

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica  
e de Materiais – PPGE3M

**Performance de tintas digitais para  
revestimentos cerâmicos: análise  
microestrutural, de propriedades físicas e  
comparação colorimétrica**

DOUGLAS DE SOUZA RODRIGUES  
Engenheiro de Produção

Dissertação para obtenção de título de  
*Mestre em Engenharia*

Porto Alegre - RS  
2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica  
e de Materiais – PPGE3M

**Performance de tintas digitais para  
revestimentos cerâmicos: análise  
microestrutural, de propriedades físicas e  
comparação colorimétrica**

DOUGLAS DE SOUZA RODRIGUES  
Engenheiro de Produção

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre – RS

2018

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Engenharia, na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Dra. Luana Góes Soares

Dr. Janio Venturini Jr.

Dr. Eduardo Schneider

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Novembro de 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pela força, aos meus pais pelo incentivo e manutenção financeira durante o período do mestrado. Agradecimento especial à Jessica que me ajudou bastante, aos professores que me orientaram para que esse trabalho pudesse ser concluído: Prof. Bergmann e Profa. Annelise. À todos os integrantes do LACER e do NORIE pela ajuda com conceitos e esclarecimentos sobre ensaios e ao Prof. Marcelo do laboratório de Laser & Óptica. Devidos agradecimentos à Eliane Revestimentos Cerâmicos pelo total apoio durante a pesquisa.

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVO GERAL .....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3.1. LUZ E COR.....	4
3.2. PERCEPÇÃO DE COR PELO OLHO HUMANO.....	6
3.2.1. O TRIPÉ TONALIDADE, LUMINOSIDADE E SATURAÇÃO .....	7
3.3. BREVE HISTÓRICO DOS ESPAÇOS DE CORES.....	7
3.4. MODELOS RGB E CMYK .....	11
3.5. DIAGRAMAS CROMÁTICOS .....	13
3.6. COLOIDES .....	15
3.7. TECNOLOGIA DIGITAL DE IMPRESSÃO .....	18
3.7.1. IMAGEM DIGITAL .....	19
3.7.2. MÉTODOS DE GERAÇÃO DE GOTA.....	20
3.8. TINTAS PARA IMPRESSÃO DIGITAL CERÂMICA.....	22
4. METODOLOGIA.....	26
4.1. MATERIAIS.....	26
4.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	27
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	27
4.2.1.1 MORFOLOGIA .....	27
4.2.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA.....	27
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS.....	28
4.2.2.1 DENSIDADE .....	28
4.2.2.2 TENSÃO SUPERFICIAL .....	28
4.2.2.4 ÁREA SUPERFICIAL .....	28
4.2.2.5 COLORIMETRIA .....	29
4.2.2.6 DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> .....	29
4.2.2.7 VISCOSIDADE E COMPORTAMENTO REOLÓGICO .....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	30
5.1.1 MORFOLOGIA .....	30
5.1.1.1 MICROSCOPIA ÓPTICA .....	30
5.1.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	32

5.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA.....	38
5.1.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	38
5.1.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	41
5.1.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	44
5.2 PROPRIEDADES FÍSICAS .....	46
5.2.1 DENSIDADE , TENSÃO SUPERFICIAL E VISCOSIDADE .....	46
5.2.2 GRANULOMETRIA .....	46
5.2.3 ÁREA SUPERFICIAL .....	47
5.2.4 COLORIMETRIA .....	48
5.2.5 DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> .....	53
5.2.6 COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	58
6. CONCLUSÃO .....	61
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

## LISTA DE FIGURAS

Figura 0-1 - Levantamento de artigos utilizando as palavras chave do trabalho. ....	2
Figura 3.1 - Espectro visível. Fonte: (HOLDSCHIP, 2008b) .....	4
Figura 3.2 - Espectro visível (HOLDSCHIP, 2008a). .....	5
Figura 3.3 - Triestímulo ocular divisor de cores. (FRASER, 2005) .....	6
Figura 3.4 - Espaço de Cores de Pitágoras (Fischer, 1999) .....	8
Figura 3.5- Espaço de cores de Newton (Feitosa <i>et al.</i> , 2006) .....	10
Figura 3.6 - Espaço de Cores de Goethe e as duas tríades cromáticas: RGB e CMY (POSSEBON, 2016) .....	11
Figura 3.7 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 incluindo uma comparação de uma gama RGB exibida em um monitor (triângulo preto) <i>versus</i> a gama de cores CMYK no jornal impresso (linha tracejada) (MCGAVIN; STUKENBORG; WITKOWSKI, 2005). .	12
Figura 3.8 - Na parte de cima da figura, temos as cores atualmente utilizadas na impressão de revestimentos cerâmicos e na parte de baixo, as cores ideais para uma impressão de maior qualidade (WATANABE; HIBINO; SAKAKIBARA, 2012). .....	13
Figura 3.9 - Diagrama cromático CIELab (MOHAMMADI; YOUSEFI; EHSANI, 2015).	15
Figura 3.10 - Origem e eixos de uma imagem digital (Gonzalez, 2000) .....	19
Figura 3.11 - Imagem de resolução 40x30 pixels a esquerda e de 640x480 pixels a direita (LEÃO, 2005). .....	20
Figura 3.12 - Esquema cabeçote de impressão CIJ, mostrando o fluxo contínuo e a calha utilizada para o reaproveitamento das gotas indesejadas que são recaptadas (DERBY, 2015). .....	21
Figura 3.13 - Esquema do funcionamento de cabeças de impressão DOD; a) cabeçote térmico e em b) atuador piezoelétrico (DERBY, 2015). .....	21
Figura 3.14 - Compostos tipicamente utilizados para coloração na indústria cerâmica (DONDI <i>et al.</i> , 2012b).. .....	214
Figura 4.1 - Organização da caracterização das tintas por ordem de realização.....	26
Figura 5.1 – Imagens das tintas aplicadas no substrato nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C.....	30
Figura 5.2 - Imagem aumentada através de microscópio óptico das amostras: a) TAMA; b) TAZU; c) TMAG e d) TPRE. ....	30
Figura 5.3 - TDBEG (a); TDMAR (b) e TDPRE (c). .....	31
Figura 5.4 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura da amostra TDBEG aumentada em 100x e 2500x . .....	33

Figura 5.5 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura da amostra TDBEG aumentada em 100x e 2500x .....	35
Figura 5.6 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura da amostra TAZU aumentada em 100x e 2500x .....	35
Figura 5.7 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura da amostra TMAG aumentada em 100x e 2500x .....	35
Figura 5.8 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura da amostra TDPRE aumentada em 100x e 2500x .....	35
Figura 5.9 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura da amostra TPRE aumentada em 100x e 2500x .....	35
Figura 5.10 - DRX da amostra TAMA. ....	40
Figura 5.11 - DRX da amostra TMAG. ....	40
Figura 5.12 - DRX da amostra TAZU. ....	41
Figura 5.13 - DRX da amostra TDBEG.....	42
Figura 5.14 - DRX da amostra TDMAR. ....	42
Figura 5.15 - Espectroscopia Raman para TDMAR. ....	43
Figura 5.16 – Pico padrão para cromita.....	44
Figura 5.17 - Gráfico da viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para as amostras TAZU, TMAG, TPRE E TAMA.....	59
Figura 5.18 - Gráfico da viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para as amostras TDAZU, TDMAR, TDBEG e TDPRE.....	60
Figura 5.19 - Diferença V2 (A) avaliada em três papéis diferentes para as tintas convencionais comparadas a sua cor antes da utilização. Diferença V2 (B) entre as tintas digitais aplicadas em vários tipos de papéis em temperatura ambiente e tintas convencionais.....	52
Figura 5.20 – Diferença colorimétrica V1 avaliada para tintas digitais aplicadas à temperatura ambiente em vários tipos de papel e comparadas com elas mesmas antes da aplicação.....	53
Figura 5.21 - Gráfico k/s <i>versus</i> energia para as amostras TDAZU. ....	53
Figura 5.22 - Gráfico k/s <i>versus</i> energia para as amostras TDPRE.....	54
Figura 5.23 - Gráfico k/s <i>versus</i> energia para as amostras TDBEG.....	55
Figura 5.24 - Gráfico k/s <i>versus</i> energia para as amostras TDMAR.....	57
Figura 5.25 - Relação de valores de <i>band gap</i> com comprimento de onda do espectro luminoso (ALVES, 2008). ....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Tipos de coloides (UFCSPA, [s.d.]).....	16
Tabela 3.2 - Propriedades requeridas às tintas pelos fabricantes de impressoras.....	23
Tabela 5.1 – Fluorescência de raios-X para as amostras TAMA, TAZU, TMAG e TPRE .....	39
Tabela 5.2 – Fluorescência de raios-X para amostra TDBEG.....	40
Tabela 5.3 – Fluorescência de raios-X para amostra TDMAR.....	40
Tabela 5.4 - Densidade, tensão superficial e viscosidade das amostras líquidas.....	46
Tabela 5.5 - Valores de $D_{10}$ , $D_{50}$ , $D_{90}$ e $D_{médio}$ da fração sólida das tintas investigadas .. .....	47
Tabela 5.6 - Valores de área superficial da fração sólida das tintas investigadas.....	47
Tabela 5.7 - Coordenadas CIELAB para as tintas digitais.....	48
Tabela 5.8 - Coordenadas colorimétricas para TAMA, TAZU, TMAG e TPRE no padrão CIELAB.....	49
Tabela 5.9 - Coordenadas colorimétricas das tintas aplicadas no azulejo pelo método de filme, após queima a 1000°C.....	50
Tabela 5.10 - Coordenadas colorimétricas das tintas aplicadas no azulejo pelo método de filme e queimadas a 1100°C.....	51
Tabela 5.11 - Coordenadas colorimétricas das tintas aplicadas no azulejo pelo método de filme e queimadas a 1200°C.....	51
Tabela 5.12 - Valores de <i>band gap</i> para as tintas aplicadas no azulejo.....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS

- CIJ** – Jato De Tinta Contínuo
- DOD** – Gota Sob Demanda
- DRX** – Difração de Raios-X
- FRX** – Fluorescência de Raios-X
- ERD** – Espectroscopia de Refletância Difusa
- RGB** – Sistema de cores *Red-Green-Blue*
- CMY** – Sistema de cores *Cyan-Magenta-Yellow*
- CMYK** - Sistema de cores *Cyan-Magenta-Yellow-Black*
- ICC** – *Internacional Color Consortium*
- CIE** – Comissão Internacional de Iluminação
- CIELAB** – Sistema de cores da Comissão Internacional de Iluminação
- JCPDS** – *Joint Committee On Powder Diffraction Standards*
- TDAZU** – Tinta Digital Azul
- TDBEG** – Tinta Digital Bege
- TDMAR** – Tinta Digital Marrom
- TDPRE** – Tinta Digital Preta
- TAMA** – Tinta Convencional Amarela
- TAZU** – Tinta Convencional Azul
- TPRE** – Tinta Convencional Preta
- TMAG** – Tinta Convencional Magenta

## RESUMO

Este trabalho visou a análise de performance de tintas digitais para revestimentos cerâmicos por meio de uma comparação colorimétrica e estrutural. Para tanto, foi realizada a caracterização de tintas utilizadas na indústria cerâmica de revestimentos via técnicas como BET, difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e Fluorescência de raios-X (FRX); e em meio líquido, quanto à granulometria, reologia e análise colorimétrica. Adicionalmente, foram feitas aplicações das tintas em alguns substratos, tais quais, papeis e azulejos, para o estudo da sua influência no desempenho da impressão, observados por ensaios de colorimetria e espectroscopia de refletância difusa. Como resultados, foram identificadas as composições química e mineralógica, realizadas imagens por microscopia eletrônica de varredura, e determinados valores de *band gap* e as coordenadas colorimétricas. Ao analisar estes dados, foi possível encontrar alguns fatores influenciadores do desempenho de cada tinta, como temperatura e tipo de substrato. Desta forma, foi possível correlacionar a qualidade da impressão digital com as características de cada tinta investigada.

## **ABSTRACT**

This work aimed to perform an analysis of digital paints for ceramic coatings by means of a colorimetric and structural comparison. For this purpose, the characterization of paints used in the ceramic coatings industry was performed via techniques such as BET, X-ray diffraction (DRX), Raman spectroscopy and X-ray fluorescence (FRX); and in liquid media, as for granulometry, rheological and colorimetric analysis. Additionally, paint applications were made on some substrates, such as papers and tiles, for the study of their influence on printing performance, observed by colorimetric assays and diffuse reflectance spectroscopy. As results, we identified the chemical and mineralogical compositions, performed images by scanning electron microscopy, and determined band gap values and colorimetric coordinates. When analyzing this data, it was possible to find some factors influencing the performance of each ink, such as temperature and type of substrate. Thus, it was possible to correlate the quality of the digital printing with the characteristics of each paint investigated.

# 1. INTRODUÇÃO

O setor de decoração de revestimentos cerâmicos passou a caracterizar uma revolução tecnológica, mais especificamente do setor de impressão digital, o qual permite que os revestimentos sejam decorados com imagens digitais que podem ser ampliadas ou reduzidas conforme a demanda do projeto. Estas imagens podem ser impressas em alta definição, e permitem a personalização de forma simples e rápida, contando ainda com a facilidade de armazenamento dos dados digitais e o seu baixo custo de armazenagem em contraste com métodos convencionais. Tanto as alterações em tamanho quanto os ajustes são muito inferiores, em termos de qualidade e tempo de execução, se comparados com o método tradicional, que muitas vezes é executado manualmente, por meio da utilização de telas, exigindo tempo adicional e material, o que deixa a atividade mais custosa.

Existem cabeçotes para impressão vastamente utilizados que são jato de tinta contínuo (CIJ – *Continuous Ink-Jet*) e gota sob demanda (DOD – *Drop-on-demand*), nos quais a diferença se dá pelo gotejamento que é emitido apenas por um único orifício no cabeçote CIJ e por uma matriz de orifícios no cabeçote DOD que responde a sinais digitais (DONDI *et al.*, 2012a; GÜNGÖR *et al.*, 2016).

Atualmente o grande problema encontrado no mercado de impressão em revestimentos cerâmicos é a utilização da cor marrom e bege, respectivamente, no lugar das cores magenta e amarela, o que interfere na qualidade da impressão (WATANABE; HIBINO; SAKAKIBARA, 2012). Esta problemática é devido ao alto custo de produção ou inviabilidade técnico-econômica para os pigmentos que produzem estas cores.

As tintas utilizadas na decoração de revestimentos cerâmicos devem satisfazer dois critérios: primeiro possuir as características reológicas necessárias para passar pelo cabeçote de impressão e segundo manter a cor desejada após a aplicação no revestimento (HUTCHINGS, 2010).

A Figura 1.1 mostra as palavras-chave relacionadas com este trabalho, e informa, de acordo com a base de dados do Science Direct, o aumento no

desenvolvimento de estudos de performance de tintas digitais cerâmicas que se torna evidente conforme passa o tempo. O *gap* encontrado nesta pesquisa de relevância aponta um estudo muito pequeno no que tange tintas cerâmicas aplicadas para impressão analisadas colorimetricamente pelo modelo CIELAB. O estudo de impressão cerâmica digital teve um *boom* em 2018 juntamente com impressão digital à jato de tinta.

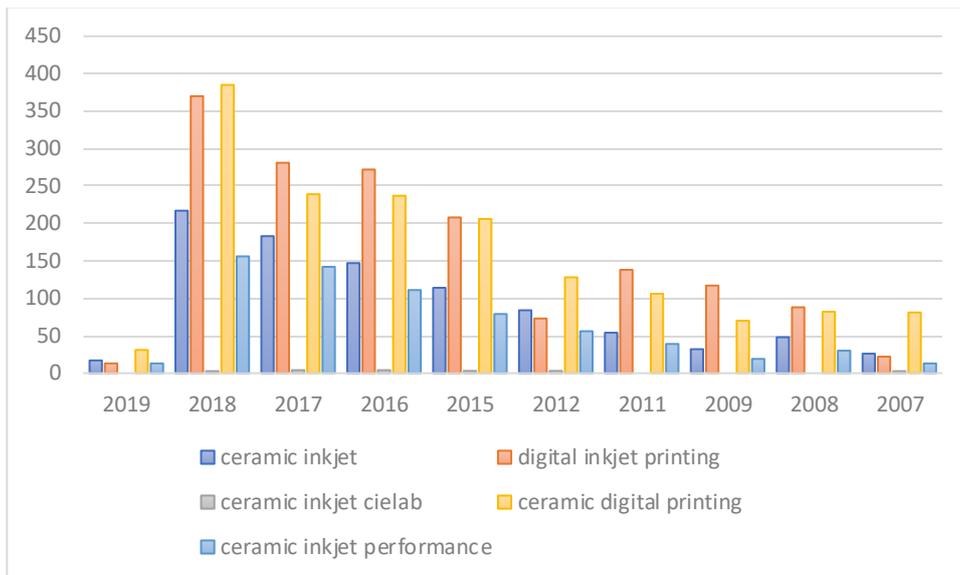


Figura 1-1 - Levantamento de artigos utilizando as palavras chave do trabalho.

A investigação da relação entre características microestruturais, reológicas e colorimétricas de tintas usadas na indústria cerâmica e seu desempenho na aplicação contribui para o entendimento dos fenômenos associados à qualidade final do processo de acabamento estético em revestimentos cerâmicos. É nesse contexto que se insere este trabalho.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral a caracterização microestrutural e de propriedades físicas de tintas digitais empregadas na impressão de revestimentos cerâmicos para identificar os fatores que influenciam na performance e percepção de qualidade da impressão.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, este trabalho visou a caracterização da fração sólida das tintas investigadas de acordo com as ações a seguir:

- Caracterizar a composição química e mineralógica;
- Determinar a estrutura cristalina;
- Analisar granulometricamente;
- Medir a área superficial;

Em estado líquido:

- Caracterizar as tintas investigadas quanto à densidade, tensão superficial e viscosidade;
- Caracterizar as tintas investigadas quanto à definição das propriedades reológicas das tintas;
- Identificar as cores por caracterização colorimétrica.

Adicionalmente, aplicar as tintas em alguns substratos tais quais, papéis e azulejos, para estudo da influência destes no desempenho da impressão que serão observados com o intuito de:

- Inferir a influência da temperatura na estabilidade da cor;
- Medir *band gap* das tintas aplicadas no substrato via espectroscopia de refletância difusa (ERD);
- Determinar aplicações para tintas baseada no valor de *band gap*.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. LUZ E COR

Antes de se iniciar a discussão sobre cores e colorimetria, deve-se relatar a importância e a contribuição da luz. Para este fenômeno, que é composta por ondas eletromagnéticas, em que cada comprimento de onda corresponde a uma cor distinta. Quando o feixe luminoso que incide sobre a superfície de um material, esse material absorve parte daquela luz e reflete o restante, que é captado pelos olhos humanos, conforme relatado por (VARANDA, 2011).

É muito importante ressaltar que a cor é uma sensação iniciada no observador quando a luz da fonte é modificada pelo objeto, segundo relatado por (FRASER; MURPHY; BUNTING, 2005).

A cor é resultado da interação de energia eletromagnética em forma de luz com diversos materiais. Deve-se observar o fato de a luz se comportar tanto como onda quanto como partícula, fenômeno conhecido como dualidade partícula-onda. As partículas de luz são denominadas fótons, e irradiam de suas fontes em forma de ondas que são emitidas de suas fontes a velocidade de 300.000 km/s, medidas em comprimentos de onda e amplitude (HOLDSCHIP, 2008b).

Os olhos humanos são capazes de perceber comprimentos de onda (Figura 3.1) que variam de 380 a 700 nanômetros (nm) e aproximadamente 10.000 cores diferentes. Espectros luminosos nessa faixa são denominados de luz visível. O espectro visível compõe-se de várias cores, sendo que o comprimento de onda dominante define a cor e a amplitude é responsável pelo brilho, conforme descrito por (HOLDSCHIP, 2008b).

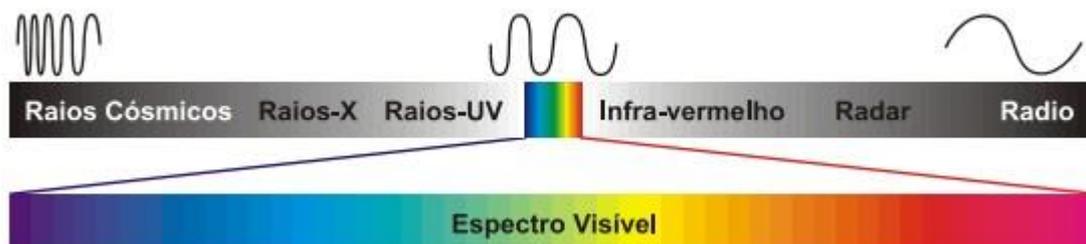


Figura 3.1 - Espectro visível. Fonte: (HOLDSCHIP, 2008b).

O espectro visível está disposto e ordenado da esquerda para a direita, de menores comprimentos para longos comprimentos de onda, e está dividido em segmentos definidos nas faixas: violeta (380-450 nm), azul (450-490 nm), verde (490-560 nm), amarelo (560-590 nm), laranja (590-630 nm) e vermelho (630-780 nm). A Figura 3.2 apresenta um esquema demonstrativo.

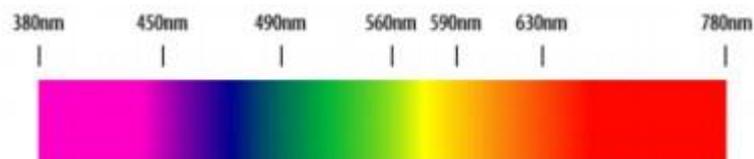


Figura 3.2 - Espectro visível (HOLDSCHIP, 2008a).

Segundo Fraser (2005), raios infravermelhos e ultravioletas interferem na visualização da cor em determinados casos. No caso das câmeras digitais, há problemas relacionados aos raios infravermelhos, devido ao dispositivo responsável por captar a luz ser sensível a estes. Já nos casos de medição de cores, os raios ultravioletas interferem porque alguns papéis e tintas possuem branqueadores ópticos para tornar as cores mais brilhantes e o papel mais branco.

A luz puramente branca contém uma mistura de fótons de variados comprimentos de onda visíveis. A cor que se vê é resultado do comprimento de luz originado de alguma fonte que, em sequência, é refletida por determinado objeto e, finalmente, chega aos olhos. Como exemplos de fontes luminosas, tem-se, de acordo com Holdschip (2008):

- **Fontes incandescentes:** resultantes de energia térmica gerada por átomos que as compõem. Sólidos ou líquidos aquecidos a 1000 K emitem luz visível, dependendo o comprimento de onda da temperatura e não do material de que é feito. A luz advinda do Sol é de natureza incandescente e muito importante para a composição das cores.
- **Lâmpadas de descarga elétrica:** são tubos fechados preenchidos com gás (xenônio ou vapor de mercúrio) que, quando excitado por

uma carga elétrica, eleva seus átomos de forma que estes reemitam essa energia em forma de fótons.

- **Fotoluminescentes:** Em geral, diz-se que quando a luz é absorvida e reemitada no mesmo momento (simultaneamente), chama-se a fonte de luz de fluorescente, já quando a reemissão continua após terminada a absorção, a fonte de luz se chama fosforescente. Como exemplo, tem-se o fósforo, possuidor da capacidade de absorver e reemitir luz.

### 3.2. PERCEPÇÃO DE COR PELO OLHO HUMANO

Existe uma teoria que referencia o olho humano como possuidor de três receptores para cores, chamada de tricromaticidade e o triestímulo (Figura 3.3). Esses termos se referem à medição visual humana de cor, utilizando-se três receptores. A estrutura tricromática da retina permite que haja uma divisão das cores em vermelho, verde e azul, em partes aproximadamente iguais. Metamerismo é o fenômeno pelo qual duas cores distintas são percebidas como sendo cores iguais quando iluminadas por determinada fonte de luz e percebidas como cores não iguais quando iluminadas por outra fonte de luz. Esse fenômeno requer especial atenção em se tratando de identificação da cor (FRASER, 2005).

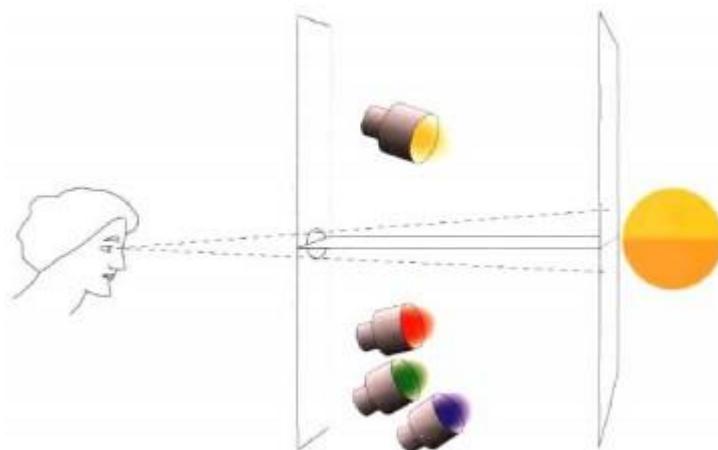


Figura 3.3 - Triestímulo ocular divisor de cores. (FRASER, 2005).

Outra importante característica do sistema ocular humano, a não-linearidade, explicita que os olhos não respondem proporcionalmente à

intensidade (número de fótons) e ao brilho percebido, ou seja, quando se dobra a intensidade, não se percebe o dobro de brilho.

### 3.2.1. O TRIPÉ TONALIDADE, LUMINOSIDADE E SATURAÇÃO

As cores são uma mistura destes três atributos: tonalidade, luminosidade e saturação. A tonalidade diz respeito à cor. Quando se pensa em tonalidade, deve-se pensar automaticamente em uma cor específica, como um tom de vermelho, ou uma tonalidade de azul, de amarelo ou até mesmo, os variados tons de cinza.

No espectro luminoso, os comprimentos de onda referentes ao ultravioleta correspondem ao intervalo entre 200-380 nm, enquanto o relativo ao espectro visível vai de 380-780 nm (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000). O espectro a partir de 780nm é a região do infravermelho.

A luminosidade diz respeito à quantidade de luz que é percebida em determinada cor. Em outras palavras, a capacidade de ser clara ou escura. Essa propriedade pode ser medida independentemente da tonalidade, como quando se compara o amarelo de um limão com o amarelo de uma laranja. Percebe-se que o amarelo do limão é mais claro que o da laranja. De forma análoga, quando se compara o amarelo de um limão com o vermelho de um morango, aquele é ainda mais claro do que este (MINOLTA, 2007).

Quando se leva em conta a saturação, deve-se ter em mente que uma cor além de prover a percepção de claro ou escuro, também nos dá a percepção de intensidade ou opacidade. Este atributo também é completamente independente da tonalidade e da luminosidade.

## 3.3. BREVE HISTÓRICO DOS ESPAÇOS DE CORES

A luz que atravessa meios oculares excita moléculas fotossensíveis dos fotorreceptores da retina, codificando a informação que é presente nos raios luminosos, até que através de processos neurais que vão do tálamo ao córtex, aconteça a percepção da cor, conforme relato da literatura (FEITOSA-SANTANA *et al.*, 2006).

De acordo com Fischer (1999), destaca-se o trabalho de Pitágoras (570-500 a.C.) que criou um sistema semicircular de cores em que foram relacionadas escalas musicais de tons e semitons a planetas que determinavam algumas cores (Figura 3.4).

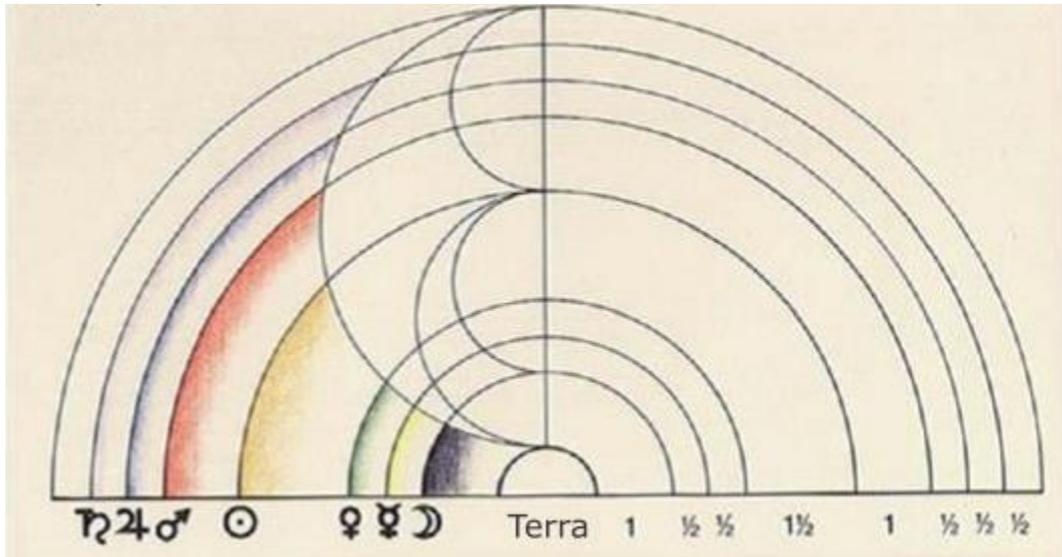


Figura 3.4 - Espaço de Cores de Pitágoras (Fischer, 1999)

Aristóteles (384-322 a.C.) possivelmente fora o primeiro a investigar a mistura luminosa quando observou a formação da cor verde numa parede de mármore branco, durante a passagem de um feixe de luz branca por dois pedaços de vidro, sendo um azul e outro amarelo (Fischer, 1999).

Em 1652, Isaac Newton apresentou um conceito em que a luz é uma mistura composta por uma heterogeneidade de raios com diferentes refrangibilidades e cada cor é representada por uma refrangibilidade. Newton explicitou que os raios menos refrangíveis produzem a cor vermelha, enquanto que os raios mais refrangíveis tendiam a produzir a cor violeta. No “*Experimentum Crucis*”, de Newton, foi provado que a luz branca que passa por um prisma passa por um processo de separação do espectro luminoso em outras cores e que se um feixe isolado de uma única cor passa por um segundo prisma, ela não é modificada. Talvez a mais importante descoberta de Newton seja a existência de cores puras e compostas, conforme (SILVA; MARTINS, 2003). Outra argumentação essencial de Newton é a de que as cores espectrais são imutáveis:

*[...] refratei [os raios de uma cor] com prismas e refleti-os com corpos que na luz do dia eram de outras cores. Interceptei-os com filmes coloridos de ar entre duas placas de vidro comprimidas; transmiti-os através de meios irradiados com outros tipos de raios, e limitei-os de várias formas; e, contudo, nunca pude produzir qualquer nova cor deles. (Newton, 1672a, p. 321)*

Segundo a teoria de Newton, corpos coloridos não modificam as cores, mas permitem que algumas cores sejam absorvidas enquanto outras são refletidas.

*[...] qualquer corpo pode aparecer de qualquer cor. Eles não têm cor própria, mas sempre aparecem da mesma cor da luz lançada sobre eles, no entanto com a diferença que eles são mais brilhantes e vívidos na luz de suas próprias cores à luz do dia. (Newton, 1672a, p. 323)*

Newton comprovou em seu renomado “*Experimentum Crucis*” que as luzes nomeadas por ele de “*rubeus, aurantius, flavus, viridis, caeruleus, indicus e violaceus*” (vermelho, alaranjado, amarelo, verde, azul, índigo e violeta) são na verdade as cores que compõem a cor branca. Para tanto, dispôs estas cores em um disco chamado de espaço de cores de Newton (Figura 3.5) que quando rotacionado produziria o branco, de acordo com (Mollon, 2003).

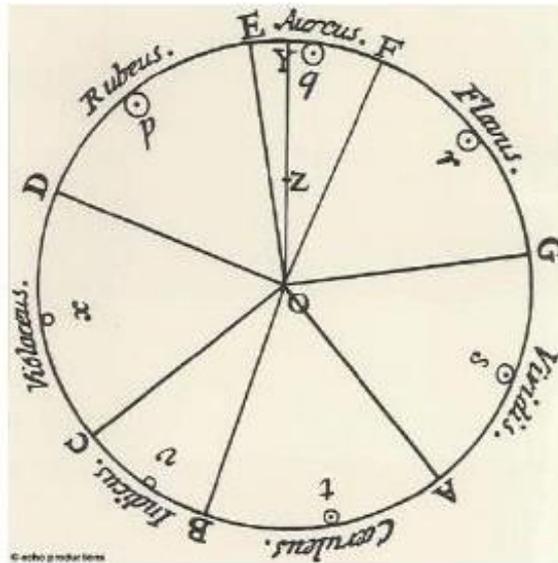


Figura 3.5 - Espaço de cores de Newton (Feitosa et al., 2006)

Goethe decidiu seguir uma linha de pensamento diferente da proposta por Newton, pois não admitia que a luz branca fosse formada por várias outras luzes coloridas. Considerava que embora dependesse da luz, o fenômeno da cor não era a própria luz. Segundo sua teoria, existem três tipos de cores denominadas fisiológicas, físicas e químicas (PEDROSA, 2003).

Em sua teoria, Goethe afirma que as cores atuam na psique humana, causando estados anímicos específicos e que variam de uma pessoa para outra, provocando reações, sensações e comportamentos. A psicologia das cores hoje em dia consegue prever reações e comportamentos do indivíduo quando exposto a determinadas cores, o que viabiliza a cromoterapia, por exemplo, conforme relatado por (POSSEBON, 2016). O estudo das cores e como elas afetam as emoções humanas tem uma importância ímpar no que se refere à percepção da qualidade de um produto.

Goethe também desenvolveu um espaço de cores que complementaria o espaço de cores newtoniano com seis cores dele derivada: vermelho, verde, violeta, azul púrpura e amarelo (Figura 3.6). Em seus experimentos, definiu duas tríades de cores que se organizavam da seguinte maneira (POSSEBON, 2016):

1. vermelho, verde e azul (ou RGB: *red, green e blue*) que fora muito utilizado nos antigos tubos de TV e atualmente é usado em monitores e programas gráficos de computador; e

2. azul, magenta e amarelo (ou CMY: *cyan, magenta e yellow*), usado nos processos de impressão atuais.

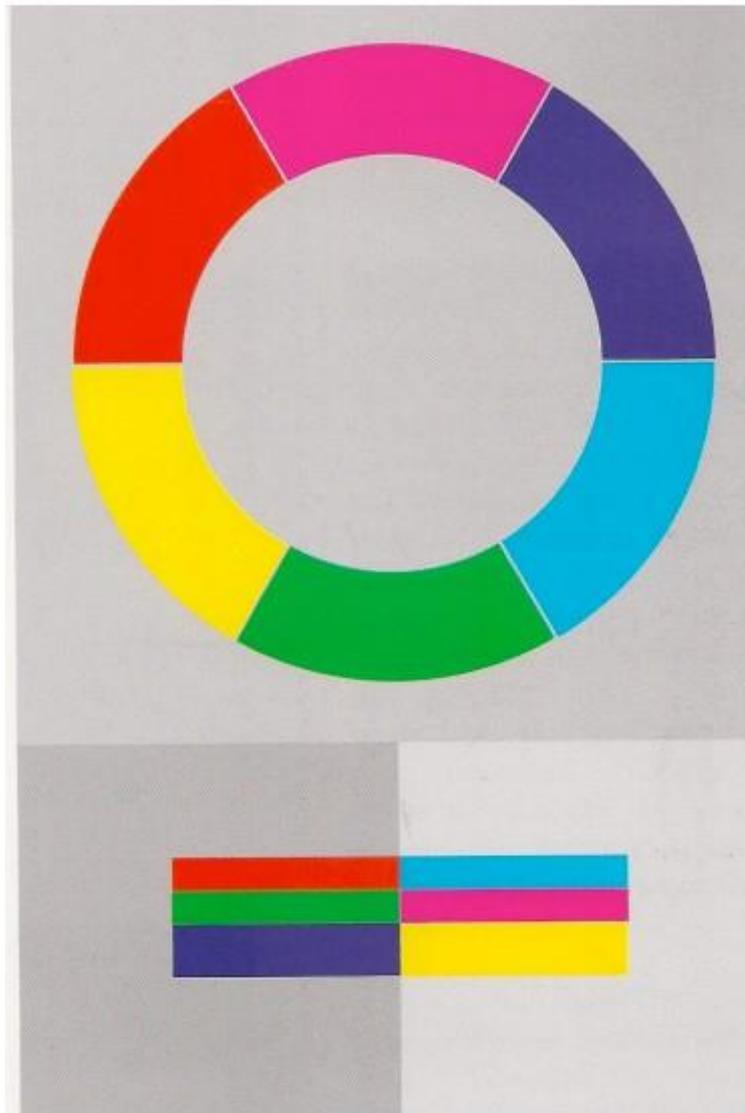


Figura 3.6 - Espaço de cores de Goethe e as duas triadas cromáticas: RGB e CMY (POSSEBON, 2016).

### 3.4. MODELOS RGB E CMYK

Um monitor de computador gera e mostra cores através da variação de intensidade de vermelho, verde e azul (RGB). O modelo RGB possui uma ampla gama espectral (Figura 3.7), a qual compreende os azuis e verdes fluorescentes, denotando cores vívidas. Porém, quando se trata de impressão, as cores não são criadas por luz mas sim por pigmentos (MCGAVIN; STUKENBORG; WITKOWSKI, 2005). Segundo (AJOVALASIT; PETRUCCI; SCAFIDI, 2015), a

fonte de luz que permite obter uma maior modulação dos sinais RGB é uma fonte tricolor, ou seja, uma fonte cujo espectro é composto por apenas três comprimentos de onda; uma modulação muito boa também pode ser obtida usando lâmpadas fluorescentes disponíveis comercialmente com um espectro discreto de emissão. A impressão é realizada através do modelo de cores conhecido como ciano, magenta, amarelo e preto (CMYK, sigla em inglês para *cyan, magenta, yellow e black*) que funciona misturando essas quatro cores e imprimindo, no papel ou, no caso desse trabalho, em revestimentos cerâmicos.

Como se pode deduzir, como a cor visualizada no monitor e a que será impressa estão em sistemas de cores diferentes, ocorre uma certa confusão ou desencontro entre o projetado e o que foi executado.

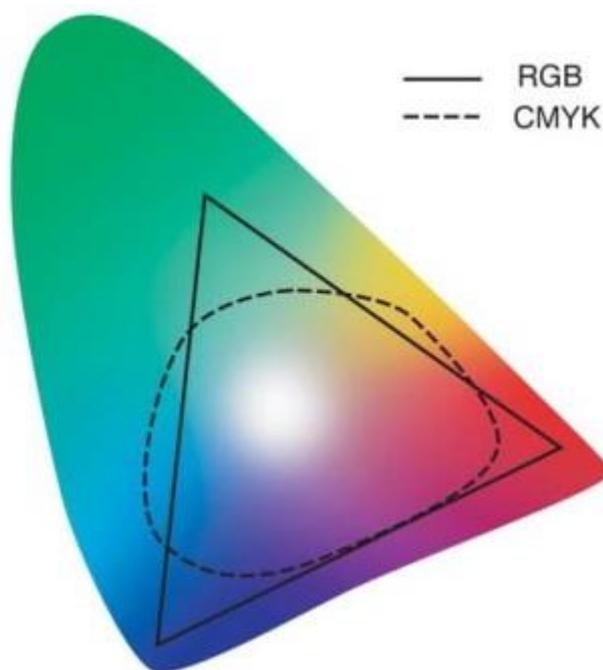


Figura 3.7 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 incluindo uma comparação de uma gama RGB exibida em um monitor (triângulo preto) versus a gama de cores CMYK no jornal impresso (linha tracejada) (MCGAVIN; STUKENBORG; WITKOWSKI, 2005).

Com o avanço dos *softwares* gerenciadores de imagens, é possível agora melhorar o processo e adotar um “fluxo de trabalho de imagem RGB”. Esse novo fluxo de trabalho manterá a cor RGB da imagem mostrada no monitor, fazendo porém uma conversão para CMYK no final quando for destinar o sinal para a

publicação impressa. Esse processo resultará em cores mais precisas quando as imagens forem postadas *on-line* e em uma conversão mais controlada para CMYK para impressão. Segundo (MCGAVIN; STUKENBORG; WITKOWSKI, 2005):

“Tudo isso é possível graças ao trabalho do sistema de perfis *International Color Consortium* (ICC). Um perfil ICC é um pequeno arquivo incorporado ou anexado a uma imagem digital. O perfil fornece informações sobre como essa imagem deve ser renderizada em um determinado dispositivo de saída. A impressora usa esse perfil ICC ao converter imagens de cores RGB para CMYK.”

No entanto, o modelo CMYK, quando aplicado a revestimentos cerâmicos, sofre uma pequena variação (Figura 3.8) nas cores devido ao alto custo para produção de algumas cores, como por exemplo a magenta, advinda do ouro como nanopigmento.



Figura 3.8 - Na parte de cima da figura, temos as cores atualmente utilizadas na impressão de revestimentos cerâmicos e na parte de baixo, as cores ideais para uma impressão de maior qualidade (WATANABE; HIBINO; SAKAKIBARA, 2012).

### 3.5. DIAGRAMA CROMÁTICO

Devido a divergências e confusões envolvendo a definição de cores e visando à padronização de um sistema de cores capaz de ser tomado como universal, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE) definiu alguns padrões, bem como um sistema de cores, que traduz as cores em um sistema numérico de coordenadas. Segundo (CRUZ LEÃO, 2006):

“A CIE (*Comission Internationale de l’Eclairage*, ou *International Commission on Illumination*, ou ainda Comissão Internacional de Iluminação) foi fundada em 1913 por um grupo internacional de pesquisadores autônomos com objetivo de promover um fórum para a troca de ideias e informações e para padronizarem todos os termos relativos à iluminação. Como parte da sua missão, a CIE tem um comitê técnico para estudar o sistema visual e as cores, resultando numa diretriz para a colorimetria, desde a primeira padronização em Cambridge, Inglaterra, em 1931. Os elementos-chave do modelo CIE são as definições dos iluminantes padrões e as especificações para o observador padrão.”

Os Iluminantes padrões são fontes de luz com curvas espectrais definidas, sendo o iluminante D65 o mais usado no gerenciamento de cores. Considera-se que o observador padrão é submetido a visualização de uma amostra de determinada cor sob as condições do triestímulo (vermelho, verde e azul) com ângulo de visão pré-determinado em 2° ou 10°, observando tal amostra através de um furo único subdividido em duas partes: uma, alimentada por uma fonte de luz conhecida e a outra, alimentada por uma sobreposição das três cores primárias aditivas (CRUZ LEÃO, 2006).

A mistura a cores primárias (RGB) produzem sombras e as tintas presentes no substrato pelo modelo CMYK também podem produzir sombra, o que não acontece quando o modelo CIELAB é utilizado (DAWSON, 2000).

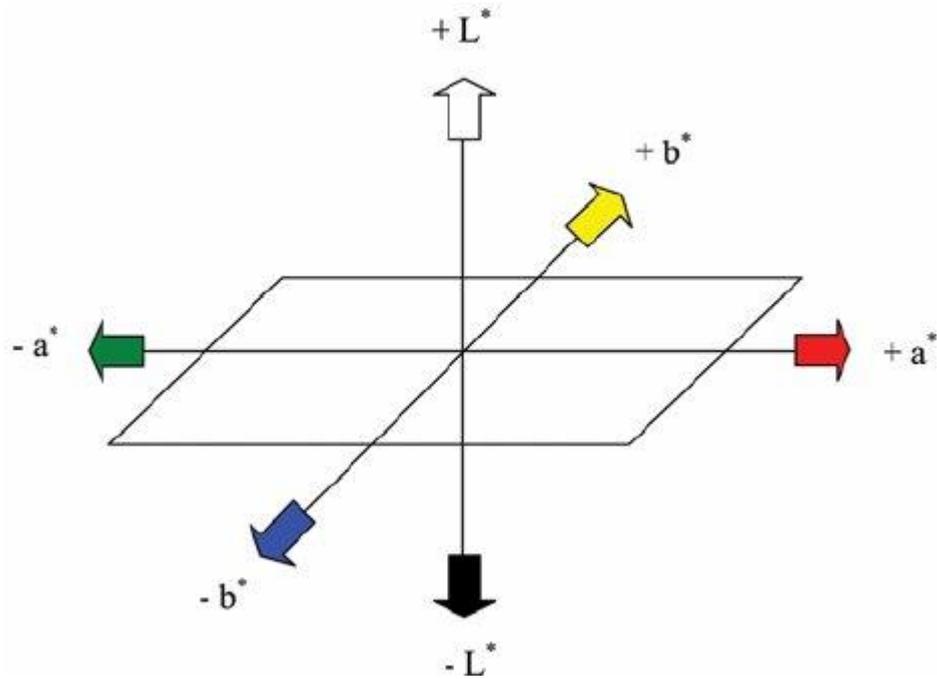


Figura 3.9 - Diagrama cromático CIELab (MOHAMMADI; YOUSEFI; EHSANI, 2015).

O diagrama CIELAB, mostrado na Figura 3.9, ilustra a representação numérica das cores conforme as coordenadas: no eixo  $b$ , as cores variam entre o azul e o amarelo, sendo amarelo para valores positivos e azul para valores negativos; no eixo  $a$ , ocorre variação entre vermelho e verde, alcançando valores vermelhos as coordenadas positivas. Coordenadas negativas significam coloração verde. Fora do plano  $ab$ , perpendicularmente, é representada a variável  $L$  (luminescência), que coordena a quantidade de luz, ou seja, nos remete à percepção de claro ou escuro variando de  $+L$  (branco) até o  $-L$  (preto) (MINOLTA, 2007; SOARES; ALVES, 2018).

### 3.6. COLOIDES

Os coloides são estruturas intermediárias que se posicionam entre as soluções e as misturas heterogêneas, com tamanho de partículas que pode variar entre 10 e 2000 nm de diâmetro. Diz-se que uma substância em um coloide está dispersa ou distribuída em outra substância (meio) denominada meio dispersante. Para um melhor entendimento do que vem a ser um coloide e um dispersante, pode-se fazer uma analogia com o soluto e o solvente, onde o

primeiro representaria o coloide e o segundo o solvente. A Tabela 3.1 lista alguns tipos de coloides os quais se apresentam como estruturas estáveis, e se forem definidos como sendo composto por uma combinação de pequenas partículas, entende-se que um alto grau de partículas se concentra na superfície. Tanto fase contínua, como meio de dispersão, são utilizados como sinônimos para descrever a fase principal, de acordo com (BIERMANN, 2007a; LYKLEMA, 2005).

Tabela 3.1 - Tipos de coloides (UFCSPA, [s.d.]).

<b>Tipos de Coloides</b>				
<b>Fase do Coloide</b>	<b>Substância dispersante (dispergente)</b>	<b>Substância dispersa (coloide)</b>	<b>Tipos de Coloide</b>	<b>Exemplo</b>
Gás	Gás	Gás	-	Nenhum (todos são soluções)
Gás	Gás	Líquido	Aerossol	Nevoeiro
Gás	Gás	Sólido	Aerossol	Fumaça
Líquido	Líquido	Gás	Espuma	Chantili
Líquido	Líquido	Líquido	Emulsão	Leite
Líquido	Líquido	Sólido	Sol	Tinta
Sólido	Sólido	Gás	Espuma Sólida	<i>Marshmallow</i>
Sólido	Sólido	Líquido	Espuma Sólida	Manteiga
Sólido	Sólido	Sólido	Sol Sólido	Vidro vermelho

Numa solução, as partículas não são grandes o suficiente para causar o espalhamento da luz, já em um coloide, ao contrário do anterior as partículas possuem tamanho tal que promovem o espalhamento da luz que o atravessa (UFCSPA, [s.d.]).

Além da matéria dissolvida, pequenas partículas são carregadas, com tamanhos que variam de alguns nanômetros (nanopartículas) através da faixa coloidal (de milhares a milhares de nanômetros) aos de tamanho macroscópico. Partículas maiores se estabelecem antes das menores. A estabilidade dos coloides pode ter uma variedade de origens e repulsões estéricas entre as

partículas que provavelmente desempenham um papel. Esse comportamento é típico para particulados estabilizados eletrostaticamente (coloides eletrocráticos) que são sensíveis a eletrólitos indiferentes, cuja adição leva à coagulação, conforme relatado por (LYKLEMA, 2005).

De acordo com Dushkina (2013), as cores estruturais se originam na dispersão da luz a partir de microestruturas ordenadas, filmes finos e até arranjos irregulares de partículas eletricamente pequenas, mas não são produzidos por pigmentos. Exemplos incluem as faíscas de cores em opalas e os matizes brilhantes de algumas borboletas, como o *Morpho Rhetenor*. Cores estruturais podem ser implementadas industrialmente para produzir tintas, tecidos, cosméticos e sensores estruturalmente coloridos.

As cores nas bolhas de sabão resultam da difração da luz e do fato de que o índice de refração depende do comprimento de onda da luz. Mudar cores implica mudanças de espessura. Em bolhas, pode-se ver que grandes manchas de filme de dada espessura estão se movendo com em relação aos de outras espessuras. Das cores, pode-se até estimar a espessura em função do tempo, e assim seguir o desgaste ou processo de drenagem. Ao realizar esta análise, normalmente se encontra a espessura acima da faixa coloidal. No entanto, em se tratando de coloide, os fatores de influência se tornam realmente interessantes por outras razões que não estéticas se o afinamento do filme prosseguir até abaixo de cerca de  $10^{-6}$  m. A exemplo da pintura, o estudo nos leva à reologia. Antecipando nosso tratamento sistemático, pode-se dizer que o comportamento desejado requer que a tinta seja tixotrópica, ou seja, apresentar menor viscosidade com maior agitação. A tixotropia é possível se a isoterma de pressão tiver um valor mínimo: ligações atrativas fracas mantêm as partículas juntas, dando origem a uma estrutura tridimensional em equilíbrio, mas a aplicação de uma força de cisalhamento pode romper essas ligações e fluidizar o sistema. Após a cessação da força aplicada, o sistema se solidifica novamente, segundo (LYKLEMA, 2005).

O sistema de dispersão coloidal é um mecanismo no qual as partículas coloidais são dispersadas em uma fase contínua de uma diferente composição ou estado. Nos sols de ouro de Faraday e em espumas, a água é a fase contínua. De acordo com o trabalho de Freundlich (1926), coloides podem ser divididos

em liofílicos (que reagem com o solvente), que ocorrem quando a fase dispersa encontra-se dissolvida na fase contínua, e liofóbicos (não reagem com solvente) quando, em sua ocorrência, a fase dispersa encontra-se suspensa na fase contínua.

As superfícies dos coloides são de extrema importância, uma vez que a interação das partículas entre si e a fase principal é a principal preocupação. A relação superfície-volume de um dado formato de partícula é inversamente proporcional ao comprimento do eixo principal. Para criar a área superficial de partículas, é preciso de energia ( $G$ ) e a energia necessária está relacionada à tensão superficial, que também é o trabalho ( $W$ ) sobre um material, conforme a Equação 3.1.

$$\Delta G = \Delta W = 2\gamma A \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde:

$\gamma$  é a tensão superficial;

$A$  é a área de superfície.

A maioria dos coloides apresenta superfícies carregadas de grupos funcionais aniônicos ou catiônicos, que desempenham papéis centrais em seus comportamentos. Estas cargas podem ser positivas a partir de grupos catiônicos, de polímeros com grupos amina ou metais catiônicos, ou negativos, de grupos fosfato como no amido da batata, grupos carboxilas em muitos polímeros aniônicos, grupos sulfato e grupos carbonato, para citar diversos exemplos.

Para se realizar a microscopia de um coloide, o tamanho de onda necessário, considerando condições ótimas, gira em torno de  $0,15 \mu\text{m}$ . Uma técnica chamada microscopia de campo escuro pode ser usada para detectar pequenas partículas, porém provendo um baixo nível de detalhes, conforme relatado por (BIERMANN, 2007a).

### 3.7. TECNOLOGIA DIGITAL DE IMPRESSÃO

Pode-se considerar que a impressão digital teve seus primeiros estudos iniciados no século XIX quando Lord Kelvin considerou controlar a direção de

líquidos através de forças eletroestáticas. Avanços tanto na geração de gotas quanto na tecnologia de alocação de gotas ocorreram por volta dos anos 50, quando foi iniciado o desenvolvimento das primeiras impressoras jato de tinta.

### 3.7.1. IMAGEM DIGITAL

Segundo Leão (2005), uma imagem digital monocromática pode ser discretizada em uma função  $f(x,y)$  e quantificadas tanto em coordenadas espaciais quanto em brilho, sendo  $x$  e  $y$  a representação espacial e o valor de  $f$  relativa ao brilho (Figura 3.10).

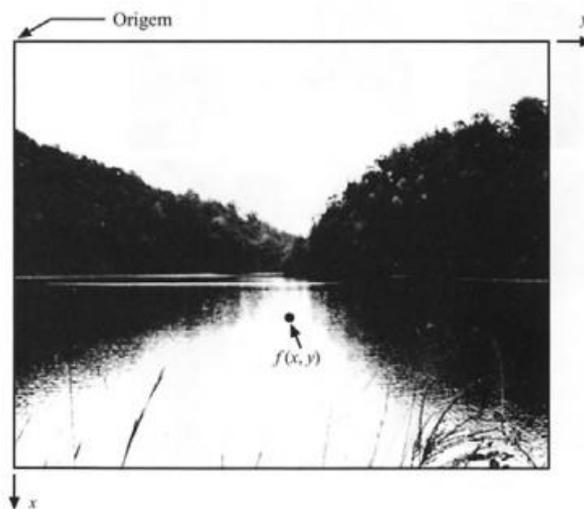


Figura 3.10 - Origem e eixos de uma imagem digital (Gonzalez, 2000)

Uma imagem *bitmap* é o resultado do agrupamento de vários pontos, que podem chegar à ordem dos milhões, de maneira que cada ponto pode vir em tonalidades e brilhos diferentes, o que caracteriza uma imagem classificada como policromática (multicolorida). Em se tratando de imagens digitais, cada ponto é definido como *pixel* (abreviatura em inglês de *picture element*). O tamanho de uma imagem diz respeito não a suas dimensões, mas sim à resolução e é medida em *pixels*, como exemplo, 600x400 pixels, 800x600 pixels. Na Figura 3.11, pode-se observar os efeitos da diferença de resolução em uma mesma imagem.

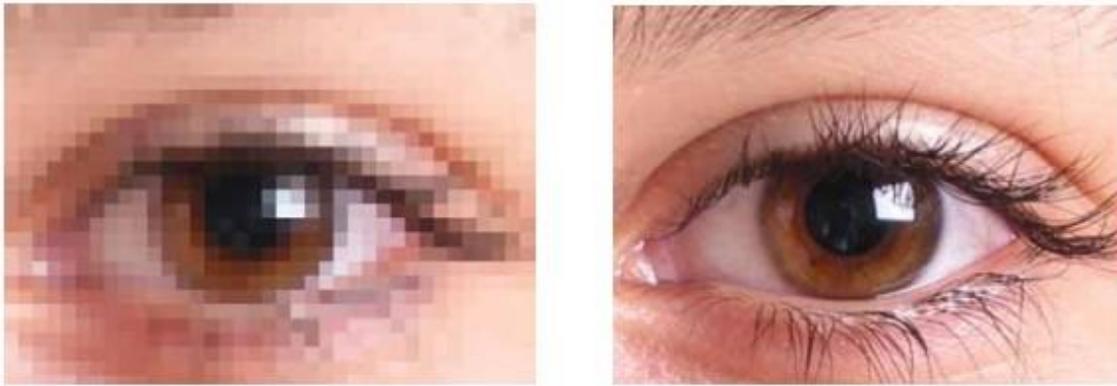


Figura 3.11 - Imagem de resolução 40x30 pixels a esquerda e de 640x480 pixels a direita (LEÃO, 2005).

### 3.7.2. MÉTODOS DE GERAÇÃO DE GOTA

Na atualidade, existem 3 métodos de geração de gota, métodos tais que são utilizados pelas impressoras jato de tinta. Estes métodos, aqui chamados de mecanismos por estarem diretamente ligados com a mecânica empregada para a dispersão da tinta, estão convenientemente classificados em: *continuous inkjet printing (CIJ)*, *drop-on-demand inkjet printing (DOD)* e *electrostatic inkjet printing (EIJ)*; de acordo com (DERBY, 2015). Cada um destes mecanismos necessita que a tinta, enquanto formação de gota, possua peculiares propriedades físicas e tamanho de gota.

Impressoras *CIJ* (Figura 3.12) geram um fluxo de gotas através da instabilidade de Rayleigh de uma coluna de líquido que é ejetado através de um pequeno bocal. Normalmente, o diâmetro da gota é maior que 50  $\mu\text{m}$  e ligeiramente maior que o diâmetro do bocal (DERBY, 2015). Estas impressoras produzem um fluxo constante de gotas a frequências ligeiramente maiores que 50kHz.

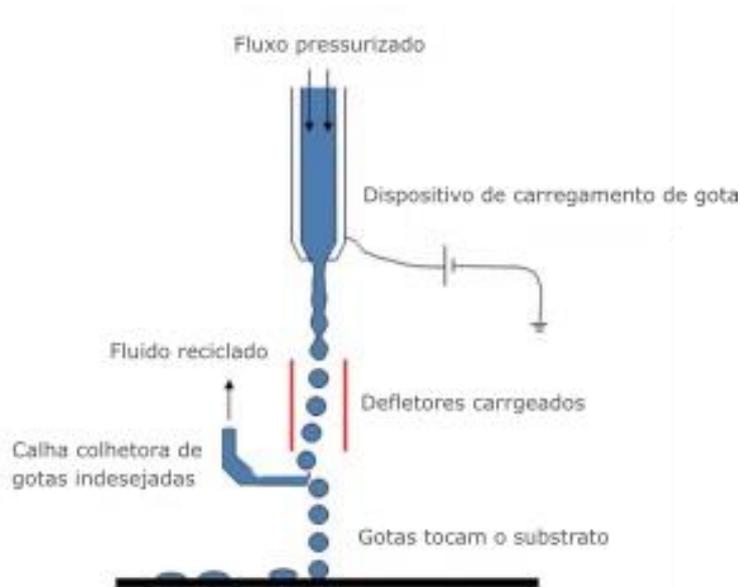


Figura 3.12 - Esquema cabeçote de impressão *CIJ*, mostrando o fluxo contínuo e a calha utilizada para o reaproveitamento das gotas indesejadas que são recaptadas (DERBY, 2015).

Impressoras DOD geram gotas individuais (Figura 3.13), quando solicitadas, diferentemente das *CIJ*, onde as gotas são geradas continuamente e a colocação das gotas ocorre pelo posicionamento mecânico do gerador de gotas ou de substrato (DERBY, 2015). Gotas se formam através da propagação de um pulso de pressão em um reservatório atrás do bocal. Esse pulso de pressão deve superar as forças de tensão superficial que mantêm as gotas líquidas no lugar correto; a coluna ejetada resultante de líquido é comprimida para formar uma gota por uma combinação de forças de tensão superficial e o fluxo de retorno do líquido no reservatório.

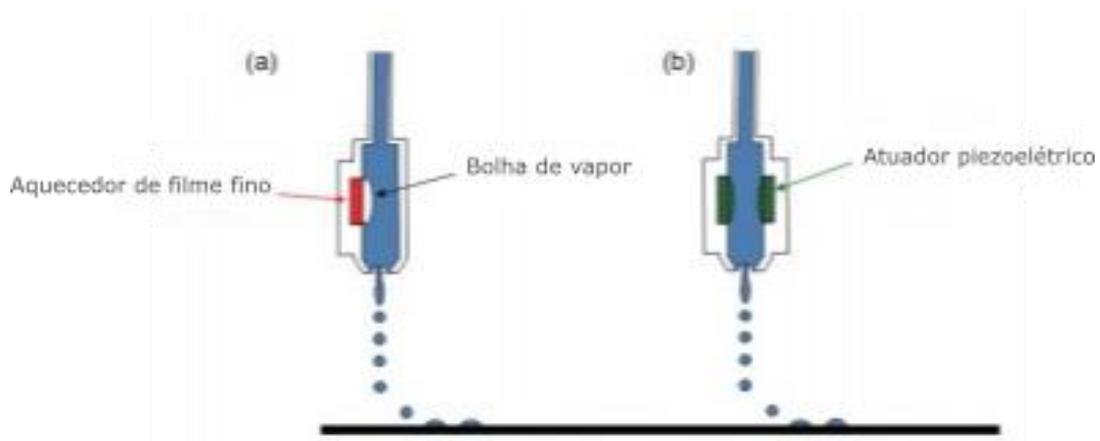


Figura 3.13 - Esquema do funcionamento de cabeças de impressão DOD; a) cabeçote térmico e em b) atuador piezoelétrico (DERBY, 2015).

Nas DOD, os volumes de queda estão na faixa de 1 picolitro (pL) a 1 nanolitro (nL), com diâmetros correspondentes na faixa de 10–100 µm. As gotas são ejetadas sob demanda a taxas de até 20 kHz.

Dentre as vantagens das impressoras DOD sobre as CIJ a mais expressiva delas reside no fato de que as primeiras funcionam racionando o uso de tinta enquanto as do segundo tipo operam segundo um fluxo contínuo, necessitando de um sistema de coleta e reciclagem da tinta que não foi utilizada.

### 3.8. TINTAS PARA IMPRESSÃO DIGITAL CERÂMICA

As tintas utilizadas na decoração digital cerâmica possuem algumas propriedades que viabilizam a sua aplicação e, portanto, de grande importância o seu conhecimento.

Segundo (DONDI *et al.*, 2014), em 2000 foram colocadas à disposição no mercado as primeiras impressoras. Inicialmente, o desafio era empregar a tinta com as propriedades requeridas pelos fabricantes dos cabeçotes de impressão, conforme Tabela 3.2.

Tintas usadas na impressão digital de revestimentos cerâmicos precisam de pigmentos em escala micro ou nanométrica para prevenir entupimentos na cabeça de impressão (PAN *et al.*, 2015). O espalhamento da luz aumenta com a diminuição do tamanho da partícula até cerca de metade do comprimento de onda (em torno de 200-400 nm para a ocorrência do espalhamento ótimo).

Tabela 3.2 - Propriedades requeridas às tintas pelos fabricantes de impressoras (DONDI *et al.*, 2014).

Efeito	Propriedade da tinta	Requisito da tinta
Entupimento do bico	Tamanho de partícula do pigmento	Diâmetro < 1 $\mu\text{m}$
Gotejamento da tinta	Tensão superficial	20 a 45 mN/m
Espalhamento da tinta sobre o bico		
Espalhamento da tinta sobre a placa		
Penetração da tinta na placa	Viscosidade	4 a 30 mPa.s
Endereçamento da tinta	Densidade	1,1 a 1,5 g/cm <sup>3</sup>
Corrosão dos bicos	pH	5 < pH < 10
Sedimentação do pigmento	Potencial zeta (estabilização eletrostática)	Maior que  20  mV (tintas à base de água)

Normalmente, os pigmentos utilizados são adicionados ao esmalte ou a massa na proporção de 1 a 5% em peso, gerando uma coloração uniforme (MONRÓS, 2003). Além disso, a estrutura cristalina necessariamente precisa ser estável em temperaturas elevadas, insolúveis no vidro e ainda suas propriedades físicas não podem modificar a resistência ao desgaste por abrasão (GOMES, 2005). Existe uma classificação proposta por (BONDIOLI *et al.*, 1999) na qual os pigmentos são distinguidos pela maneira em que os cromóforos se incorporam à rede hospedeira sendo: pigmentos estruturais no caso de espinélio, nos quais os cromóforos se incorporam na estrutura cristalina; soluções sólidas nas quais o cromóforo substitui alguns cátions da rede cristalina; pigmentos mordentes, nos quais o cromóforo se incorpora superficialmente; e pigmentos de inclusão, em que o cromóforo se encontra encapsulado dentro de um cristal da rede.

A Figura 3.14 mostra alguns compostos costumeiramente utilizados para decorar cerâmicas.

Estrutura	Cor	Fórmula	Primeiros usos
Bindheimita	Amarelo	Pb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Babilônia, século VI a.C.
Olivina	Azul	Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	
Espinélio	Azul	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Espinélio	Preto	(Co, Fe, Ni, Cr, Mn) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
Cassiterita	Rosa	(Sn, Cr)O <sub>2</sub>	Enciclopédia de Química Técnica Ullmann, 1929
Coríndon	Verde	(Cr, Al) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Uvarovita	Verde	Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	
Malaiaíta	Vinho	Ca(Sn, Cr)SiO <sub>3</sub>	
Greenoquita	Laranja-avermelhado	Cd(S, Se)	Stuckert, Farbenzeit, 1934
Rutilo	Laranja	(Ti, Cr, Sb)O <sub>2</sub>	Harbert, US Patent, 1934
Rutilo	Tabaco	(Ti, Cr, W)O <sub>2</sub>	Harbert, US Patent, 1941
Zircão	Amarelo	(Zr, Pr)SiO <sub>4</sub>	
Zircão	Turquesa	(Zr, V)(Si, V)O <sub>4</sub>	Seabright, US Patent, 1947
Zircão	Vermelho	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .ZrSiO <sub>4</sub>	
Badeleíta	Amarelo	(Zr, V)O <sub>2</sub>	Viehweger, Sprechsaal, 1956
Cerianita	Vermelho	(Ce, Pr)O <sub>2</sub>	Olazcuaga, CR Ac Si, 1986
Perovsquita	Vermelho	Y(Al, Cr)O <sub>3</sub>	Baldi e Dolen, Patente, 1995

Figura 3.14 – Compostos tipicamente utilizados para coloração na indústria cerâmica (DONDI *et al.*, 2012b).

O método de síntese conhecido como sol-gel foi o mais utilizado para preparação de tintas utilizadas em decoração para revestimentos cerâmicos entre os anos 1960 e 1970 (BRINKER; SCHERER, 1990). Foi formulada uma tinta para impressão, baseada em sol-gel de SiO<sub>2</sub> (CHOUIKI; SCHOEFTNER, 2011).

O tamanho e distribuição de partículas afetam a cor, a durabilidade da cor e as propriedades reológicas (BONDIOLI *et al.*, 1999). Por outro lado, o tamanho de partícula não deve ser fino o suficiente para que as partículas não destoe no vidro e, também, para não aumentar a solubilidade do pigmento. A velocidade de gotejamento em um cabeçote DOD varia entre 5 e 10 m/s. Cabeçotes de impressão geralmente demandam tintas com viscosidade entre 8-25mPa.s, segundo (HUTCHINGS, 2010). O número de Ohnesorge (Eq. 3.2) descreve a relação entre a viscosidade e a tensão superficial necessárias para que a impressão seja possível.

$$Oh = \frac{\eta}{2\sqrt{\rho\sigma D}} = \frac{We^{\frac{1}{2}}}{Re} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde  $\eta$  = viscosidade do líquido,  $\rho$  é a densidade do líquido,  $\sigma$  a tensão superficial do líquido e  $D$  é o diâmetro do bico (ou da gota). Para modelar a dinâmica do fluido do processo de impressão, (DERBY; REIS, 2003) relacionaram  $Oh$  com os números de Reynolds (Eq. 3.3) e Weber (Eq. 3.4) (ASAI *et al.*, 1993; DERBY, 2015). Aquele pode ser descrito como a taxa entre Reynolds e Weber respectivamente.

$$Re = \frac{va\rho}{\eta} \quad (\text{Equação 3.3})$$

$$We = \frac{(v^2)a\rho}{\gamma} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde  $v$  é a velocidade de saída do jato,  $a$  é o raio do orifício de saída da cabeça de impressão. Um parâmetro utilizado para prever o início do espalhamento da gota ao cair e impactar o substrato (DERBY; REIS, 2003) é dada por:

$$K = We^{\frac{1}{2}} Re^{\frac{1}{4}} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Segundo Derby e Reis (2003):

“O número de Weissenberg (Eq. 3.7) relaciona o tempo de relaxamento da amostra ao tempo de processamento, o número de Deborah Intrínseco (Eq. 3.6) relaciona a elasticidade da amostra com a inércia. Weber mostra as relações entre inércia e tensão superficial, Ohnesorge mostra a relação entre viscosidade e tensão superficial e inércia e para uma tinta jato de tinta comum o número Ohnesorge deve ser entre  $0,07 < Oh < 1$ . O número capilar mostra viscosidade *versus* tensão superficial e também relaciona elasticidade e tensão superficial *versus* inércia.”

$$De = \frac{Wi}{\sqrt{We}} \quad (\text{Equação 3.6})$$

$$Wi = \lambda \left( \frac{V_{jet}}{r_{nozzle}} \right) \quad (\text{Equação 3.7})$$

$$Ca = \frac{\eta V}{\gamma} \quad (\text{Equação 3.8})$$

$$\frac{Wi}{Ca} = \frac{\lambda \gamma}{\eta r} \quad (\text{Equação 3.9})$$

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. MATERIAIS

Foram utilizadas tintas convencionais utilizadas por impressoras de escritório nas quatro cores disponíveis no mercado: ciano, magenta, amarela e preta (TAZU, TMAG, TAMA e TPRE). Também foram utilizadas tintas para aplicação direta em decoração digital de revestimentos cerâmicos nas cores preta, azul, bege e marrom (TDPRE, TDAZU, TDBEG e TDMAR).

O trabalho foi organizado segundo a estrutura sequencial demonstrada na Figura 4.1:

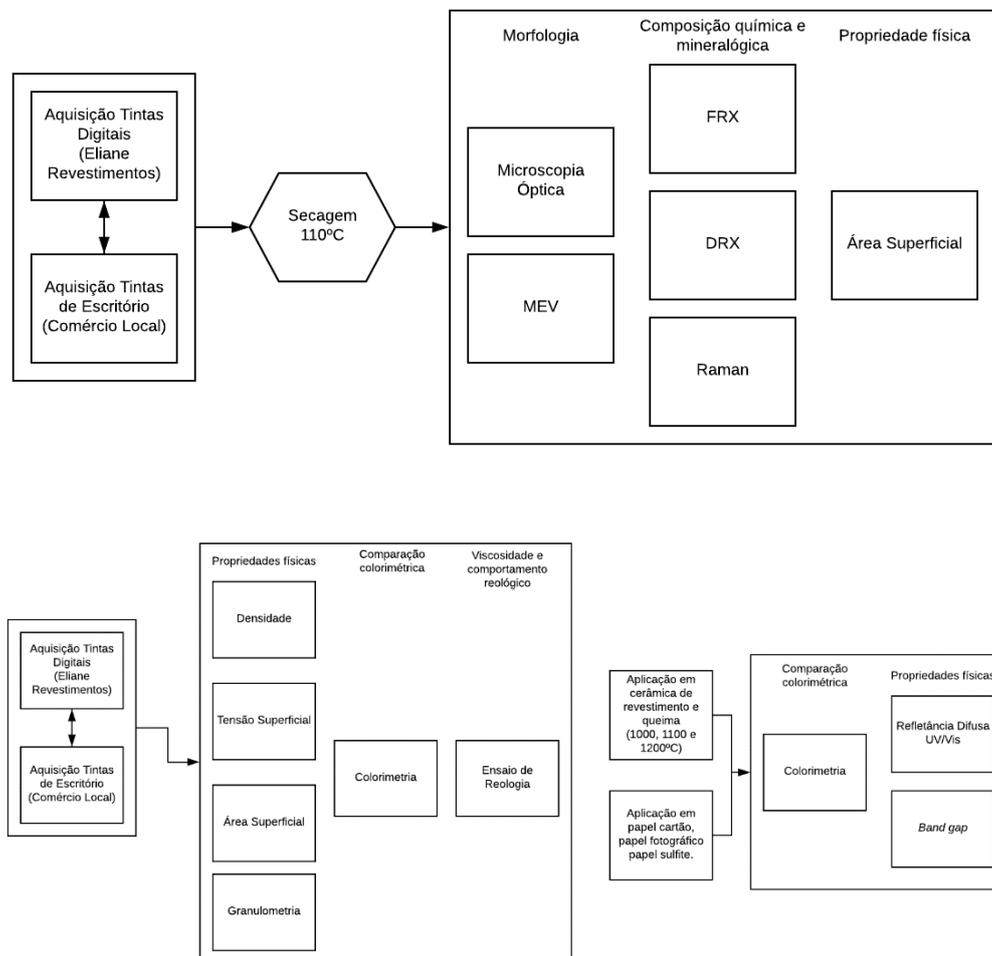


Figura 4.1 - Organização da caracterização das tintas por ordem de realização.

Foram utilizados 10mL de cada uma das tintas, sendo que as destinadas a impressoras de escritório foram postas em processo de secagem até que ficassem secas, numa estufa da marca De Leo com controlador da marca Coel modelo TLK 48, e nesta mesma estufa foram secadas as tintas utilizadas em decoração digital cerâmica por aproximadamente um mês, e a tinta sublimática por quatro dias.

## 4.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A fração sólida das tintas foi caracterizada nos seguintes aspectos:

#### 4.2.1.1 Morfologia

A morfologia da fração sólida das tintas investigadas após secagem foi analisada por microscopia óptica (microscópio Olympus) e por microscopia eletrônica de varredura (Carl Zeiss modelo EVO MA10) que foi realizada para as amostras TAZU, TMAG, TPRE, TDBEG, TDMAR e TDPRE com aumentos de 100x e 2500x.

#### 4.2.1.2 Composição química e mineralógica

Após a secagem, a composição química das tintas investigadas foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX), utilizando um equipamento XRF 1800 da Shimadzu.

Para a determinação da composição mineralógica, foi empregado um difratômetro (PHILIPS, X'PERT) com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , operando com uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, velocidade de 0,05°/min e passo de 1 s em uma faixa de 5 a 75°. Os difratogramas obtidos foram comparados ao banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) utilizando-se o software X'Pert HighScore para determinação das fases presentes.

Também utilizou-se espectroscopia Raman para a identificação de fases/ligações químicas empregando para tal um equipamento Renishaw ínvia, na faixa de excitação de 532 nm à 785 nm. Não houve prévia preparação das amostras para colocá-las no espectrofotômetro Raman além da secagem.

## 4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS

### 4.2.2.1 Densidade

A densidade das tintas investigadas foi determinada pela aplicação da razão entre massa e volume mostrada na Equação 4.1.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação 4.1})$$

### 4.2.2.2 Tensão superficial

A tensão superficial das tintas investigadas foi determinada através da Lei de Tate usando a relação entre a massa da gota e o diâmetro do aparato utilizado para produzi-la de acordo com a Equação 4.2.

$$TS = \frac{m}{0,6} \frac{g}{2\pi \left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)} \quad (\text{Equação 4.2})$$

Onde m, g, d<sub>1</sub> e d<sub>2</sub> são, respectivamente, massa, aceleração da gravidade, diâmetro do aparato 1, uma agulha de seringa, e diâmetro do aparato 2, um conta gotas.

### 4.2.2.3 Granulometria

A análise granulométrica da fração sólida das tintas investigadas foi realizada por difração a laser, utilizando um equipamento marca Cilas 1800L, onde previamente à análise, a amostra é submetida a ondas de ultrassom para sua dispersão em meio aquoso. Os valores fornecidos na análise granulométrica foram  $D_{10}$  (limite granulométrico abaixo do qual tem-se 10% da amostra),  $D_{50}$  (limite granulométrico abaixo do qual tem-se 50% da amostra),  $D_{90}$  (limite granulométrico abaixo do qual tem-se 90% da amostra) e  $D_{\text{médio}}$  (tamanho médio das partículas).

### 4.2.2.4 Área superficial

A área superficial da fração sólida das tintas investigadas foi determinada pelo método BET (teoria de adsorção multimolecular de Brunauer, Emmett, Teller), utilizando-se um equipamento NOVA 1000E da Quantachome.

#### 4.2.2.5 Colorimetria

Este estudo foi feito em duas etapas:

- Primeiramente, as tintas em estado líquido foram submetidas a um ensaio de colorimetria no colorímetro Colorium 2 – 45/0° da marca Delta Color, usando o iluminante D65 a um ângulo de observação de 10°, obtendo suas coordenadas de sistema CIELAB através do software Lab7;
- Sequencialmente, as tintas digitais foram aplicadas sobre pedaços de azulejo como se fosse um filme, e logo após estes pedaços foram queimadas no forno nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C. Logo após a queima as amostras foram submetidas a ensaios de colorimetria, novamente, obtendo novas coordenadas colorimétricas.

#### 4.2.2.6 Determinação do *band gap*

Após a queima em sequência à aplicação das tintas no substrato, as amostras foram submetidas ao ensaio de refletância difusa no Espectrofotômetro CARY 5000, avaliando desde o infravermelho até o ultravioleta, para analisar o comportamento das tintas digitais nas temperaturas estudadas. Com os dados de refletância em mãos foi utilizado o método de Kubelka-Munk para determinação do *band gap* (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012). Este método relaciona o valor de refletância para plotar um gráfico *k/s versus* energia, a partir do qual, utilizando-se regressão estatística, define-se a equação da reta para obtenção dos valores de *band gap*, de acordo com as Equações 4.1 e 4.2:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{(Equação 4.1)}$$

$$Eg = \frac{1240m}{-b} \quad \text{(Equação 4.2)}$$

#### 4.2.2.7 Viscosidade e comportamento reológico

A viscosidade das tintas foi determinada por média aritmética calculada a partir do total de resultados medidos no reômetro Brookfield R/S Plus Rheometer. As Equações de 3.2 a 3.4 encontradas no item 3.8 foram utilizadas

para calcular os parâmetros de mecânica dos fluidos que influenciam na aplicabilidade da tinta e sua performance.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 5.1 mostra as peças cerâmicas com as tintas aplicadas. Nestas imagens foi possível observar para praticamente todas as amostras que conforme se eleva a temperatura, a tinta vai escurecendo, o que pode ser uma vantagem quando se trata de percepção de qualidade, pois costumeiramente, atribui-se a qualidade superior devido a seriedade que as cores mais escuras demonstram.

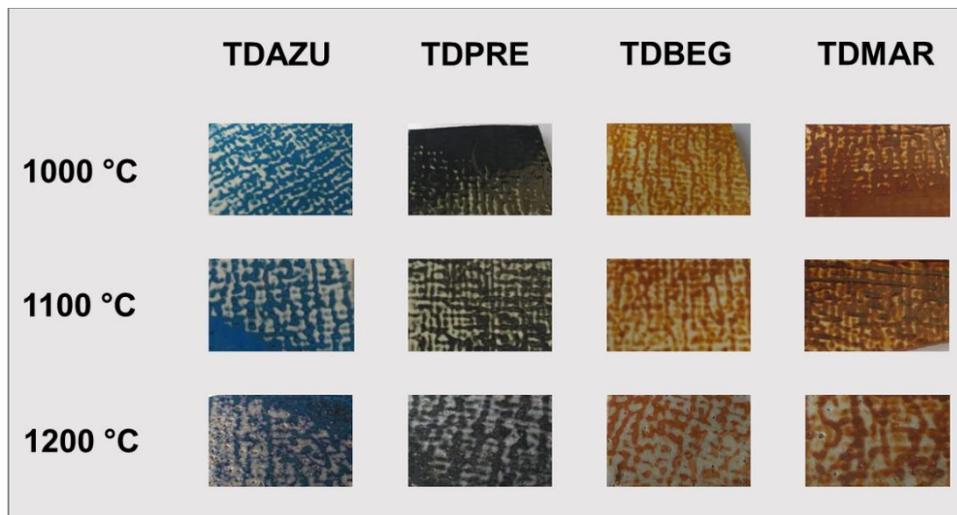


Figura 5.1 - Imagens das tintas aplicadas no substrato nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

#### 5.1.1 MORFOLOGIA

##### 5.1.1.1 Microscopia óptica

As tintas, após secagem, apresentaram particulados distintos, visíveis após aumento utilizando um microscópio óptico (Figuras 5.1-5.2). Apesar de muito próximos em tamanho, é possível distinguir extensão e formato com clareza nas imagens produzidas. Das oito tintas disponíveis, foi possível secar apenas sete. A amostra TDAZU modificou sua estrutura nas tentativas de

secagem, apresentando uma textura pastosa e impeditiva para realização de alguns ensaios.

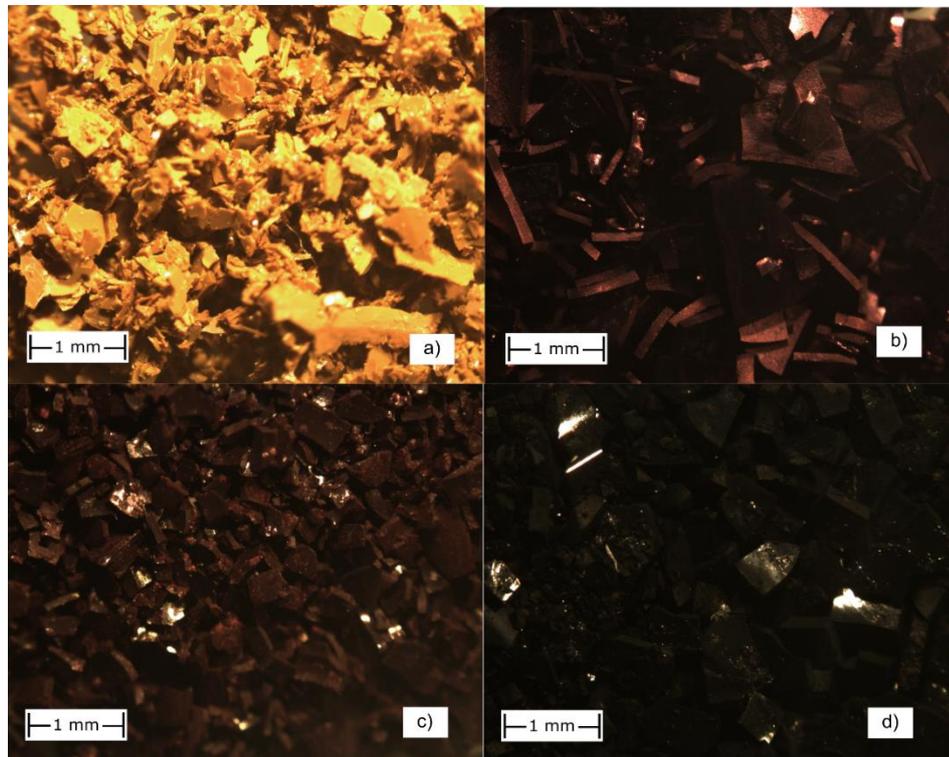


Figura 5.2 - Imagem por microscopia óptica das amostras: a) TAMA; b) TAZU; c) TMAG e d) TPRES.

Conforme observado na Figura 5.2 b) a ftalocianina de cobre quando submetida ao processo de secagem, sofreu uma pequena variação em sua coloração, passando do ciano para o um marrom avermelhado, possivelmente devido ao elemento cobre ter ficado mais evidente.

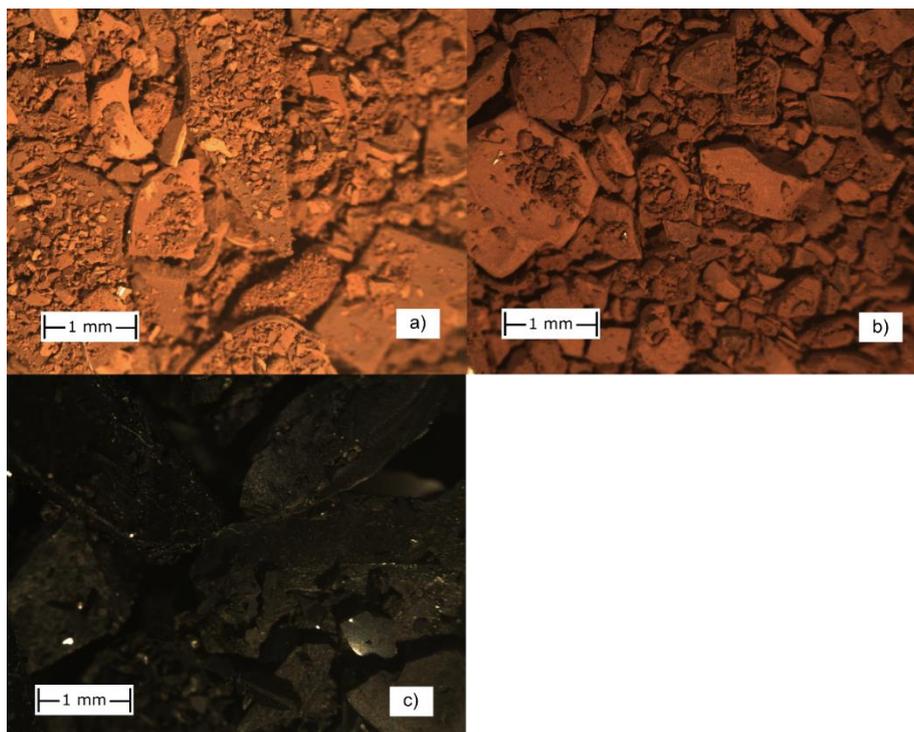


Figura 5.3 - Imagem por microscopia óptica das amostras: TDBEG (a); TDMAR (b) e TDPRE (c).

#### 5.1.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

De maneira geral, as imagens apresentaram uniformidade de aglomeração de partículas. Nas Figuras de 5.4-5.9 encontram-se as imagens feitas no microscópio eletrônico de varredura para as amostras de tinta secas. As partículas encontradas nas amostras TDBEG e TDMAR (Figura 5.4-5.5) apresentaram enorme semelhança na aglomeração de partículas, exibindo uma quase semelhança em sua distribuição.

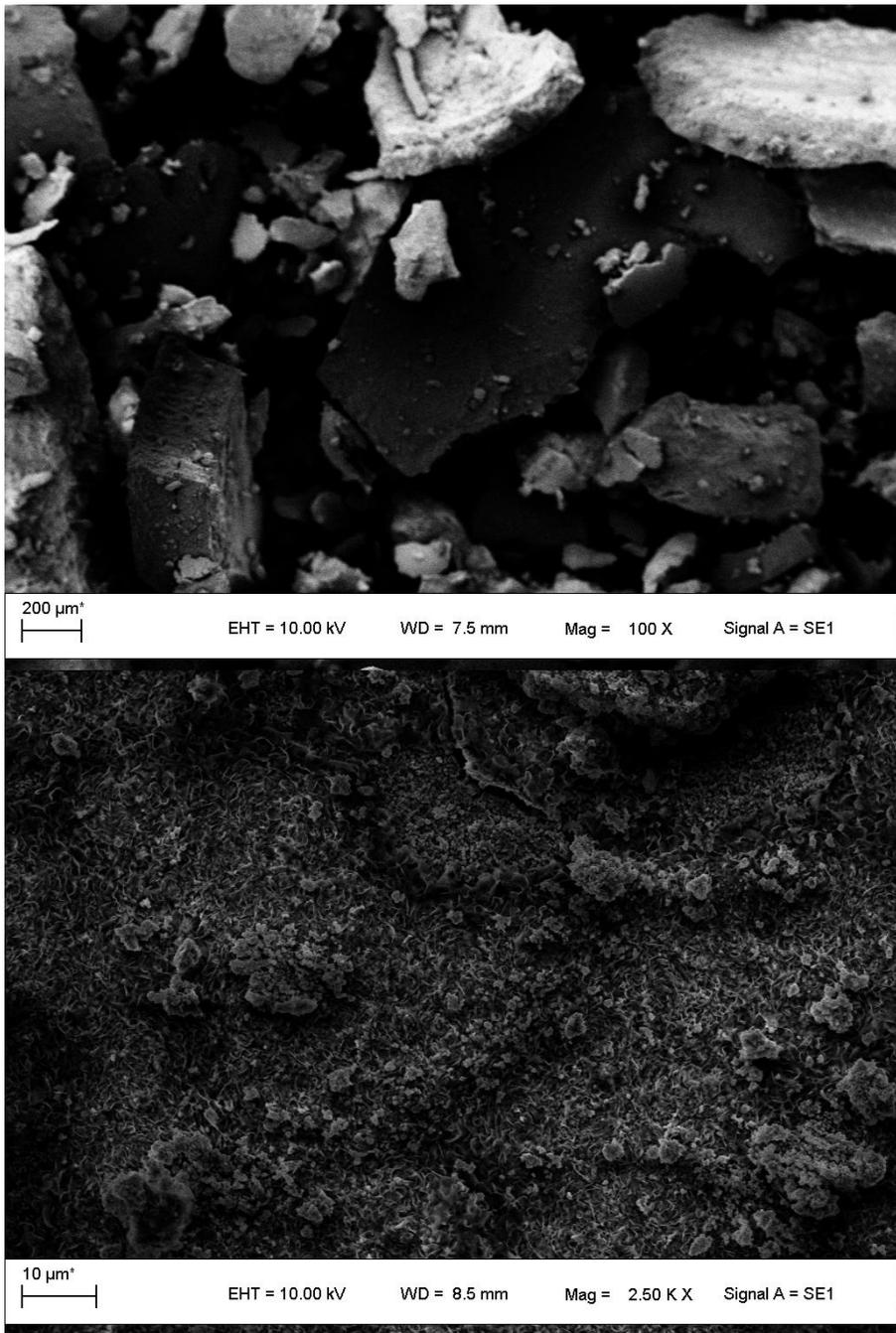


Figura 5.4 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura da amostra TDBeG aumentada em 100x e 2500x.

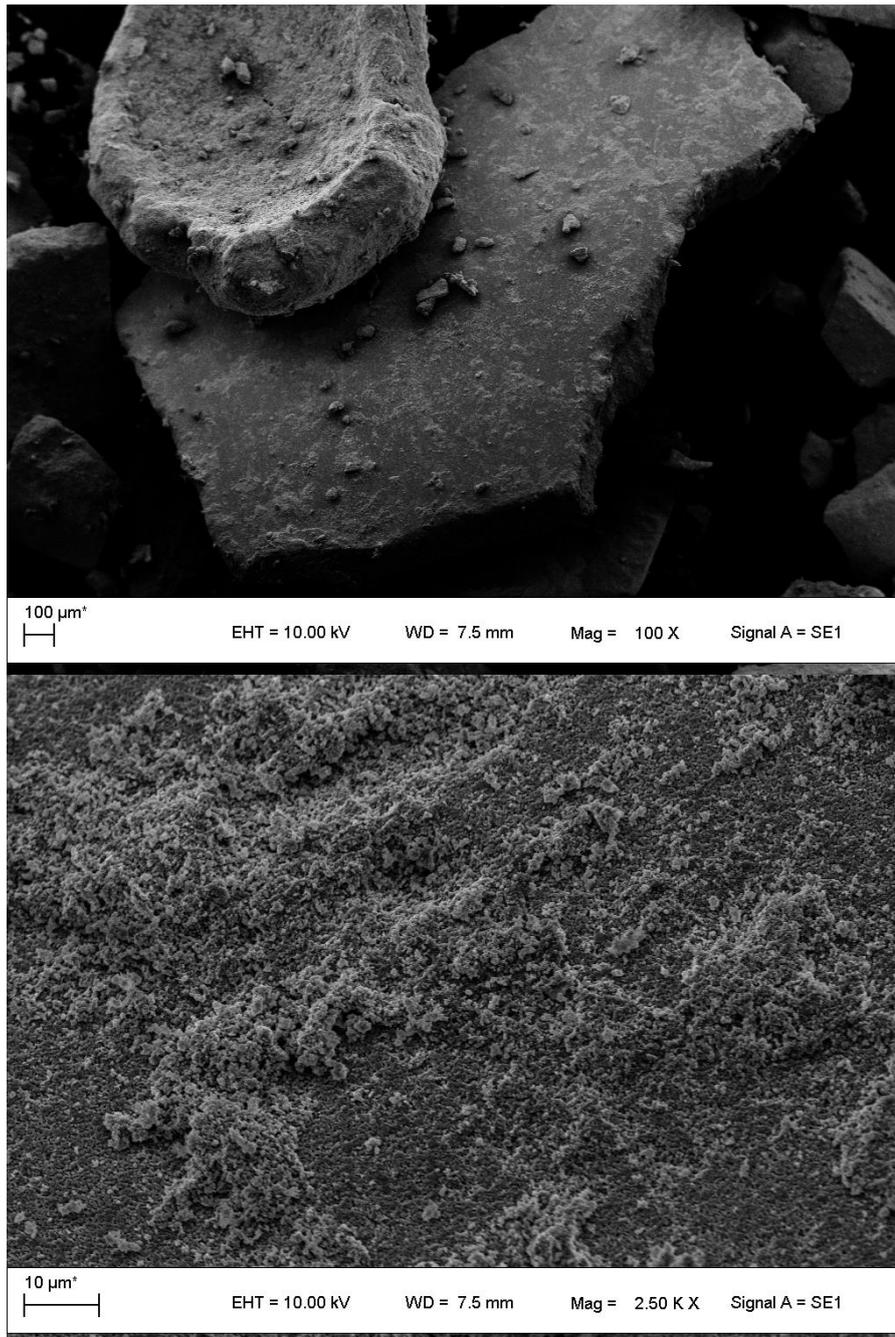


Figura 5.5 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura da amostra TDMAR aumentada em 100x e 2500x.

A amostra TDPRE (Figura 5.6) apresentou aglomerações esparsas, espalhadas pela área varrida, o que também foi observado na amostra TPRE (Figura 5.7), porém, com maior concentração de partículas

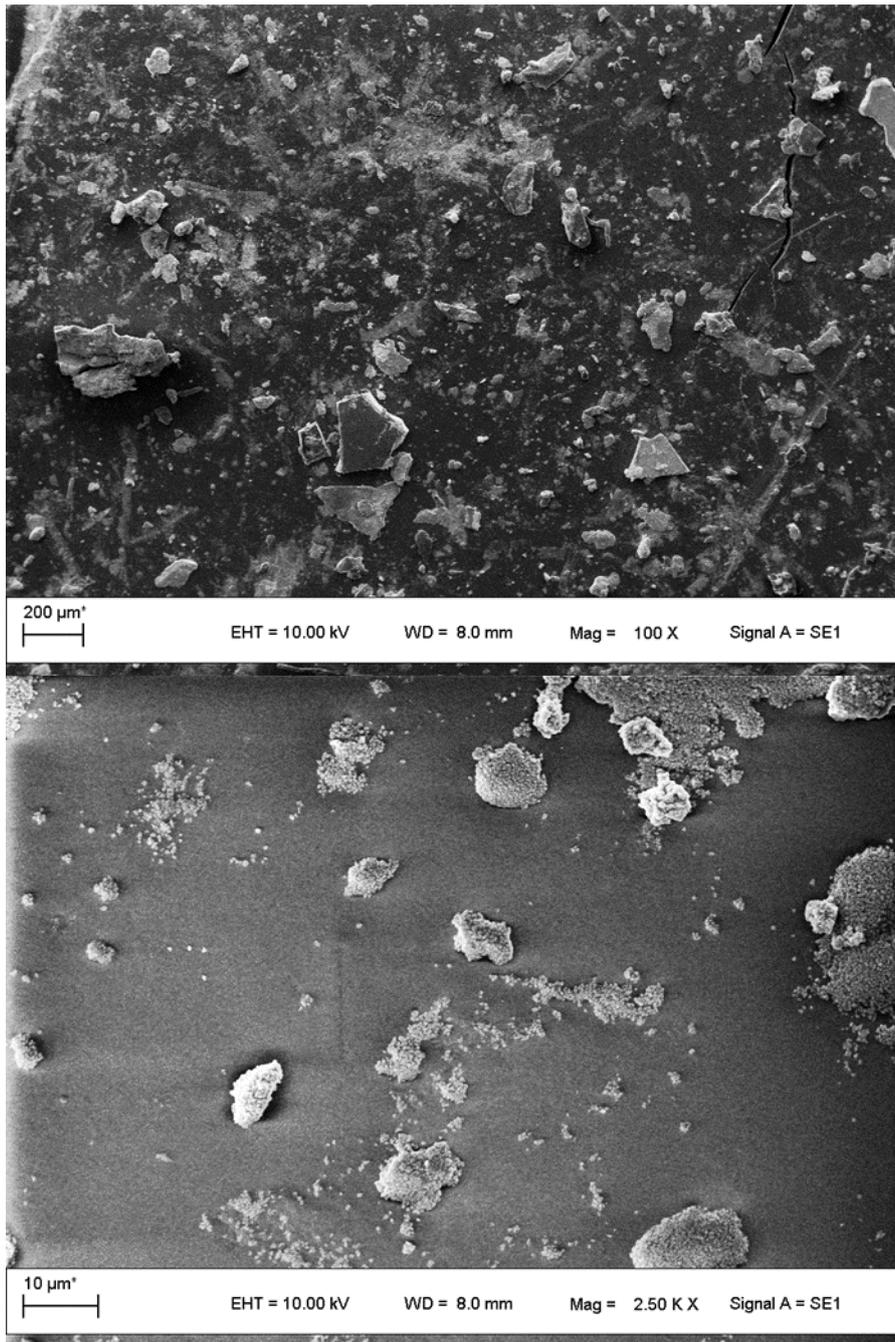


Figura 5.6 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura da amostra TAZU aumentada em 100x e 2500x.

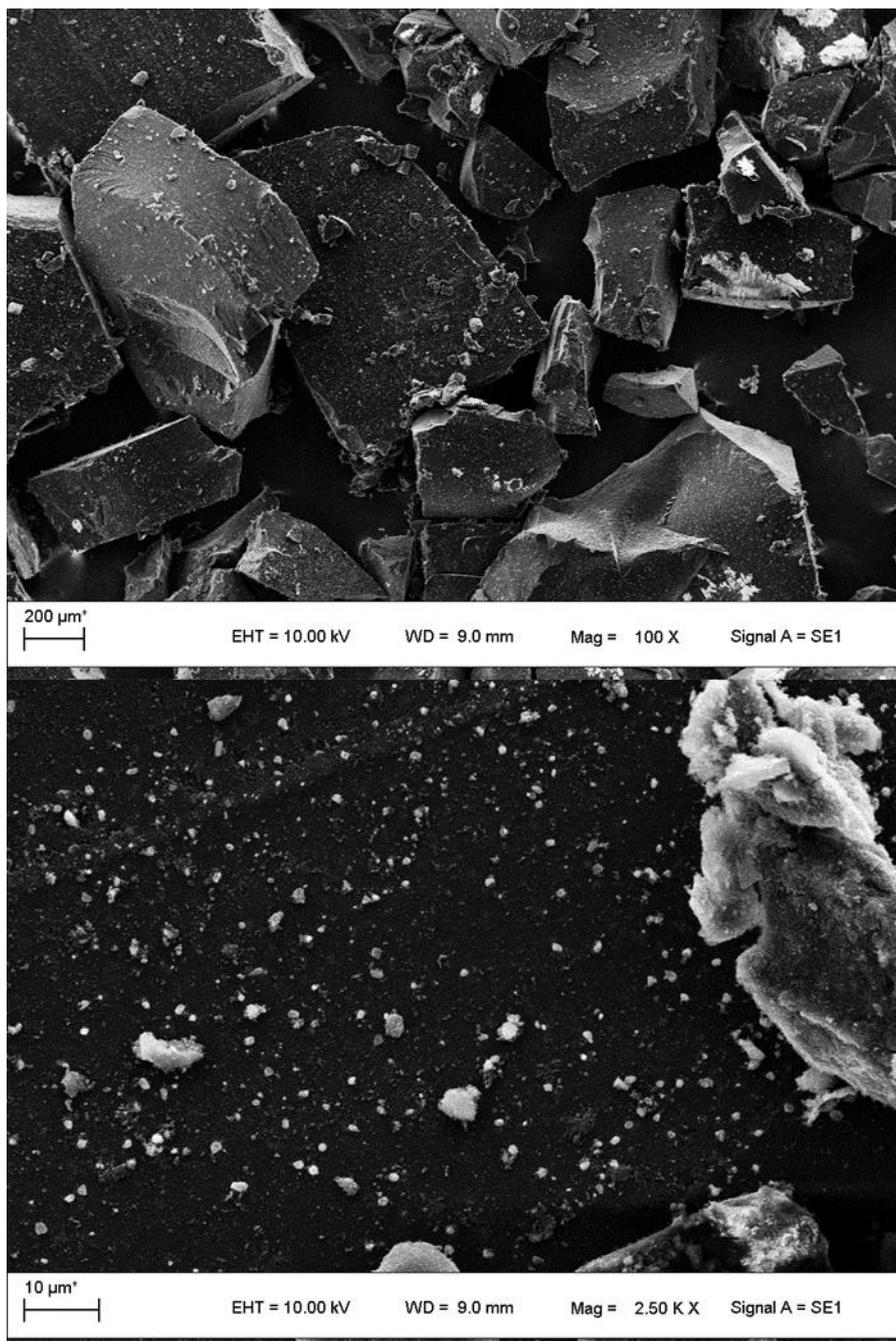


Figura 5.7 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura da amostra TMAG aumentada em 100x e 2500x.

De todas as amostras analisadas, as que apresentaram maior divergência no formato e tamanho de partículas foram TAZU e TMAG (Figuras 5.8 e 5.9), onde a primeira, uma ftalocianina de cobre, apresentou formas irregulares que se aglomeraram num formato semelhante ao de um fóssil, e a segunda, um aluminossilicato do grupo dos zeólitos exibiu uma distribuição aproximadamente uniforme de agregados que lembram paralelepípedos.

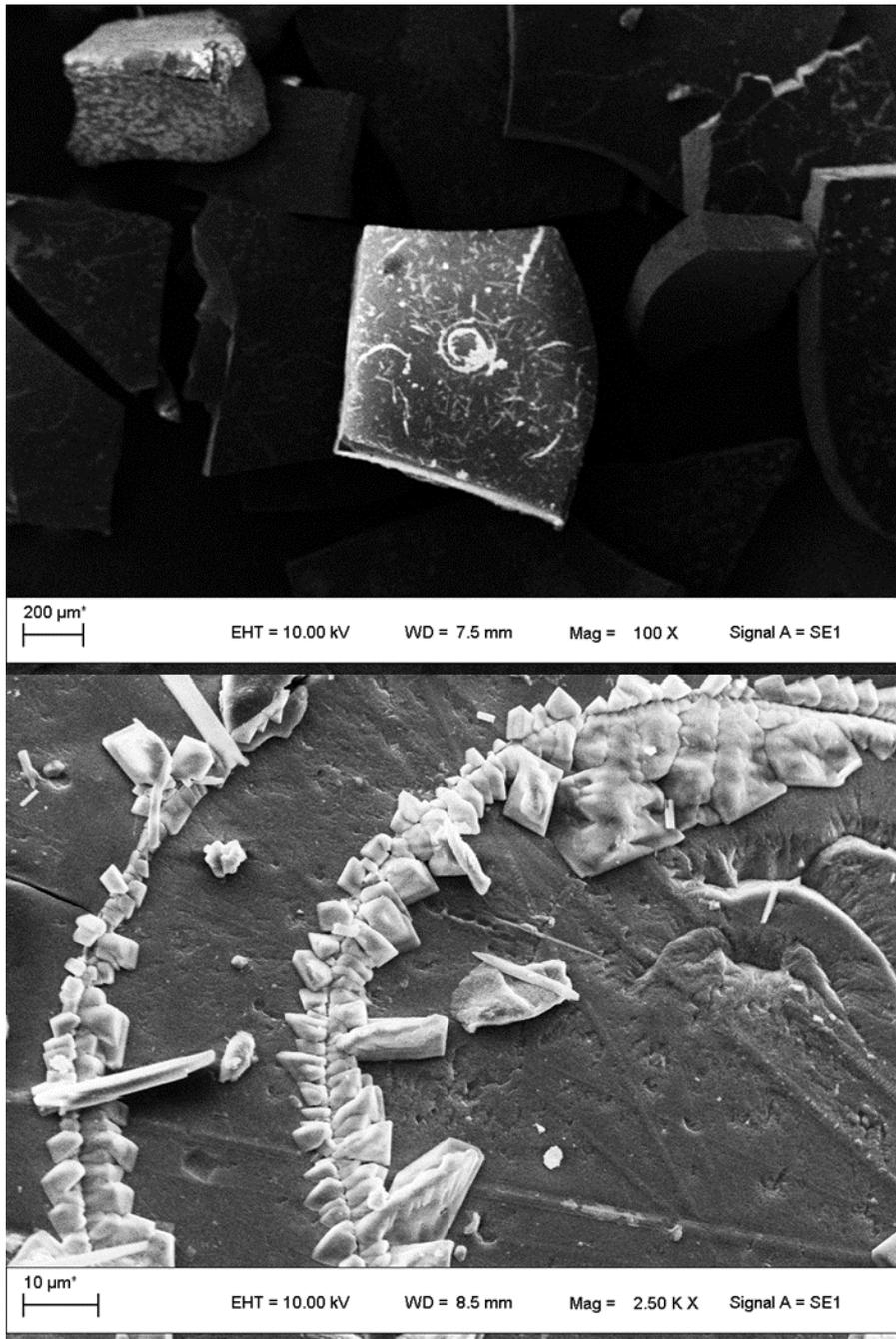


Figura 5.8 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura da amostra TDPRE aumentada em 100x e 2500x.

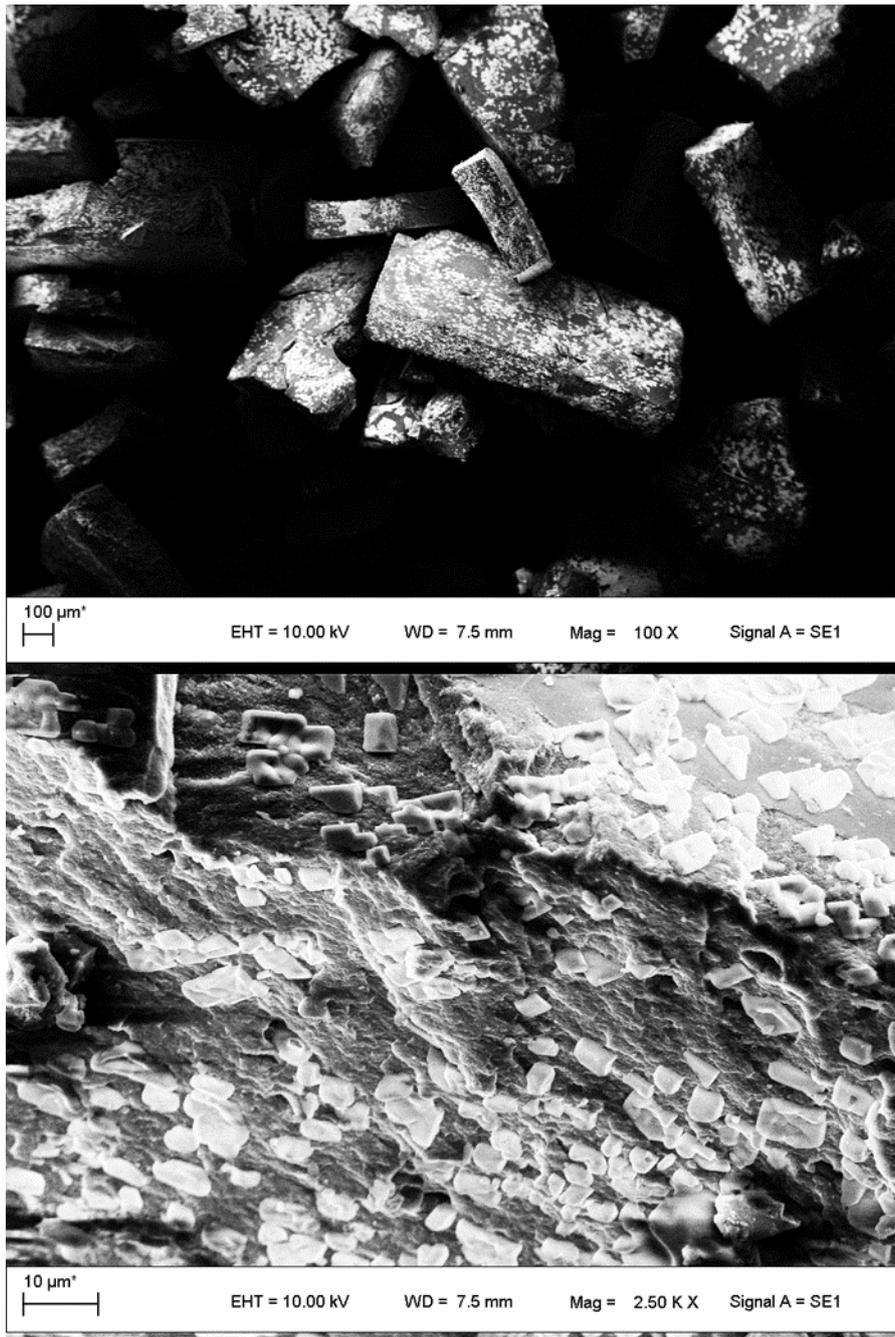


Figura 5.9 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura da amostra TPRE aumentada em 100x e 2500x.

## 5.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

### 5.1.2.1 Fluorescência de raios-X

Os resultados de FRX (Tabela 5.1) para as amostras de tinta convencionais, revelaram forte presença de Si em todos os padrões, porém, na amostra TAZU o menor valor foi encontrado. Nas demais amostras, a concentração ficou entre 9 e 23%. Para a amostra TAMA, a maior composição

encontrada foi de S apresentando 67,67% seguida de Si a 15,02%. A amostra TAZU predominantemente apresenta Cu em sua composição na faixa de 86%. Apesar de estarem em maior concentração na maioria das amostras S e Si não aparentam ser responsáveis pelas cores, possivelmente funcionando como veículo para o pigmento. É possível supor que as menores composições detectáveis pela FRX sejam as reais responsáveis pela coloração da tinta, visto que as maiores concentrações se repetem em mais de uma amostra. Os silicatos funcionam como ligantes inorgânicos permitindo o endurecimento das tintas (CRISTINA; ANGHINETTI, 2012). O que indica a possibilidade de SiO<sub>2</sub> compor a matriz para os pigmentos da tinta.

Em comparação com o TDMAR, os resultados de FRX para TDBEG apresentaram compostos em comum, sendo a composição de Zn a 33,96% e de Cr a 28,11%, contendo ainda Al em 31,11%, resultando em uma cor marrom mais clara, identificada como bege e mostrada na Tabela 5.2.

Tabela 5.1 - Fluorescência de raios-X para as amostras TAMA, TAZU, TMAG e TPRE.

	Comp.	%
<b>TAMA</b>	SO <sub>3</sub>	67,67
	SiO <sub>2</sub>	15,02
	FE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,96
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,35

	Comp.	%
<b>TAZU</b>	CuO	86,00
	SO <sub>3</sub>	8,23
	ZnO	2,09
	SiO <sub>2</sub>	1,96
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,62

	Comp.	%
<b>TPRE</b>	SO <sub>3</sub>	63,64
	Na <sub>2</sub> O	13,23
	SiO <sub>2</sub>	9,81
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,61
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,46
	ZnO	4,26

	Comp.	%
<b>TMAG</b>	SO <sub>3</sub>	42,32
	SiO <sub>2</sub>	22,94
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,07
	CaO	7,25
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,65
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,77

Tabela 5.2 - Fluorescência de raios-X para amostra TDBEG.

	Comp.	%
	ZnO	33,9627
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,1109
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,1191
	ZrO <sub>2</sub>	1,6229
	SiO <sub>2</sub>	1,6189
TDBEG	Na <sub>2</sub> O	1,2771
	TiO <sub>2</sub>	1,0645
	MoO <sub>2</sub>	0,729
	SO <sub>3</sub>	0,2301
	CaO	0,1702
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0946

Os resultados da FRX (Tabela 5.3) da amostra TDMAR indicaram 63,91% de Cr e 31,75% de Zn, apontando serem os principais compostos responsáveis pela coloração castanha característica.

Tabela 5.3 - Fluorescência de raios-X para amostra TDMAR.

	Comp.	%
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,9127
	ZnO	31,7555
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1973
TDMAR	SiO <sub>2</sub>	0,8828
	MoO <sub>3</sub>	0,5461
	ZrO <sub>2</sub>	0,4404
	SO <sub>3</sub>	0,148
	CaO	0,1172

Para as amostras de tintas digitais, foram feitas as análises por FRX apenas para duas delas, devido à dificuldade em secar as amostras e, por outro lado, pela importância que estas duas tintas representam para a impressão em cerâmicos. De igual maneira, foram feitas as análises de difração de raios-X e espectroscopia Raman.

### 5.1.2.2 Difração de raios-X

A análise por DRX da tinta TAMA JCPDS (00-038-1554), usada por impressoras convencionais, indicou a presença do composto alfa- (1-hidroxietilideno) acet-2-metoxianilida-a-azo- (2'-metoxi4'-nitrobenzeno), de fórmula química  $C_{18}H_{18}N_4O_6$  (Figura 5.10). Este composto apresenta estrutura triclínica e pertence ao grupo espacial P-1.

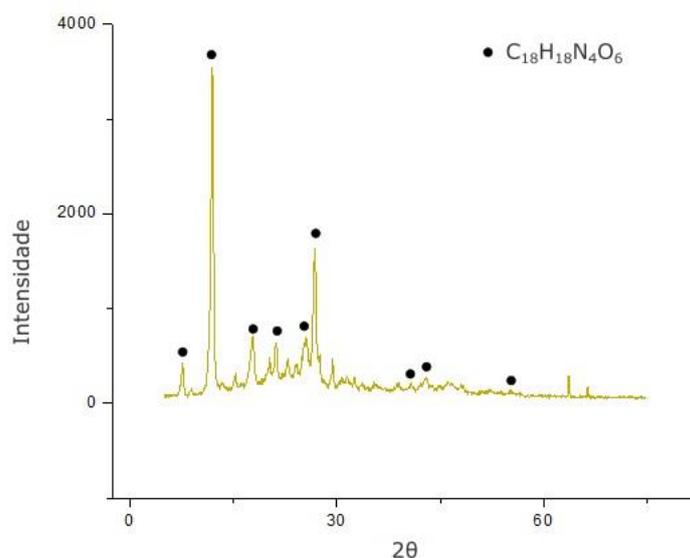


Figura 5.10 – Difratograma da amostra TAMA.

O aluminossilicato, JCPDS (00-052-0280), possui fórmula química  $(Al_xSi_{1-x})O_2$  e apresenta uma estrutura hexagonal, sendo classificada como um zeólito SUZ-9 (Figura 5.11), calcinado, considerado um composto inorgânico.

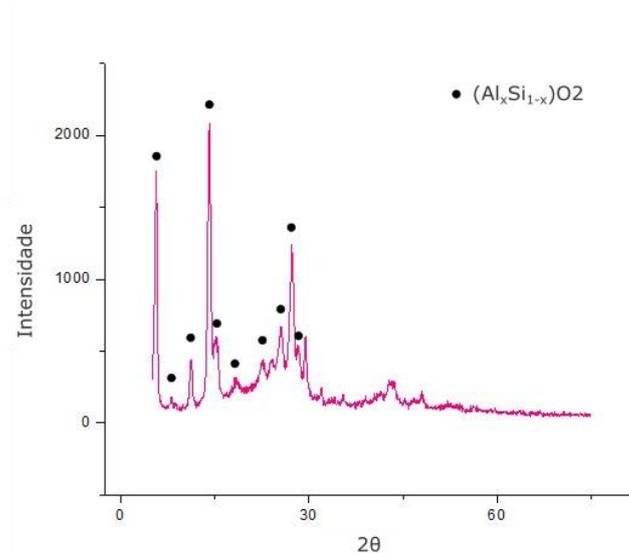


Figura 5.11 - Difratoograma da amostra TMAG.

A ftalocianina de cobre é um composto macrocíclico aromático intensamente colorido de azul a verde que é amplamente usado em coloração. Ftalocianinas formam compostos orgânicos de coordenação com a maioria dos compostos da tabela periódica. Encontrada pelo JCPDS (00-011-0893), possui estrutura cristalina monoclinica, fórmula química  $C_{32}H_{16}CuN_8$  (Figura 5.12), pertencente ao grupo  $P2_1/c$ .

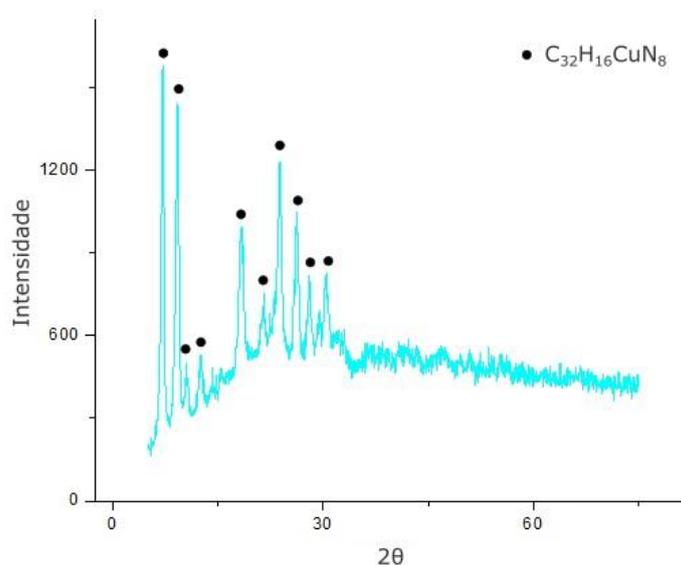


Figura 5.12 - Difratoograma da amostra TAZU.

O tetróxido de zinco ferro alumínio (TDBEG), JCPDS (01-082-1040), fórmula química  $Zn(AlFe)O_4$  (Figura 5.13), apresenta estrutura cúbica que pertence a um grupo de espaço Fd-3m. Foi usado como o pigmento inorgânico para tintas para impressão digital jato de tinta aplicada para revestimentos cerâmicos.

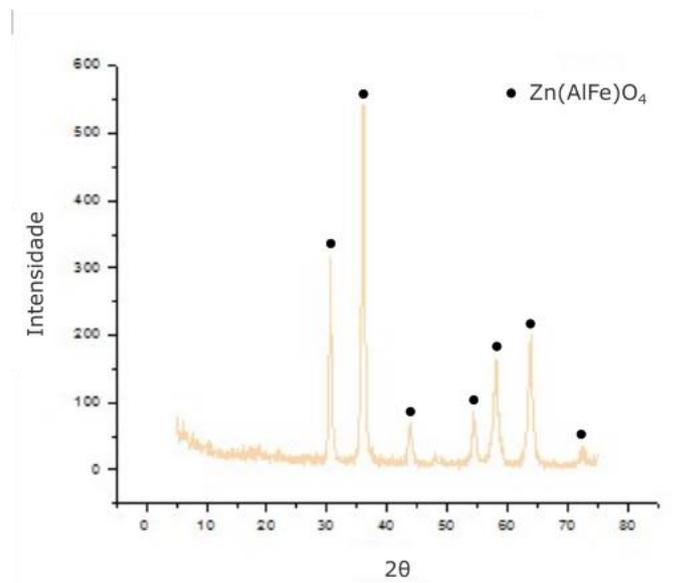


Figura 5.13 - Difratograma da amostra TDBEG.

Óxido dicromo de zinco (TDMAR), JCPDS (01-087-0028), fórmula química  $ZnCr_2O_4$  (Figura 5.14) apresenta estrutura cúbica tipo espinélio pertencente a um grupo espacial Fd-3m. Embora a célula da unidade completa contenha 56 átomos, a menor célula de Bravais contém apenas 14 átomos. A dopagem de Cr em ZnO induz à cor marrom acinzentado. As cores marcantes são atribuídas a transições interatômicas entre os ions que são substituídos na rede catiónico de ZnO (JOSEPH; VENKATESWARAN, 2011).

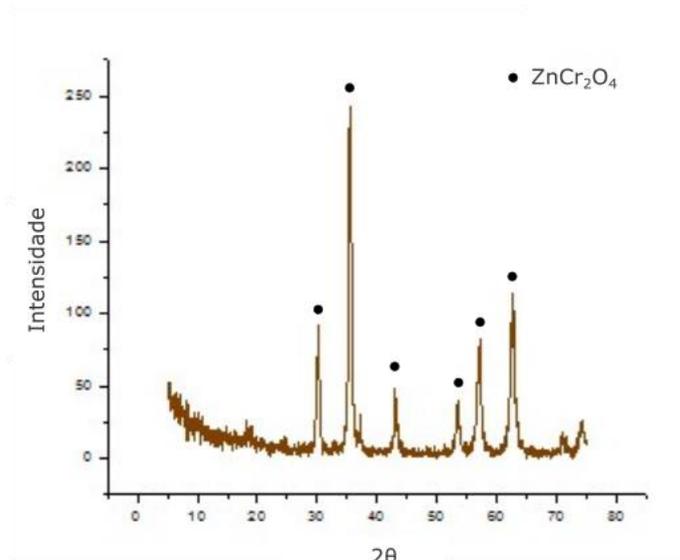


Figura 5.14 - DRX da amostra TDMAR.

O pico principal do plano Miller (311) está centrado em  $2\theta = 36,1^\circ$ , o que confirma a presença de espinélio (ZHANG *et al.*, 2016), (XUE *et al.*, 2008)..

### 5.1.2.3 Espectroscopia Raman

Para análise de Raman, foram escolhidas as amostras TDMAR e TDBEG por serem as cores que apresentam um problema que necessita solução, devido a cor marrom ser utilizada no lugar do magenta e o bege como se fosse amarelo. Dentre as amostras TDMAR e TDBEG analisadas através da técnica de Espectroscopia Raman, a mais expressiva foi a TDMAR que apresentou o espectro apropriado para as linhas de excitação. Existem 5 modos ativos, de acordo com (HIMMIRICH; LUTZ, 1991; LUTZ; MÜLLER; STEINER, 1991; PEDROSA, 2003) e (BIERMANN, 2007b), que foram observados por Raman na amostra TDMAR, com picos fortes em 162, 526, 567 e 647 $\text{cm}^{-1}$  e outros três picos fortes em 1421, 1578 e 1876  $\text{cm}^{-1}$  mostraram na Figura 5.15.

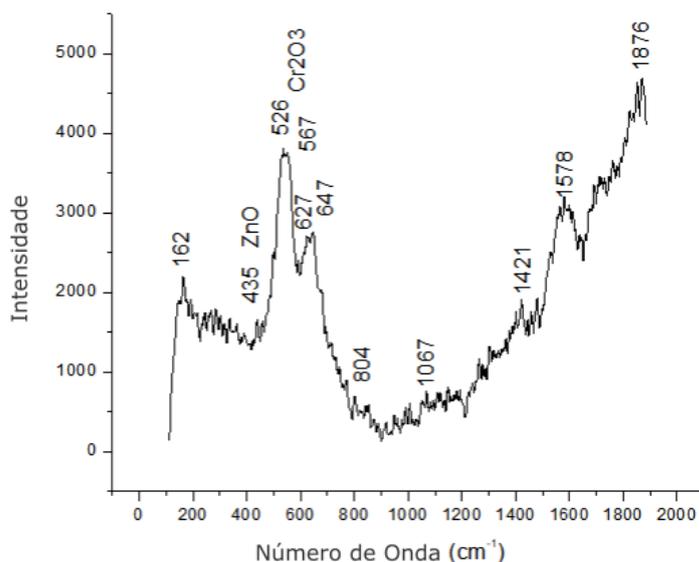


Figura 5.15 - Espectroscopia Raman para TDMAR.

De acordo com (KHAN, 2010), ZnO é de cerca de  $445\text{ cm}^{-1}$  e como relatado por (HOSTERMAN, 2011)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o pico está localizado em torno de  $550\text{ cm}^{-1}$ . Como relacionado em (“Chromite R110059 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry”, [s.d.]), o pico padrão para cromita pode ser mostrado na Figura 5.16. Os modos ativos de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  estão localizados na região espectral entre  $150$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , como citado por (MARINKOVIĆ STANOJEVIĆ; ROMČEVIĆ; STOJANOVIĆ, 2007), em condições ambiente. Uma característica comum desses espectros é a presença de um grupo de bandas fortes entre  $500$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  e faixas de número de onda baixa abaixo de  $250\text{ cm}^{-1}$  com uma intensidade quase estacionária.

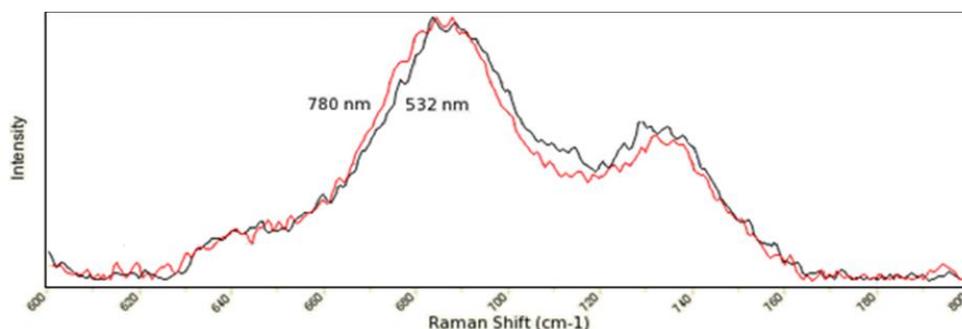


Figura 5.16 – Pico padrão para cromita na espectroscopia Raman (“Chromite R110059 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry”, [s.d.]).

Devido à semelhança nos padrões de picos encontrados na espectroscopia Raman para TDMAR e TDBEG e a impossibilidade de encontrar diferenças entre elas, apenas uma foi discutida neste trabalho. Conforme visto na seção 5.1.2, a composição das duas é muito semelhante, o que possivelmente justifica este resultado.

## 5.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

### 5.2.1 DENSIDADE, TENSÃO SUPERFICIAL E VISCOSIDADE

A densidade das amostras é apresentada na Tabela 5.4 juntamente com a massa líquida. As amostras de tinta digitais apresentam densidades ligeiramente maiores que as amostras de tintas convencionais. De acordo com (DONDI *et al.*, 2014) o valor para a densidade ideal fica na faixa dos 1,1 ao 1,5 g/cm<sup>3</sup>. Considerando-se apenas este fator, somente TDAZU, TDBEG e TMAG estariam aptas a serem utilizadas na impressão.

Tabela 5.4 – Densidade, tensão superficial e viscosidade das amostras líquidas.

	<b>D (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>TS (N/m)</b>	<b>V (Pa.s)</b>
<b>TDPRE</b>	1,03	0,025	0,019
<b>TDMAR</b>	1,07	0,023	0,021
<b>TDBEG</b>	1,25	0,020	0,020
<b>TMAG</b>	1,15	0,030	0,004
<b>TAZU</b>	1,04	0,030	0,004
<b>TPRE</b>	0,94	0,030	0,003
<b>TAMA</b>	1,01	0,030	0,004

### 5.2.2 GRANULOMETRIA

A Tabela 5.5 apresenta os resultados referentes à análise granulométrica da fração sólida das tintas investigadas, com exceção das amostras TPRE e TAMA, as quais não foi possível realizar o ensaio devido a impossibilidade de alcançar a concentração necessária à não obstrução dos feixes luminosos.

Tabela 5.5 – Valores de  $D_{10\%}$ ,  $D_{50\%}$ ,  $D_{90\%}$  e  $D_{médio}$  da fração sólida das tintas investigadas.

	$D_{10\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{90\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{médio}$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>TDAZU</b>	4,92	66,98	120,81	66,89
<b>TDPRE</b>	1,99	77,39	207,68	91,18
<b>TDMAR</b>	0,74	2,80	11,09	4,46
<b>TDBEG</b>	1,26	6,55	221,84	60,94
<b>TMAG</b>	0,08	0,38	358,76	68,26
<b>TAZU</b>	0,06	0,28	0,79	0,37

O tamanho e a distribuição granulométrica influenciam tanto na viscosidade quanto no empacotamento de partículas (CASTRO, 2009). Maior tamanho de partícula pode estar associado a maior presença de agregados (DRESSLER *et al.*, 2016). Desta forma, pode-se depreender que TAZU é a amostra que revelou o menor  $D_{médio}$  enquanto TMAG e TDPRE obtiveram os maiores entre 68,94 e 91,18.

Quando associado com os tamanhos obtidos por microscopia óptica, podemos perceber que as partículas da imagem apresentam tamanhos ligeiramente maiores que dos grãos medidos através do ensaio de granulometria. Este fato pode estar relacionado com a natureza líquida das tintas que foram utilizadas para o ensaio de granulometria enquanto as imagens foram feitas com a fração sólida das mesmas.

### 5.2.3 ÁREA SUPERFICIAL

A Tabela 5.6 apresenta os resultados referentes à área superficial da fração sólida das tintas investigadas. As amostras TMAG e TPRE apresentaram os maiores valores, destoando das demais. Portanto, a amostra TAZU obteve o menor resultado de área superficial, com 1,06, enquanto as outras tiveram seus valores entre 3,29 e 4,26.

Tabela 5.6 – Valores de área superficial da fração sólida das tintas investigadas.

	<b>Área superficial</b> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b>TDAZU</b>	3,29
<b>TDPRE</b>	4,21
<b>TDMAR</b>	4,24

<b>TDBEG</b>	4,26
<b>TMAG</b>	15,07
<b>TAZU</b>	1,06
<b>TPRE</b>	125,77

#### 5.2.4 COLORIMETRIA

As tintas foram medidas no colorímetro de forma a se obter os resultados-padrão para cada tinta antes de ser aplicada, e no caso das tintas convencionais, para serem utilizadas como base padrão para as cores. A Tabela 5.7 apresenta as coordenadas CIELAB para as tintas bege azul, marrom e preta usadas em decoração cerâmica.

Tabela 5.7 - Coordenadas CIELAB para as tintas digitais.

	<b>TDBEG</b>	<b>TDAZU</b>	<b>TDMAR</b>	<b>TDPRE</b>
<b>L*</b>	67,02	43,85	46,94	37,92
<b>a*</b>	22,55	-0,61	18,86	-2,19
<b>b*</b>	46,27	-21,88	23,8	1,93
<b>C</b>	51,47	21,88	30,37	2,92
<b>h</b>	64,02	268,4	51,6	138,57

As cores foram convertidas em outras cores do espaço para comparar seus números com o auxílio da ferramenta *on line* de conversão de cores disponível em (<https://www.nixsensor.com/free-color-converter>). TDBEG por exemplo, pode ser descrito em RGB (no intervalo de 0 a 255), sendo os valores vermelho = 217, verde = 147 e azul = 79, hexadecimal como #D9934F, CMYK (na faixa de 0% a 100%): sendo 14% ciano, 47% magenta, 79%, amarelo e 1% preto, e, finalmente , XYZ (em intervalos de 0 a 0,9642 para x, 0 a 1, 0 para y, 0 a 0,8252 para z): sendo x = 0.4246, y = 0.3666 e z = 0.0938. TDMAR é definida em RGB como (149, 99, 72), em hexadecimal como #956348, CMYK como (33%, 61%, 73%, 19%) e XYZ as (0,1884, 0,1597, 0, 627).

A Tabela 5.8 exhibe as coordenadas das tintas nos modelos CIELAB, que são utilizadas comumente pelos *softwares* de tratamento de imagem. Após análise colorimétrica, a amostra TAMA revelou forte presença da cor amarela ( $b^*$  positivo) e pouquíssima mistura de vermelho ( $a^*$  positivo), observando as coordenadas RGB, é possível perceber que há forte presença de verde e

vermelho e nenhuma de azul. Por outro lado, TAZU apresentou moderada influência de azul ( $b^*$  negativo) e baixa presença de vermelho (quase idêntico ao apresentado pela TAMA), mas em RGB, mostra maior concentração de azul e ainda uma quantidade semelhante de vermelho e verde. Adicionalmente, TMAG revelou-se composta da cor vermelha com participação do amarelo; em RGB, confirma-se o vermelho como espectro dominante na definição da cor. Por fim, os resultados para TPRE indicam a presença de verde ( $a^*$  negativo) e azul, porém, interessante confirmar que em RGB esta amostra apresentou quantidades semelhantes de vermelho, verde e azul, confirmando que o preto é a mistura dos três espectros.

Tabela 5.8 - Coordenadas colorimétricas para TAMA, TAZU, TMAG e TPRE no padrão CIELAB.

	<b>TAMA</b>	<b>TAZU</b>	<b>TMAG</b>	<b>TPRE</b>
<b><math>L^*</math></b>	80,73	31,3	40,23	31,66
<b><math>a^*</math></b>	0,94	0,74	38,77	-1,5
<b><math>b^*</math></b>	81,34	-12,55	8,45	-0,36
<b><math>C</math></b>	81,35	12,57	39,68	1,54
<b><math>h</math></b>	89,34	273,37	12,29	193,52

As Tabelas 5.9-5.11 exibem os valores das coordenadas colorimétricas das tintas investigadas, após a aplicação em azulejos e queima nas temperaturas de 1000 a 1200 °C, e suas respectivas diferenças colorimétricas.  $V1$  é a variação de cor da tinta digital em relação a ela mesma antes da aplicação no substrato e à temperatura ambiente, e depois da aplicação e queima. Por outro lado,  $V2$  é a variação da cor da tinta digital cerâmica em relação à cor da tinta convencional de impressão para papel que neste trabalho é entendida como padrão para as cores. As tintas foram depositadas no substrato numa aplicação semelhante à de um filme fino e após foram levadas ao forno, pois devem ser estáveis à temperaturas elevadas para manter a coloração uniforme.

Tabela 5.9 - Coordenadas colorimétricas das tintas aplicadas no azulejo pelo método de filme, após queima a 1000°C.

		<b>TDBEG</b>	<b>TDAZU</b>	<b>TDMAR</b>	<b>TDPRE</b>
<b>1000 °C</b>	<b>L*</b>	60,65	53,99	43,35	35,96
	<b>a*</b>	13,79	-5,22	16,43	-2,33
	<b>b*</b>	31,65	-14,07	15,1	-0,42
	<b>C</b>	34,53	15	22,32	2,37
	<b>h</b>	66,45	249,65	42,59	190,31
	<b>V1</b>	18,19	13,60	9,72	3,06
	<b>V2</b>	55,11	23,50	23,51	4,38

A Tabela 5.7 indica a participação baixa de vermelho e uma concentração mais alta de amarelo para a tinta TDBEG, aplicada no substrato após a queima de 1000 °C. Desta forma, como esta tinta deveria ser amarela ou o mais próxima disto, foi calculada a diferença colorimétrica entre essa e a tinta amarela padrão para impressoras de papel. Foi possível perceber após a queima que a maior diferença se deu para esta amostra de cor. Os valores negativos das coordenada  $b^*$  e  $a^*$  na amostra TDAZU, respectivamente, sugerem a influência do azul e do verde, podendo indicar que produz uma cor azul esverdeada a esta temperatura (SOARES; ALVES, 2018).

TDMAR apresenta influência de vermelho e amarelo, quase que na mesma intensidade, confirmadas pelas coordenadas positivas de  $a^*$  e  $b^*$ . Entretanto, a amostra deveria apresentar a coloração magenta, mas aparenta uma coloração marrom, próxima do vermelho. A cor que menos sofreu variação após a queima foi TDPRE que inclusive apresenta a melhor correlação com a cor padrão por não ter apresentado significativa mudança em seus valores. Por outro lado, a maior diferença entre a cor a 1000°C e cor padrão foi para TDBEG.

Tabela 5.10 - Coordenadas colorimétricas das tintas aplicadas no azulejo pelo método de filme e queimadas a 1100°C.

		<b>TDBEG</b>	<b>TDAZU</b>	<b>TDMAR</b>	<b>TDPRE</b>
1100 °C	<b>L*</b>	54,11	44,62	43,22	40,57
	<b>a*</b>	14,17	-197	14,08	-1,65
	<b>b*</b>	22,45	-24,33	15,4	2,66
	<b>C</b>	26,55	24,41	20,86	3,13
	<b>h</b>	57,74	265,37	47,57	121,87
	<b>V1</b>	28,36	196,41	10,36	2,80
	<b>V2</b>	65,97	198,54	25,82	9,41

Tabela 5.11 - Coordenadas colorimétricas das tintas aplicadas no azulejo pelo método de filme e queimadas a 1200°C.

		<b>TDBEG</b>	<b>TDAZU</b>	<b>TDMAR</b>	<b>TDPRE</b>
1200 °C	<b>L*</b>	48,84	44,2	44,61	38,85
	<b>a*</b>	6,35	-1,96	6,94	-2,09
	<b>b*</b>	10,03	-4,87	10,87	0,31
	<b>C</b>	11,87	5,25	12,89	2,12
	<b>h</b>	57,64	248,09	57,45	171,47
	<b>V1</b>	43,66	17,07	17,79	1,87
	<b>V2</b>	78,30	15,25	32,22	7,25

Ao analisar as Tabela 5.10-5.11, é possível perceber que os valores de *V1* aumentam para todas as amostras, com exceção da com TDPRE. Os valores de *V1* para esta amostra continua diminuindo com o aumento de temperatura.

Na amostra TDAZU a 1100 °C, constata-se uma diferença enorme tanto na comparação com a mesma tinta antes da queima quanto na comparação da tinta com o valor de referência; estes foram os valores mais altos observados.

A 1200 °C, as cores apresentaram um aspecto brilhante e uma possível união com o substrato. Como as cores reduziram os valores das coordenadas *a\** e *b\**, conforme ocorria o aumento de temperatura, pode-se concluir que elas ficaram mais escuras, predominando em relação às cores suaves (BATTISTELLA *et al.*, 2010). O único caso isolado onde *V1* foi maior que *V2*, foi quando a amostra TDAZU foi elevada a 1200 °C, porém, a diferença é muito pequena. Para tanto, acredita-se que cores escuras remetam à percepção superior de qualidade dando um ar maior de seriedade à impressão.

Os resultados da análise colorimétrica exibidos nas Tabelas 5.10-5.11 mostram que a menor variabilidade entre as cores ocorreu para TDBEG a 1000 °C.

De modo geral, os valores de  $V_2 (A)$  para tintas convencionais não foram muito sensíveis aos tipos de papel (Figura 5.17). Por outro lado, a amostra TAZU apresentou uma pequena diferença para baixo no papel cartão, enquanto a tinta TAMA exibiu uma pequena variação para cima no papel fotográfico. Ao avaliar as amostras de tintas digitais em comparação com as de tintas convencionais, observou-se que a variação de  $V_2 (B)$  foi mais uniforme para aquela.

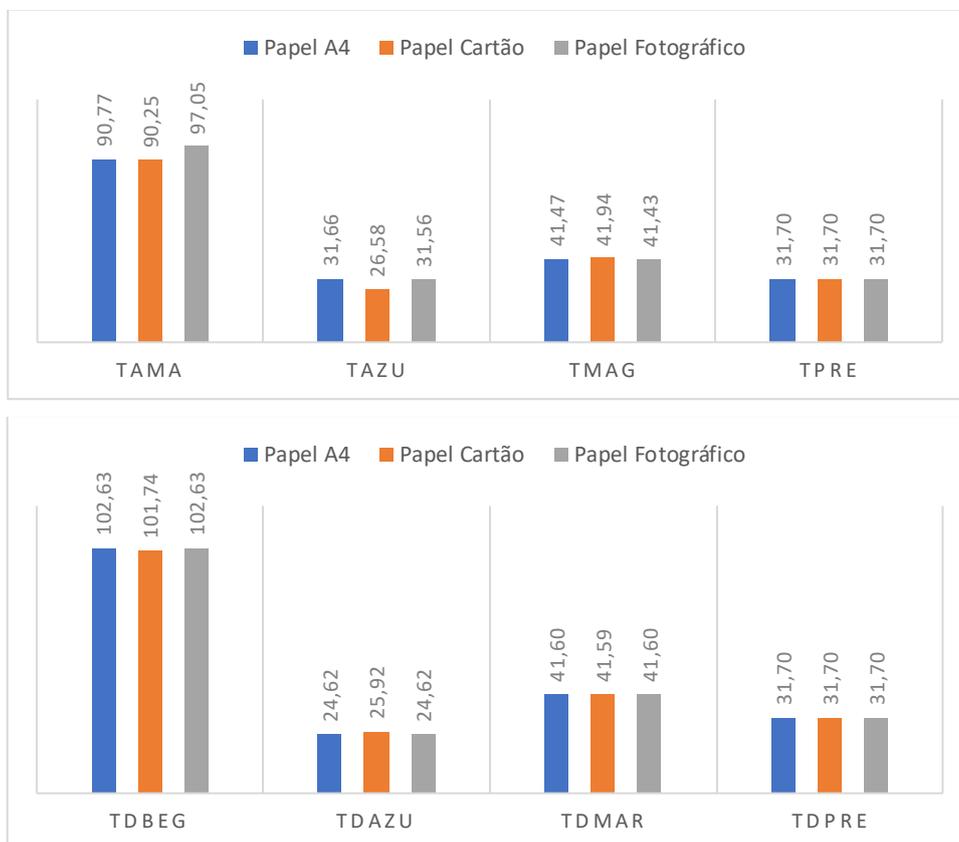


Figura 5.17 – Diferença colorimétrica  $V_2 (A)$  avaliada em três papeis diferentes para as tintas convencionais comparadas a sua cor antes da utilização. Diferença colorimétrica  $V_2 (B)$  entre as tintas digitais aplicadas em vários tipos de papeis em temperatura ambiente e tintas convencionais.

Ao avaliar-se a diferença colorimétrica das tintas digitais aplicadas em alguns tipos de papel com as coordenadas da mesma tinta antes da aplicação, foi possível deduzir que o tipo de superfície tem alguma influência na eficácia da

cor (Figura 5.18). Para as cores TDBEG e TDAZU, as menores diferenças colorimétricas foram observadas para o papel fotográfico. Em contraste, as amostras TDMAR e TDPRE exibiram maiores diferenças colorimétricas para papel fotográfico.

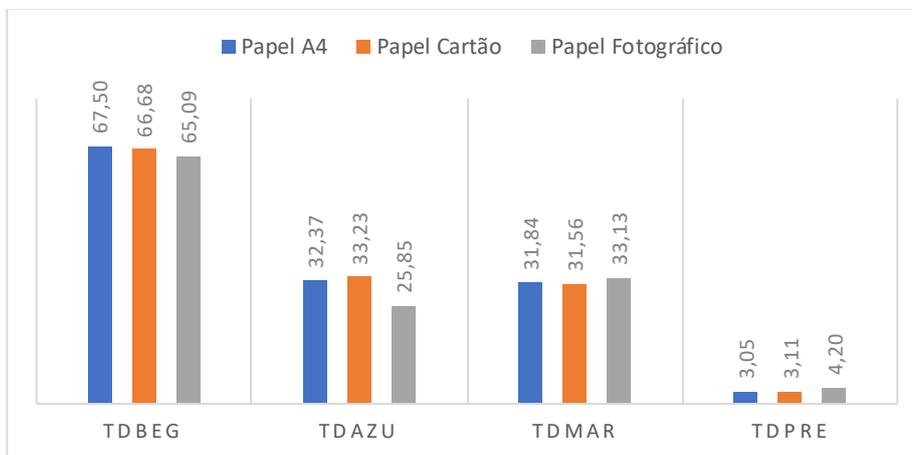


Figura 5.18 – Diferença colorimétrica  $V_1$  avaliada para tintas digitais aplicadas à temperatura ambiente em vários tipos de papel e comparadas com elas mesmas antes da aplicação.

### 5.2.5 DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP*

As Figuras 5.19-5.22 apresentam os gráficos obtidos a partir dos resultados da análise das tintas por espectroscopia de refletância difusa. Esta técnica é utilizada para determinação das transições eletrônicas em materiais sólidos. A excitação ótica de elétrons da banda de valência para a banda de condução se deve a um aumento na absorbância a um dado comprimento de onda (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012). Cada banda representa um enorme quantitativo de estados quânticos permitidos e entre estas existe aquelas denominadas bandas proibidas (SHRIVER *et al.*, 2008; WERMUTH, 2015).

O conceito das bandas de valência é amplamente utilizado para a classificação de materiais em condutores, semicondutores e isolantes. Materiais metálicos possuem alta condutividade elétrica devido a abundância de estados eletrônicos disponíveis, e portanto, necessitam de menor quantidade de energia para alcançar um estado mais elevado (CALLISTER JR., 2002). Nestes materiais a banda de maior energia está parcialmente ocupada. Nos materiais semicondutores existe um pequeno *gap* entre as bandas de valência e de condução, a qual permite ao custo de determinada quantidade de energia que um portador de carga passe de uma banda para a outra. Quando se trata de

materiais isolantes o gap entre as bandas é grande o suficiente de maneira que necessita uma quantidade muito grande de energia para o salto ocorrer.

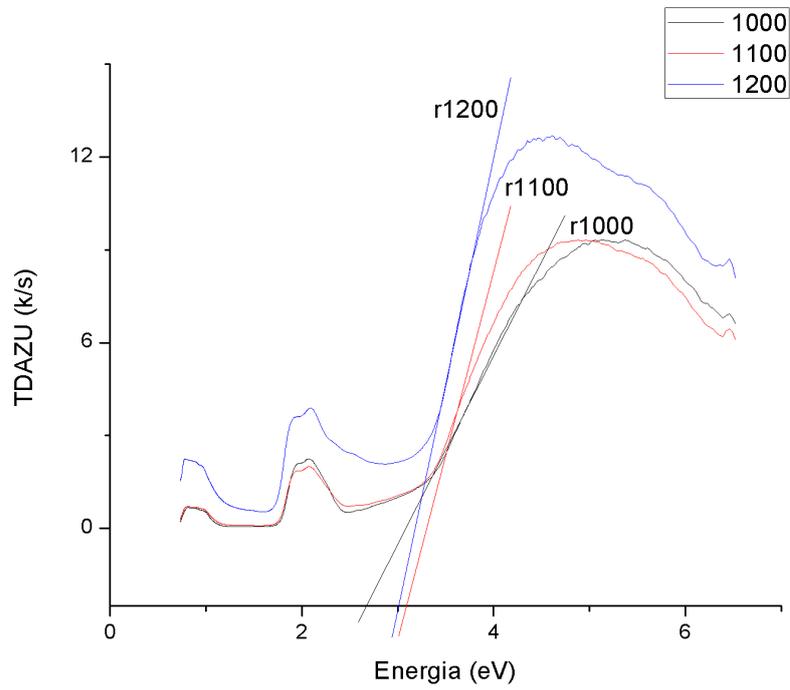


Figura 5.19 - Gráfico k/s versus energia para as amostras TDAZU com as respectivas retas utilizadas para cálculo do *band gap*.

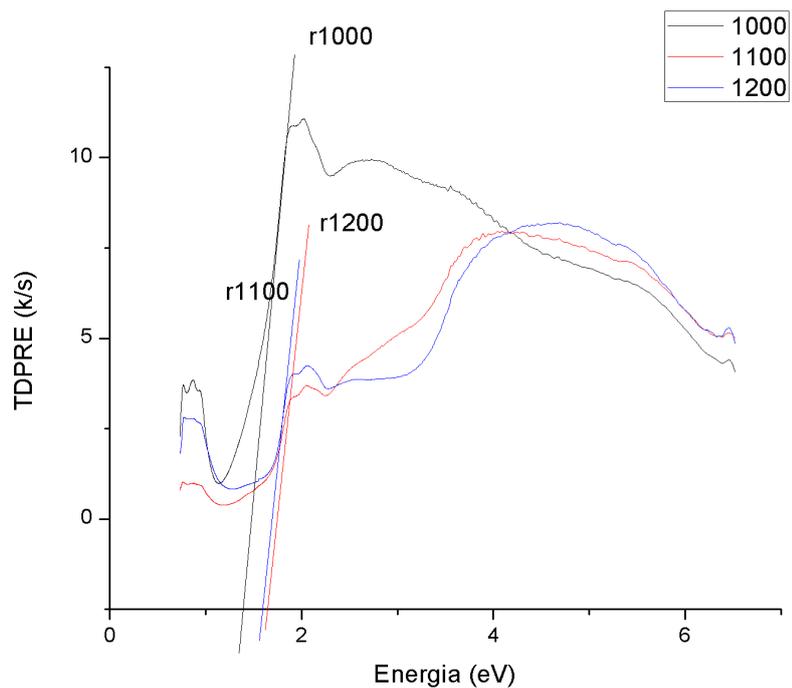


Figura 5.20 - Gráfico k/s versus energia para as amostras TDPRE com as respectivas retas utilizadas para cálculo do *band gap*.

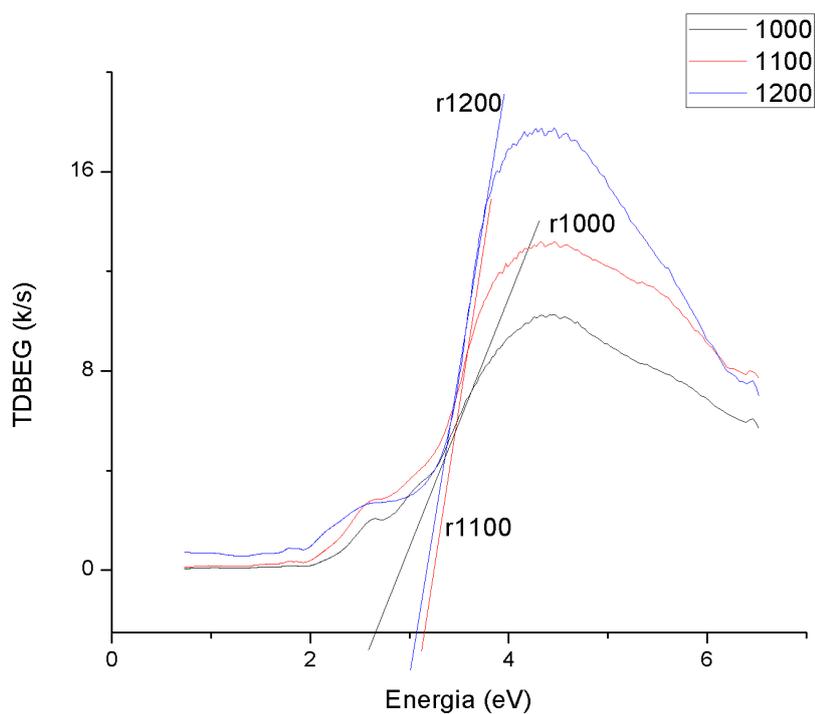


Figura 5.21 - Gráfico k/s versus energia para as amostras TDBEG com as respectivas retas utilizadas para cálculo do *band gap*.

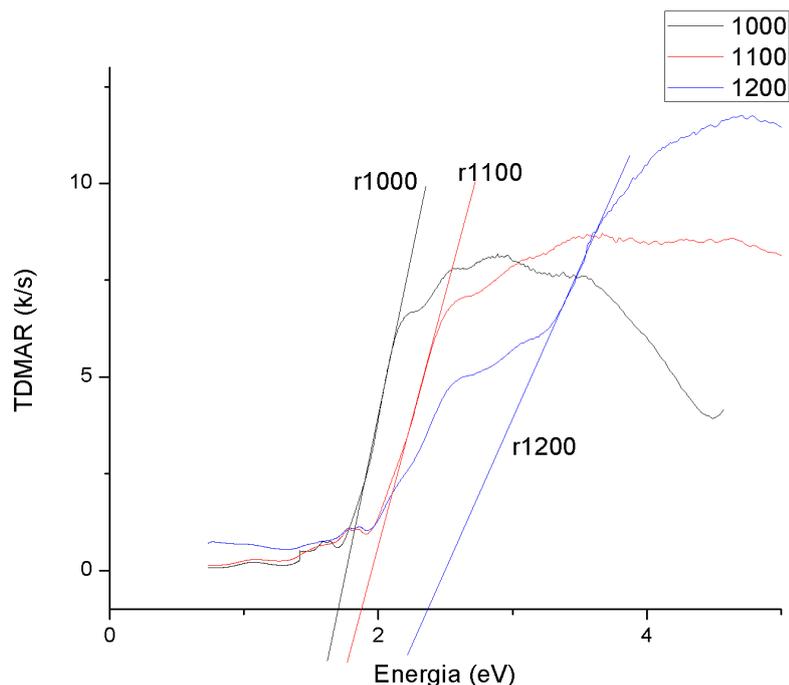


Figura 5.22 - Gráfico *k/s* versus energia para as amostras TDMAR com as respectivas retas utilizadas para cálculo do *band gap*.

Graças à criação de escalas para a luminosidade, saturação e tonalidade, foi possível traduzir as cores em números, o que permitiu que fossem quantificadas e qualificadas, em conformidade com as especificações desejadas. A caracterização promovida pelos espectrofotômetros é mais completa que a feita pelos colorímetros, por abranger espectros que vão do ultravioleta ao infravermelho em muitos intervalos espectrais, ao contrário dos colorímetros que filtram a luz refletida de forma a considerar apenas frações de cada espectro (MELCHIADES; BOSCHI, 1999).

Tabela 5.12 - Valores de *band gap* para as tintas aplicadas no azulejo.

	1000 °C	1100 °C	1200 °C
<b>TDAZU</b>	3,12	3,1	3,18
<b>TDMAR</b>	1,79	1,96	2,44
<b>TDBEG</b>	2,88	2,93	3,22
<b>TDPRE</b>	1,43	1,61	1,65

Posteriormente à fase de queima, os substratos com as tintas aplicadas foram submetidos ao ensaio de refletância difusa no qual foram realizados os cálculos para obtenção dos respectivos valores de *band gap* conforme indicados na Tabela 5.10. TDMAR é um espinélio do tipo cromita ( $ZnCr_2O_4$ ) que isoladamente, em condições normais, apresenta um valor de *band gap* maior (MOUSAVI *et al.*, 2016), entre 3,35 eV e 3,96 eV, que o observado após a queima. Esta grande redução no valor provavelmente se deve à parcela de  $Cr_2O_3$  que foi relatada por (GUO; CLARK; ROBERTSON, 2012) com 1,5 eV e que representa 63,91% da tinta.

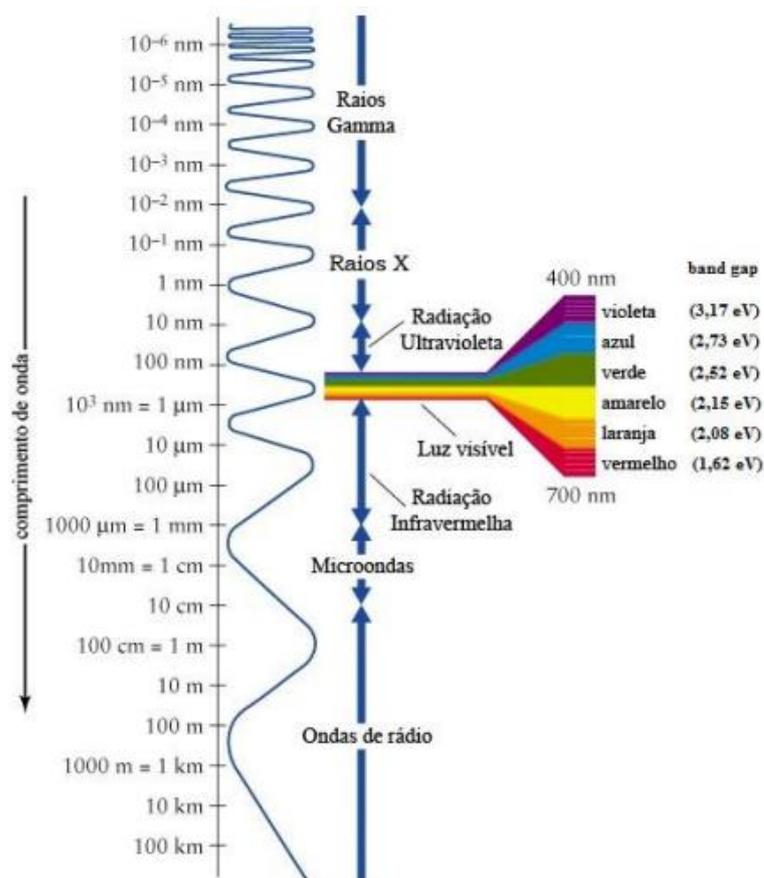


Figura 5.23 - Relação de valores de *band gap* com comprimento de onda do espectro luminoso (ALVES, 2008).

De maneira geral, as amostras revelam através se seus valores de energia de *band gap* que estão dentro do esperado (Figura 5.23). Enquanto TDBEG e TDMAR situam seus valores entre o vermelho, o laranja e o amarelo,

ocupando maior gama espectral, TDAZU situa valores entre o azul e o violeta. Por outro lado, TDPRE apresenta valor na faixa do infravermelho.

As amostras TDBEG e TDMAR possuem ZnO em sua composição, sendo este considerado um óxido transparente condutor (TCO) (KING; VEAL, 2011). Qualquer semicondutor de grande abertura ( $E_g > 3$  eV) que seja condutor, devido a defeitos intrínsecos ou por impurezas químicas (*doping*), pode ser considerado um TCO (GRUNDMANN, 2010). Um pigmento bastante utilizado, o óxido de estanho e índio, possui alto custo devido à escassez de índio, abrindo uma alternativa de uso para o ZnO, dopado com alumínio, que é abundante.

Ao avaliar-se o *band gap* (entre 1,43 e 1,65 eV) de TDPRE, pode se inferir que não seja boa a utilização como isolante. Por outro lado, deve-se destacar que a TDAZU, devido ao alto valor de *gap* situado acima de 3 eV pode ser utilizado como um isolante.

#### 5.2.6 COMPORTAMENTO REOLÓGICO

A Figura 5.24 apresenta os gráficos da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras TAZU, TMAG, TPRE E TAMA. O comportamento reológico dessas tintas segue certa linearidade e das quatro amostras analisadas, a única que apresenta alguma invariabilidade é a TAMA, apresentando comportamento quase constante em todas as taxas de variação. As tintas TMAG e TPRE se sobrepõem por apresentar o mesmo coeficiente angular. A amostra TAZU foi a que apresentou os maiores valores de viscosidade no intervalo de variação da taxa de cisalhamento exibindo comportamento regido pela equação linear  $y=x$  e coeficiente de correlação 1.

A interpretação desses resultados deve considerar que as concentrações elevadas da fase dispersa liofílica são geralmente estáveis e aumentam, frequentemente, a viscosidade da fase contínua; A reidratação após a secagem leva à dispersão (reversível); A coagulação exige níveis muito elevados de eletrólitos e geralmente leva a um resíduo viscoso, como relatado por (BIERMANN, 2007). Por outro lado, as fases dispersas liofóbicas (tais como partículas de argila, óxidos metálicos ou haleto de prata na água) são facilmente precipitadas por baixos níveis de eletrólitos, sendo coagulados irreversivelmente

na secagem, formando precipitados granulados, e contêm níveis elevados de luz se espalhando, se eles não são translúcidos.

Existe uma correlação entre a viscosidade da tinta em função da taxa de cisalhamento e a qualidade da impressão, no que tange a sua estabilidade. Quanto mais estável, melhor a experiência com a impressão. Os fatores dominantes para o entupimento das cabeças de impressão são o módulo de armazenamento  $G'$ , que podem influenciar a formação de coágulos por parte dos pigmentos (YAMAGUCHI; SHINOZAKI; ARITOMI, 2013). Ambos fatores, além de prejudicar o equipamento, influenciam negativamente na qualidade de impressão. Quanto maior a elasticidade acompanhada da propriedade dilatante da tinta, maiores as chances de entupimento (DIMIĆ-MIŠIĆ *et al.*, 2015).

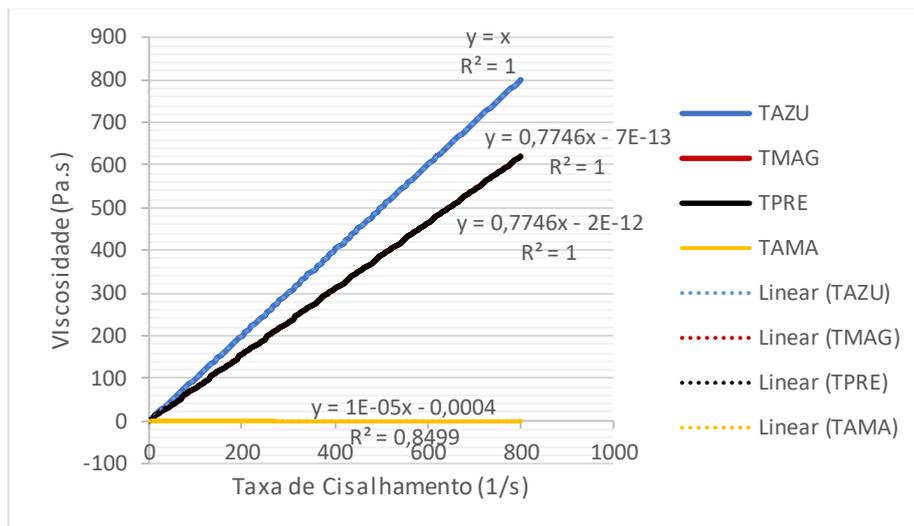


Figura 5.24 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras TAZU, TMAG, TPRE E TAMA.

A Figura 5.25 apresenta a análise do comportamento reológico das amostras TDAZU, TDMAR, TDBEG e TDPRE pela variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Os resultados indicam uma similaridade para todas as amostras, porém, não se pode aproximar como linear esta relação. De todas tintas analisadas, a TDBEG mostra a maior dispersão entre os valores em relação às outras. A menor viscosidade foi observada na amostra TDAZU. Excetuando-se esta, as outras três demonstram comportamento muito próximo. Apesar de não apresentarem linearidade (Figura 5.25), as tintas exibem

tendência a estabilidade visto que não apresentam muitas variações durante as taxas de cisalhamento observadas. Excluindo-se a amostra TAMA, todas as outras se comportaram como um fluido não-newtoniano apresentando tixotropia, ou seja, aumentaram a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (IMI EUROPE, 2017). Porém, as amostras de tintas digitais mostraram comportamento aproximadamente newtoniano, podendo-se aproximar o comportamento da viscosidade como constante com o aumento da taxa de cisalhamento.

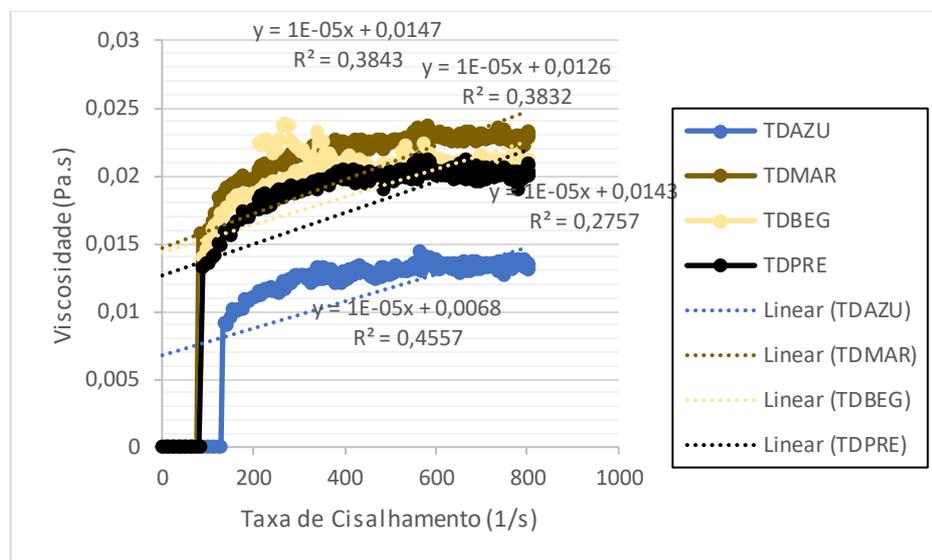


Figura 5.25 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras TDAZU, TDMAR, TDBEG e TDPRE.

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram caracterizadas, quanto à composição química e mineralógica utilizando a técnica de difração de raios-x, espectroscopia Raman; quanto à morfologia utilizando microscopia eletrônica de varredura e óptica. Foram também determinadas as propriedades físicas: densidade, tensão superficial, viscosidade, tamanho médio de grão, área superficial; e quanto à colorimetria. As tintas também foram aplicadas em substratos distintos e houve caracterização colorimétrica e por refletância difusa. Como o problema mais importante envolvendo tintas para revestimentos cerâmicos se concentra nas cores magenta e amarela, os estudos foram enfatizaram essas duas cores.

A análise feita no microscópio óptico revelou o tamanho e o formato do pó, depreendendo que são semelhantes em extensão e tamanho. A análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou que TDMAR e TDBEG possuem praticamente o mesmo formato de aglomeração de partículas, já que as duas estruturas são espinélios. Os valores calculados de densidade, viscosidade e tensão superficial das amostras de tinta líquida forneceram parâmetros que foram comparados aos padrões requeridos pela indústria. Estas informações confirmam que as tintas analisadas têm as propriedades dentro do intervalo de valores requeridos para impressão pelos cabeçotes.

Os ensaios de FRX e DRX puderam confirmar a composição e as fases presentes nas tintas TDMAR ( $ZnCr_2O_4$ ) e TDBEG ( $Zn(AlFe)O_4$ ) e também foram comparadas com o Raman da primeira que revelou os picos de  $ZnO$  e  $Cr_2O_3$ . Por outro lado, os ensaios de reologia realizados remeteram à informação de que as tintas digitais são consideradas fluidos newtonianos e, portanto, este resultado pode ser atribuído a boa estabilidade da tinta.

O estudo colorimétrico das amostras revelou que a textura do substrato influencia na cor, sendo quanto mais liso, melhor a qualidade de impressão. Conforme se eleva a temperatura, escurece-se a tinta. Nas análises de refletância difusa foi observado que as tintas TDBEG E TDMAR possuem valores de *band gap* na faixa dos óxidos condutores, indicando que podem ser utilizadas para este fim. A amostra TDPRE possui um baixo valor de *band gap* que indica sua utilização para fins de isolamento.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, deve-se estudar a possibilidade de criação de novos pigmentos a partir da mistura de óxidos de maneira a produzir as cores magenta sem a necessidade da utilização de ouro e a cor amarela para ser testada no contexto da impressão digital através da parceria com indústrias cerâmicas. Adicionalmente acredita-se que o estudo da influência da granulometria tanto na cor em si quanto na estabilidade seja importante para ser avaliado de forma mais profunda.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJOVALASIT, A.; PETRUCCI, G.; SCAFIDI, M. Review of RGB photoelasticity. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 68, p. 58–73, 1 maio 2015.

ALVES, A. K. **OBTENÇÃO DE MICRO E NANOFIBRAS DE TiO<sub>2</sub> POR ELECTROSPINNING: CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

ASAI, A. *et al.* **Impact of an Ink Drop on Paper**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.imaging.org/site/PDFS/Papers/1996/RP-0-66/2110.pdf>>. Acesso em: 6 set. 2018.

BATTISTELLA, N. *et al.* **A Importância da Cor nas Embalagens como Fator Influenciador no Momento da Compra**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[www.bocc.ubi.pt](http://www.bocc.ubi.pt)>. Acesso em: 24 ago. 2018.

BIERMANN, C. J. Colloid and Surface Chemistry. In: **Handbook of Pulping and Papermaking (Second Edition)**. 2. ed. Oregon: Academic Press, 2007a. p. 421–437.

BIERMANN, C. J. Colloid and Surface Chemistry. In: **Handbook of Pulping and Papermaking (Second Edition)**. 2. ed. Oregon: Academic Press, 2007b. p. 421–437.

BONDIOLI, F. *et al.* Inorganic pigments for ceramic tiles: characteristics and industrial applications. **Expert Fachmedien GmbH**, 1999.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing**. [s.l.] Academic Press, 1990.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. [s.l.] Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CASTRO, C. D. Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de cobertura de um filme de tinta. 2009.

CHOUKI, M.; SCHOEFTNER, R. Inkjet printing of inorganic sol–gel ink and control of the geometrical characteristics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 58, n. 1, p. 91–95, 19 abr. 2011.

**Chromite R110059 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry**. Disponível em: <<http://rruff.info/Chromite/R110059>>. Acesso em: 17 jun. 2018.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. Análise instrumental. 2000.

CRISTINA, I.; ANGHINETTI, B. **TINTAS, SUAS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES IMOBILIÁRIAS**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

CRUZ LEÃO, A. Implementação de Sistema de Gerenciamento de Cores para Imagens Digitais. 2006.

- DAWSON, T. L. Ink-jet printing of textiles under the microscope. **Coloration Technology**, v. 116, n. 2, p. 52–59, fev. 2000.
- DERBY, B. Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing. **Engineering**, v. 1, n. 1, p. 113–123, 1 mar. 2015.
- DERBY, B.; REIS, N. Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions. **MRS Bulletin**, v. 28, n. 11, p. 815–818, nov. 2003.
- DIMIĆ-MIŠIĆ, K. *et al.* Flow characteristics of ink-jet inks used for functional printing. **Journal of Applied Engineering Science**, v. 13, n. 4, p. 207–212, 2015.
- DONDI, M. *et al.* CERAMIC PIGMENTS FOR DIGITAL DECORATION INKS: AN OVERVIEW. 2012a.
- DONDI, M. *et al.* Pigmentos Cerâmicos para Tintas de Decoração Digital: Visão Geral. **Cerâmica Industrial**, v. 17, 2012b.
- DONDI, M. *et al.* Tecnologia Jato de Tinta para Decoração Digital de Placas Cerâmicas: Visão Geral. **Cerâmica Industrial**, v. 19, n. 2, p. 7–13, 2014.
- DRESSLER, A. *et al.* **DESEMPENHO DE TINTAS BASE ÁGUA FORMULADAS COM DIÓXIDO DE TITÂNIO COM DIFERENTES MORFOLOGIAS NA REFLEXÃO DA RADIAÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/404-051.pdf?fbclid=IwAR3YxgJ8vGuT5dhQTr2QTOIHQAJLgg7kaS\\_4RCa0L0DNSF5TpFYleMR5wTc](http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/404-051.pdf?fbclid=IwAR3YxgJ8vGuT5dhQTr2QTOIHQAJLgg7kaS_4RCa0L0DNSF5TpFYleMR5wTc)>. Acesso em: 3 nov. 2018.
- DUSHKINA, N.; LAKHTAKIA, A. Structural Colors. In: **Engineered Biomimicry**. Boston: Elsevier, 2013. p. 267–303.
- FEITOSA-SANTANA, C. *et al.* Espaço de cores. **Psicologia USP**, v. 17, n. 4, p. 35–62, 2006.
- FRASER, B.; MURPHY, C.; BUNTING, F. Real world color management. 2005.
- GOMES, V. **DESENVOLVIMENTO DE CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS BASEADOS EM ALUMINA E MULITA OBTIDOS A PARTIR DE LAMA DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- GRUNDMANN, M. Transparent Conductive Oxide Semiconductors. In: [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 2010. p. 511–515.
- GÜNGÖR, G. L. *et al.* Ink-jet printability of aqueous ceramic inks for digital decoration of ceramic tiles. **Dyes and Pigments**, v. 127, p. 148–154, 1 abr. 2016.
- GUO, Y.; CLARK, S. J.; ROBERTSON, J. Electronic and magnetic properties of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculated by the screened exchange hybrid density functional. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 32, p. 325504, 15 ago. 2012.
- HIMMIRICH, J.; LUTZ, H. D. Normal coordinate analyses and lattice dynamical calculations of spinel-type ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Solid State Communications**, v. 79, n. 5,

p. 447–452, 1 ago. 1991.

HOLDSCHIP, R. A influência dos sistemas de gerenciamento de cores em provas digitais. 2008a.

HOLDSCHIP, R. [UNESP]. A influência dos sistemas de gerenciamento de cores em provas digitais. **Aleph**, p. 123 f.: il., 15 abr. 2008b.

HOSTERMAN, B. Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides. **UNLV Theses, Dissertations, Professional Papers, and Capstones**, 1 ago. 2011.

HUTCHINGS, I. Impressão Jato de Tinta para Decoração de Revestimentos Cerâmicos: Tecnologia e Oportunidades. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 2, 2010.

IMI EUROPE. **Rheology of inkjet inks** Cambridge IMI Europe, , 2017. Disponível em: <<https://imieurope.com/inkjet-blog/2017/2/28/rheology-of-inkjet-inks>>. Acesso em: 20 ago. 2018

JOSEPH, D. P.; VENKATESWARAN, C. Bandgap Engineering in ZnO By Doping with 3d Transition Metal Ions. **Journal of Atomic, Molecular, and Optical Physics**, v. 2011, p. 1–7, 27 abr. 2011.

KHAN, A. Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures. **J Pak Mater Soc.**, v. 1, 2010.

KING, P. D. C.; VEAL, T. D. Conductivity in transparent oxide semiconductors. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 33, p. 334214, 24 ago. 2011.

LEÃO, A. C. GERENCIAMENTO DE CORES PARA IMAGENS DIGITAIS. 2005.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 15 jan. 2012.

LUTZ, H. D.; MÜLLER, B.; STEINER, H. J. Lattice vibration spectra. LIX. Single crystal infrared and Raman studies of spinel type oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 54–60, 1 jan. 1991.

LYKLEMA, H. I INTRODUCTION TO COLLOID SCIENCE. **Advances in Agronomy**, v. 4, p. 1-1-1–16, 2005.

MARINKOVIĆ STANOJEVIĆ, Z. V.; ROMČEVIĆ, N.; STOJANOVIĆ, B. Spectroscopic study of spinel ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained from mechanically activated ZnO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 903–907, 1 jan. 2007.

MCGAVIN, D.; STUKENBORG, B.; WITKOWSKI, M. Color Figures in BJ: RGB versus CMYK. **Biophysical Journal**, v. 88, n. 2, p. 761–762, 1 fev. 2005.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. **Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v04n16/v4n16\\_2.pdf](http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v04n16/v4n16_2.pdf)>. Acesso em: 11 out. 2018.

- MINOLTA, K. Precise color communication: color control from feeling to instrumentation. 2007.
- MOHAMMADI, M.; YOUSEFI, A. A.; EHSANI, M. Characterizing films of polyethylene blends: An application of colorimetric parameters measurements. 2015.
- MONRÓS, G. **El color de la cerámica : nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica.** [s.l: s.n.].
- MOUSAVI, Z. *et al.* ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: Facile Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 20071, 1 abr. 2016.
- PAN, Z. *et al.* Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 12515–12528, 1 dez. 2015.
- PEDROSA, I. **Da cor à cor inexistente.** 9 Ed. ed. Rio de Janeiro: Léo Christiano, 2003.
- POSSEBON, E. A TEORIA DAS CORES DE GOETHE. 2016.
- SHRIVER, D. F. 1934-(DUWARD F. . *et al.* **Química inorgânica.** [s.l.] Bookman, 2008.
- SILVA, C. C.; MARTINS, R. DE A. A TEORIA DAS CORES DE NEWTON: UM EXEMPLO DO USO DA HISTÓRIA DA CIÊNCIA EM SALA DE AULA. n. 1, p. 53–65, 2003.
- SOARES, L.; ALVES, A. Analysis of colorimetry using the CIE-L\*a\*b\* system and the photocatalytic activity of photochromic films. **Materials Research Bulletin**, v. 105, p. 318–321, 1 set. 2018.
- UFCSPA. **COLÓIDES OU SOLUÇÕES COLOIDAI**S Porto Alegre, [s.d.]. Disponível em: <<http://bioquimica.ufcspa.edu.br/pg2/pgs/quimica/coloides.pdf>>. Acesso em: 9 dez. 2017
- VARANDA, C. M. **ANÁLISE CRÍTICA DO GERENCIAMENTO DE CORES APLICADO A SISTEMAS DE IMPRESSÃO DISTINTOS COMO VANTAGEM COMPETITIVA NA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS CARTONADAS.** [s.l.] Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, 2011.
- WATANABE, O.; HIBINO, T.; SAKAKIBARA, M. **DEVELOPMENT OF AN INK-JET PRINTING SYSTEM FOR CERAMIC TILE.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/2012068.pdf>>. Acesso em: 14 ago. 2018.
- WERMUTH, T. B. **SÍNTESE DE FILMES FINOS DOS ÓXIDOS BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> e (Ba,Pb)TiO<sub>3</sub> VIA SOL-GEL POLIMÉRICO E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2015.
- XUE, Y. *et al.* Low Temperature X-ray Diffraction Study of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Low Temperature Physics**, v. 151, n. 5–6, p. 1193–1204, 20 jun. 2008.

YAMAGUCHI, H.; SHINOZAKI, S.; ARITOMI, M. **Rheology and Printability of Inkjet Inks**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.dnp.co.jp/finechemicals/news/2013/20131024/doc/131024-info-e.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

ZHANG, J. *et al.* Dynamic response of slender multilayer sandwich beams with metal foam cores subjected to low-velocity impact. **Composite Structures**, v. 153, p. 614–623, out. 2016.

GOMES RANGEL, José Hilton *et al.* **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE PIGMENTOS**

CERÂMICOS A BASE DE CROMITA POR MÉTODO QUÍMICO. **HOLOS**, [S.I.], v. 4, p. 3-13, set. 2012. ISSN 1807-1600. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/990>>. Acesso em: 18 jan. 2018. doi:<http://dx.doi.org/10.15628/holos.2012.990>.

Mollon, J. (2003). **The origins of modern color science**. In S. Shevell (Ed.), *The science of color*. (pp. 1-39). Oxford: Optical Society of America.

NEWTON, I. **A letter of Mr. Isaac Newton, professor of the Mathematicks in the University of Cambridge; containing his new theory about light and colours**; sent by the author to the publisher from Cambridge, Febr. 6. 1671/72; in order to be communicated to the R. Society', *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v.6, n.80, p. 3075-3087, 1672a. Traduzido em SILVA, C. C, & MARTINS, R. A. A "Nova teoria sobre luz e cores" de Isaac Newton: uma tradução comentada. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v.18, p. 313- 27, 1996

Rodrigues, A. R. (2003). **O desenvolvimento de aplicativos de avaliação psicofísica visual em estações de trabalho IBM RISC 6000**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Pará, Belém.