões.

2.2.6. Aplicação das tintas em serigrafia plana

As tintas para a avaliação dos efeitos da densidade aparente e viscosidade na tonalidade das peças foram aplicadas sobre peças industriais. Peças prensadas em condições normais de trabalho foram engobadas e esmaltadas na linha de produção.

As suspensões apresentavam densidade e viscosidades controladas de acordo com os procedimentos análogos aos descritos anteriormente. Durante a aplicação procurou-se controlar a espessura das camadas aplicadas, através do peso de esmalte e engobe aplicado sobre as peças. Este fator foi determinado por diferença de peso da peça, antes e após a aplicação das camadas de engobe e esmalte.

Foi utilizada uma única tela para cada série de aplicações de uma tinta secundária, eliminando possíveis variações relativas à troca de tela. Essa tela foi confeccionada em tecido de poliéster de alta densidade com 73 fios/cm, padronizada utilizando uma lupa conta-fios; tensão de estiramento de 20,0 N/cm², padronizada com auxílio de um tensômetro comum; e camada de emulsão também padronizada e constante, utilizando para inspeção e controle um micrômetro. A malha 73 foi escolhida para fornecer dados uniformes ao instrumento de medida de cores.

O desenho da tela foi composto por cinco círculos simetricamente dispostos nos cantos e centro do desenho. A fim de possibilitar uma centralização mais eficiente, o desenho foi composto também de uma moldura que se enquadra às laterais da peça, como mostra a Figura 3.

Foram mantidas constantes as variáveis relativas à máquina serigráfica, como a pressão de espátula; controlada mecanicamente com os recursos da máquina; a distância tela-peça; controlada utilizando-se uma trena milimétrica e um ponto fixo de referência; a velocidade de serigrafia; também ajustada previamente com recursos da máquina; e quantidade volumétrica de tinta sobre a tela; medida em béquer; para cada lote secundário. Isso foi necessário para se eliminar as possíveis variações relativas ao equipamento. A espátula para cada série de lote secundário foi do mesmo material, de mesma dureza, aferida e retificada de forma a ter as faces ortogonais ao plano da tela. Também foi constante a temperatura das peças antes da serigrafia. Essa variável

será controlada medindo-se a temperatura a um metro de distância da entrada da tela com auxílio de um pirômetro laser. Peças mais quentes ou mais frias que o valor especificado foram descartadas.

Para cada série de testes das tintas secundárias, foram serigrafadas 10 peças previamente engobadas e esmaltadas, sendo que apenas as seis peças finais geraram dados. As quatro primeiras peças foram descartadas. A camada de tinta aplicada foi medida para cada peça em balança de precisão de 0,01 g.

2.2.7. Queima das peças

Para todos os ensaios, a queima foi realizada empregando-se fornos industriais de passagem rápida a rolos. Tomou-se o cuidado de realizar a queima de todas as peças na fileira central do forno, a fim de se evitar variações na temperatura de queima, decorrentes dos gradientes de temperatura existentes entre o centro e as laterais dos fornos industriais, o que comprometeriam seriamente as medidas colorimétricas.

Para a massa em questão, a queima foi realizada a 1130 °C, com ciclo total de queima de 30 minutos.

2.2.8. Determinação das coordenadas cromáticas

A determinação quantitativa dos resultados foi realizada nas dependências do Laboratório de Desenvolvimento e Controle de Corantes da Johnson Matthey do Brasil S. A.

Esse controle quantitativo das tonalidades foi feito utilizando-se um colorímetro Minolta Chroma Meter CR-231, com $\Delta E < 0,5$ como referência, sendo que este valor é o adotado industrialmente para liberação de tonalidades.

As medidas foram tomadas no centro de cada um dos cinco círculos do desenho anteriormente esquematizado na Figura 3. A média dessas medidas gerou um valor para cada peça e a média das peças, um valor de ΔE para cada lote secundário.

O sistema de coordenadas cromáticas utilizado foi o CIE 1976 L*a*b* (CIELAB) caracterizado por três parâmetros:

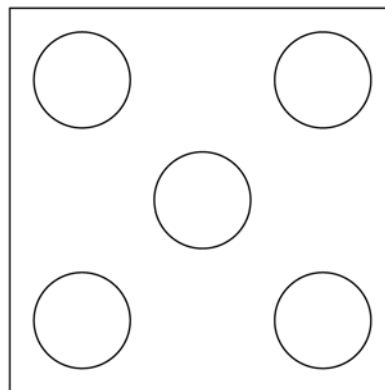


Figura 3. Desenho esquemático da tela plana utilizada.

- i L*: coordenada que indica a posição da amostra em relação ao branco ($L^* = 100$) e negro ($L^* = 0$);
- ii a*: coordenada que indica posição da amostra entre o vermelho ($a^* > 0$) e o verde ($a^* < 0$);
- iii b*: coordenada que indica a posição da amostra entre o amarelo ($b^* > 0$) e o azul ($b^* < 0$).

As condições de operação do equipamento, conforme procedimento recomendado por Sanches⁸ foram as seguintes:

- i Fonte iluminante: CIE D₆₅, luz do dia médio;
- ii Observador padrão: CIE 10°;
- iii Componente especular: inclusa;
- iv Componente ultravioleta: inclusa.

2.3. Metodologia

Uma vez obtidos os resultados, foram traçados diagramas de $\Delta E \times$ densidade aparente, $\Delta E \times$ viscosidade, que exprimem as relações entre a variação de tonalidade e densidade e viscosidade por tipo de corante.

Visando compreender os efeitos que a densidade aparente e a viscosidade exerceram sobre a tonalidade de revestimentos decorados, o trabalho foi subdividido em 2 etapas:

2.3.1. Efeito da densidade aparente

Determinou-se qual corante é mais sensível às alterações de densidade aparente comparando-se a inclinação das curvas dos diagramas para cada corante.

2.3.2. Efeitos da viscosidade

Determinou-se qual corante é mais sensível às alterações de viscosidade comparando-se a inclinação das curvas dos diagramas para cada corante.

3. Resultados

3.1. Efeitos da densidade aparente

Podia-se esperar que, de uma maneira geral, conforme os valores de densidade das tintas se tornassem mais baixos, a cor perderia sua intensidade; $L \rightarrow 0$; e a variação ΔE seria crescente.

Evidenciou-se que a mudança da densidade aparente altera a natureza e a intensidade da tonalidade das peças. A determinação gráfica de ΔE foi condizente com as medidas de densidade, indicando a intensidade da variação para cada tipo de corante.

De acordo com a Figura 4, pode-se observar que conforme os valores de densidade das tintas se tornam mais baixos, a variação ΔE foi crescente para todos os tipos de corantes analisados, pois visual e instrumentalmente, a cor perdeu sua intensidade. Isso é coerente, uma vez que a quantidade de material sólido depositado e a consequente concentração de corante diminuiu com a queda da densidade. É interessante observar que para todos os corantes analisados, a curva de variação ΔE mostrou-se crescente e

sem uma tendência à estabilização. Todos tendem exponencialmente a valores “infinitos” a partir de variações de densidade em torno de 6 a 10%. Para os corantes amarelo e azul, a variação de tonalidade mostrou-se mais intensa, possivelmente devido à maior sensibilidade da visão humana para as cores na faixa do amarelo, verde e azul. Para este último, a distribuição granulométrica com menores tamanhos de partícula pode contribuir para um maior desenvolvimento de cor e assim, maior sensibilidade a variações. Raciocínio análogo pode ser aplicado aos corantes cinza e preto. Por terem uma menor sensibilidade à percepção, mesmo com variações de grande escala da densidade, ambas não apresentam variações de tonalidade significativas.

3.2. Efeitos da viscosidade

Contrariamente à densidade aparente, conforme os valores de viscosidade das tintas se tornassem mais baixos, a cor ganharia em intensidade; $L \rightarrow 100$; e a variação ΔE tenderia a aumentar.

As curvas indicam que alterações de viscosidade acarretam em valores maiores de variação de tonalidade (Figura 5).

Os efeitos da viscosidade na variação de tonalidades mostraram-se muito mais amenos que no caso da densidade

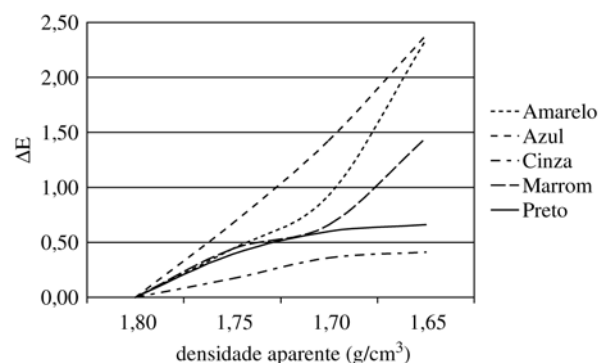


Figura 4. Efeito da variação da densidade aparente sobre o ΔE .

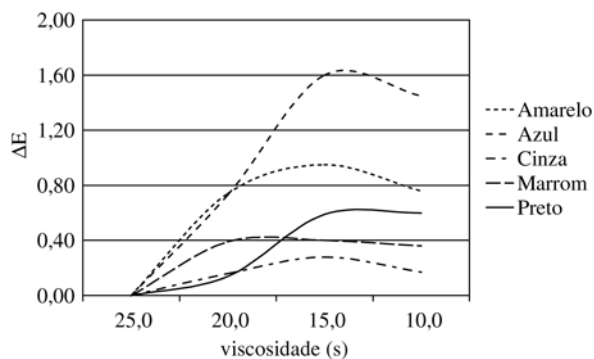


Figura 5. Variação de ΔE com a variação da Viscosidade.

de aparente. Para se obter variações de cores perceptíveis à visão humana num mesmo nível da variação causada pela mudança de densidade, são necessárias variações que chegam à ordem de 20%.

O fato de todos os corantes acompanharem as tendências de estabilização após altas taxas de variação de viscosidade demonstra que baixas viscosidades de trabalho são requeridas. Entretanto, observou-se que a deformação do ponto de impressão é limitante dessa característica. Abaixo de 10 segundos, o ponto se torna um borrão e sua aplicação por serigrafia plana torna-se inviável. Além disso, na prática de várias decorações, um ponto deformado em combinação com um outro sobreposto não deformado gera o efeito auréola, destruindo a conjunção de desenhos.

O comportamento para cada tipo de corante foi análogo ao caso da densidade, demonstrando que independentemente da propriedade estudada, alguns corantes, como o azul e o amarelo, têm mais sensibilidade a variações de tonalidade que outros, fato que também pode ser atribuído à distribuição granulométrica e à curva de sensibilidade da visão humana.

4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, a densidade é a característica que afeta de maneira mais expressiva a tonalidade das peças decoradas, sendo a viscosidade um parâmetro menos relevante. Os gráficos gerados para cada tipo de corante demonstram claramente que a viscosidade é uma característica bem mais flexível para se trabalhar do que a densidade, uma propriedade mais relevante e que deveria ser melhor controlada industrialmente. Variações industriais da ordem de cinco pontos percentuais são consideradas normais na prática. Isso se torna preocupante quando se nota que para alguns casos, como para o corante azul, apenas 2% de variação da densidade já são suficientes para a percepção humana de variação de tom. Para o mesmo corante, a viscosidade, apesar de permitir níveis de variação maiores, demonstra que o controle da característi-

ca não deve ser negligenciado. O mesmo vale para o corante amarelo e o marrom. Os corantes cinza e preto permitem controles menos rigorosos, pois a perda da intensidade não é o principal fator de variação ΔE , e sim o aparecimento dos comentados sub-tons de azul, verde e marrom.

Referências

1. Sanz, V.; Sànchez, E. et al. Influência da serigrafia sobre a variação de tonalidade de revestimentos cerâmicos, **Cerâmica Industrial**, v.4, n. 1/6, p. 19-26, 1999.
2. Pessler, A. Considerações sobre a variação de tonalidades: problemas e oportunidades, **Cerâmica Industrial**, v.4, n. 1/6, p. 7-10, 1999.
3. Peñalver, P.; Marti, V. et al. Estudo das variáveis de controle da aplicação serigráfica e sua influência sobre a dispersão de tonalidades em revestimentos cerâmicos, **Cerâmica Industrial**, v. 1., n. 2, p. 47-53, 1996.
4. Bernardin, A. M.; Riella, H. G. Variação de tonalidades em placas cerâmicas e escalas colorimétricas: CMC \times CIELAB \times CIELCH, **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 1/6, p. 43-46, 1999.
5. Peris-fajarnès, G.; Alcañiz, M. et al. Análise quantitativa de impressão serigráfica que afetam as mudanças de tonalidade em pisos cerâmicos serigrafados, **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 1/2, p. 7-16, 1998.
6. Bermúdez, S.; Corma, P. et al. Influencia de las variables de serigrafiado sobre la presencia de tonalidades em baldosas cerâmicas, **Anais do Qualicer 98**, p. 97-99, 1998.
7. Marti, V.; Notari, D. et al. Método racional de preparação e ajuste de tintas serigráficas, **Cerâmica Industrial**, v.3, n. 4/6, p. 06-12, 1998.
8. Bou, E.; Gazulla, M. F.; Orts, M. J.; Sànches, E.; Sanz, V.; Viciano, F. Determinación de las coordenadas cromáticas de una superficie, Manual para el Control de la Calidad de Materias Primas empleadas en la Preparación de los Vidriados Cerâmicos, **Instituto de Tecnología Cerâmica - AICE**, Castellón, 310-311, 2000.