

## Pigmentos Cerâmicos para Tintas de Decoração Digital: Visão Geral

M. Dondi<sup>a\*</sup>, M. Blosi<sup>a</sup>, D. Gardini<sup>a</sup>, C. Zanelli<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Ciência e Tecnologia para Cerâmica – ISTECC,  
Centro Nacional de Pesquisa – CNR, Faenza, Itália

\*e-mail: [michele.dondi@istec.cnr.it](mailto:michele.dondi@istec.cnr.it)

**Resumo:** A área de corantes é uma das mais conservadoras no setor de fabricação de placas cerâmicas. A redução de custos e o impacto sobre a saúde e o meio ambiente têm sido a força motriz na fabricação de pigmentos e os principais objetivos tecnológicos eram rotas mais rápidas de síntese e minimização de componentes e aditivos perigosos. O advento da decoração digital é analisado em relação a esta mudança de paradigma, de corante à tinta. Os requisitos para impressão por jato de tinta são revistos: propriedades reológicas, tensão superficial, potencial zeta, sedimentação, tamanho e forma de gota, cinética de penetração, tamanho de partícula, controle das propriedades elétricas, estabilidade em meio orgânico, maior força de cor. Como os pigmentos e matrizes convencionais comprovaram não serem adequados para a decoração digital, os fabricantes de corantes foram forçados a incrementar o processamento (etapa de micronização para os pigmentos) e a se envolverem no projeto da tinta (melhorando a força de cor para as matrizes). Desta forma, diferentes classes de corantes para tinta digital foram desenvolvidas: complexos organometálicos, pigmentos micronizados, metais coloidais, nanopigmentos e precursores sol reativos para síntese in situ. Os principais desafios para os fabricantes de tinta ainda são a estabilidade com o tempo (algumas vezes limitada a algumas semanas) e a gama (muito mais estreita que a dos corantes cerâmicos convencionais). Além disso, a quadricromia típica ou a hexacromia ainda são difíceis de serem obtidas com os corantes cerâmicos e os fabricantes de placas estão sempre selecionando paletas de cores não-convencionais baseadas em tons de marrom. Esta circunstância está reavivando o interesse industrial para rotas alternativas de síntese de pigmentos (processos “bottom up”) e soluções tecnológicas para melhorar o desempenho da cor (pigmentos revestidos, estruturas núcleo-casca, uso de iniciadores e tampões). As propriedades físico-químicas das tintas, que afetam a estabilidade com o tempo, estão se tornando críticas com a difusão crescente da decoração digital. Desta forma, tecnologias para o controle das suspensões coloidais e para o projeto de compósitos híbridos orgânico-inorgânicos estão tendo cada vez mais interesse e potencial de aplicação.

**Palavras chave:** matrizes e pigmentos cerâmicos, projeto coloidal, química verde, impressão jato de tinta.

### 1. Introdução

A área dos corantes cerâmicos provavelmente é a mais conservadora do setor de placas cerâmicas, pois quase todo pigmento e matriz são conhecidos há décadas (Tabela 1). Pigmentos são cristais coloridos dispersos em vidrados ou corpos que devem suportar ataques químicos e físicos da fase líquida formada durante a queima. Matrizes são substâncias que durante a queima dissolvem-se em vidrados e corpos. Elas conferem cor devido aos elementos de transição dissolvidos na fase vítrea<sup>1,2</sup>.

Os corantes cerâmicos praticamente não foram beneficiados pelas revoluções tecnológicas como o desenvolvimento da queima rápida<sup>3</sup> ou a decoração em todo o corpo dos porcelanatos<sup>4</sup>, apesar da drástica variação de seus ciclos de queima (principalmente em alta temperatura) e composição das matrizes cerâmicas (vidrados e corpos porcelânicos).

As inovações na fabricação de pigmentos têm ocorrido essencialmente pela necessidade de reduzir gastos e impactos na saúde e no meio ambiente. Os principais avanços tecnológicos concentram-se na introdução de rotas rápidas de síntese, como o uso de fornos rotativos e fornos a rolos<sup>5</sup> bem como uso de moagem a jato<sup>6</sup>, para manter os custos de fabricação competitivos. Para cumprir com os requisitos cada vez mais restritivos de impacto ambiental o número e quantidade de componentes e aditivos perigosos tem sido minimizado<sup>7,8</sup>.

A tendência geral de produção de corantes cerâmicos em larga escala foi abalada pelo advento da decoração digital. Sua rápida dispersão no setor de fabricação de placas está trazendo novos requisitos para o desempenho dos corantes que devem ser projetados

satisfazendo novos critérios<sup>9</sup>. O objetivo deste artigo é mostrar de um modo geral o impacto que a impressão por jato de tinta tem sobre a situação atual e perspectiva futura dos pigmentos e matrizes cerâmicas.

### 2. Do Corante à Tinta

A difusão crescente da impressão jato de tinta na fabricação de placas cerâmicas implica para os fabricantes de corante a mudança de um paradigma: a ênfase forçosamente muda do pigmento (ou matriz) para a tinta como consequência das restrições da impressão digital<sup>9</sup>. De fato, as impressoras digitais impõem requisitos muito restritos para as tintas que as tornam difíceis de serem controladas e ajustadas na linha de decoração cerâmica como acontece com as tecnologias convencionais, como a impressão serigráfica ou por rolo de silicone. Deste modo, os fabricantes de corantes têm de ser envolvidos no projeto e preparação da tinta: o produto final não é mais um pigmento ou uma matriz a ser adicionada à formulação da tinta pelo consumidor, mas torna-se uma “tinta engenhada” contendo corante, solvente (para as matrizes) ou veículos (para os pigmentos) e normalmente aditivos usados para manter as propriedades físicas e químicas em um intervalo de valores aceitáveis para impressoras a jato de tinta<sup>10-12</sup>.

As tintas para impressão digital devem satisfazer<sup>13</sup> requisitos restritos para parâmetros já controlados na decoração convencional (viscosidade, densidade, sedimentação); e necessidades específicas para impressoras jato de tinta como tensão superficial, tamanho e forma de gota, cinética de penetração no substrato e propriedades elétricas.

Cada variável está, de algum modo, conectada a fenômenos que ocorrem ou podem ocorrer durante a impressão por jato de tinta (Figura 1) e é relacionada a características físicas e químicas das tintas (Tabela 2). Estas propriedades podem ser alteradas pelo uso de aditivos ou pela modificação das condições de impressão (como a temperatura da tinta). Particularmente, a viscosidade e a tensão superficial devem ser cuidadosamente controladas, pois afetam fortemente a dinâmica de fluidos dos jatos de tinta. Tintas muito viscosas reduzem o fluxo nos canais dos cabeçotes de impressão e reduzem a ejeção das gotas e o reenchimento das câmaras de impressão, enquanto uma elevada tensão superficial dificulta a formação da gota e pode causar a geração de gotas-satélite em vez de uma gota de tamanho adequado. Por outro lado, tintas com tensão superficial muito baixa podem resultar no fenômeno de molhamento nas superfícies ao redor dos bicos e em efeitos de gotejamento por gravidade a partir dos orifícios e não asseguram estabilidade suficiente das gotas durante seu trajeto até o substrato.

Um parâmetro adimensional útil que sumariza os efeitos da viscosidade e das forças superficiais sobre as gotas é o número Z, definido como a razão entre o número de Reynolds e a raiz quadrada do número de Weber<sup>14</sup>:

$$Z = \frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\sqrt{\gamma \rho a}}{\eta} \quad (1)$$

sendo

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

onde,  $\gamma$ ,  $\eta$  e  $\rho$  são a tensão superficial, a viscosidade e a densidade da tinta, respectivamente;  $v$  é a velocidade característica do fluido e  $a$  é a dimensão característica (o diâmetro do bico). A impressão por jato de tinta é efetiva quanto o parâmetro Z tem valores entre 1 e 10<sup>15</sup>.

Dependendo da natureza do meio portador (água ou solvente orgânico) os principais parâmetros físicos das tintas podem ser bem diferentes. Tipicamente, tintas baseadas em água têm menor viscosidade, maior tensão superficial e maior condutividade elétrica que sistemas correspondentes baseados em solventes. As cargas sólidas dependem fortemente do tamanho das partículas dispersas de pigmentos, sendo menores para as nanotintas em relação às micronizadas, e dependem também das interações com o fluido portador e do rendimento cromático dos pigmentos.

Entretanto, aumentando-se a carga sólida a viscosidade também aumenta, mas a tensão superficial diminui; desta forma, para cumprir os requisitos de dinâmica de fluidos mencionados anteriormente, seu valor não pode ser muito elevado. A estabilização coloidal adequada das partículas de pigmento permite o aumento da carga sólida sem comprometer o desempenho das impressoras

**Tabela 1.** Primeiras aplicações industriais dos principais corantes cerâmicos.

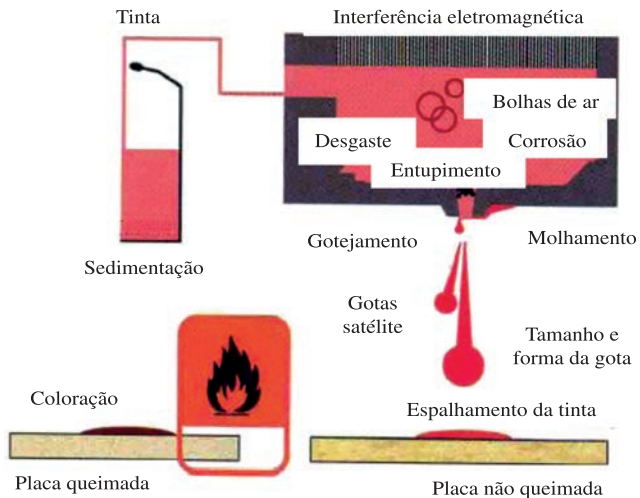
Estrutura	Cor	Fórmula	Primeiros usos	
Bindheimita	Amarelo	Pb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Babilônia, século VI a.C.	
Olivina	Azul	Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Enciclopédia de Química Técnica Ullmann, 1929	
Espinélio	Azul	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
Espinélio	Preto	(Co, Fe, Ni, Cr, Mn) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
Cassiterita	Rosa	(Sn, Cr)O <sub>2</sub>		
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>5</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>	Seabright, US Patent, 1947	
Zircão	Turquesa	(Zr, V)(Si, V)O <sub>4</sub>		
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	

**Tabela 2.** Fenômenos que ocorrem ou podem ocorrer durante impressão por jato de tinta, propriedades físicas e químicas correlatas e requisitos de tinta para impressão digital.

Fenômeno	Propriedade da tinta	Requisito da tinta
Entupimento do bico	Tamanho de partícula do pigmento	Diâmetro <1 µm
Sedimentação do pigmento	Potencial zeta (estabilização eletrostática)	±30 mV (tintas baseadas em água)
Gotejamento da tinta	Tensão superficial	20-45 mN.m <sup>-1</sup>
Espalhamento da tinta sobre o bico		
Espalhamento da tinta sobre a placa		
Tamanho e forma da gota de tinta	Viscosidade	4-40 mPa.s
Penetração da tinta na placa		
Direcionamento da tinta	Densidade	1,1-1,5 g.cm <sup>-3</sup>
Corrosão dos bicos	pH	5 < pH < 10
Dissolução do pigmento	Insolubilidade em meio orgânico	Muito baixa
Condução de eletricidade	Condutividade elétrica	a) >1000 µS.cm <sup>-1</sup> ; b) <100 µS.cm <sup>-1</sup>

a) tintas baseadas em água; b) tintas baseadas em solventes orgânicos.

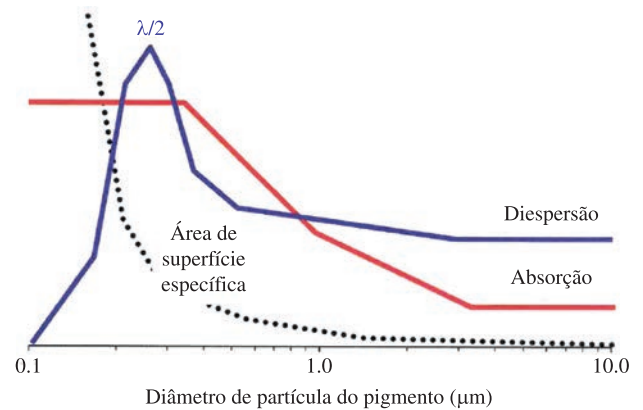
jato de tinta. Como consequência, a tinta para impressão digital tornou-se um sistema complexo cujas propriedades são ajustadas para uma impressora específica e que não pode ser ajustada na linha de decoração, seja por diluição com solventes, uso de aditivos ou mistura com outra tinta.



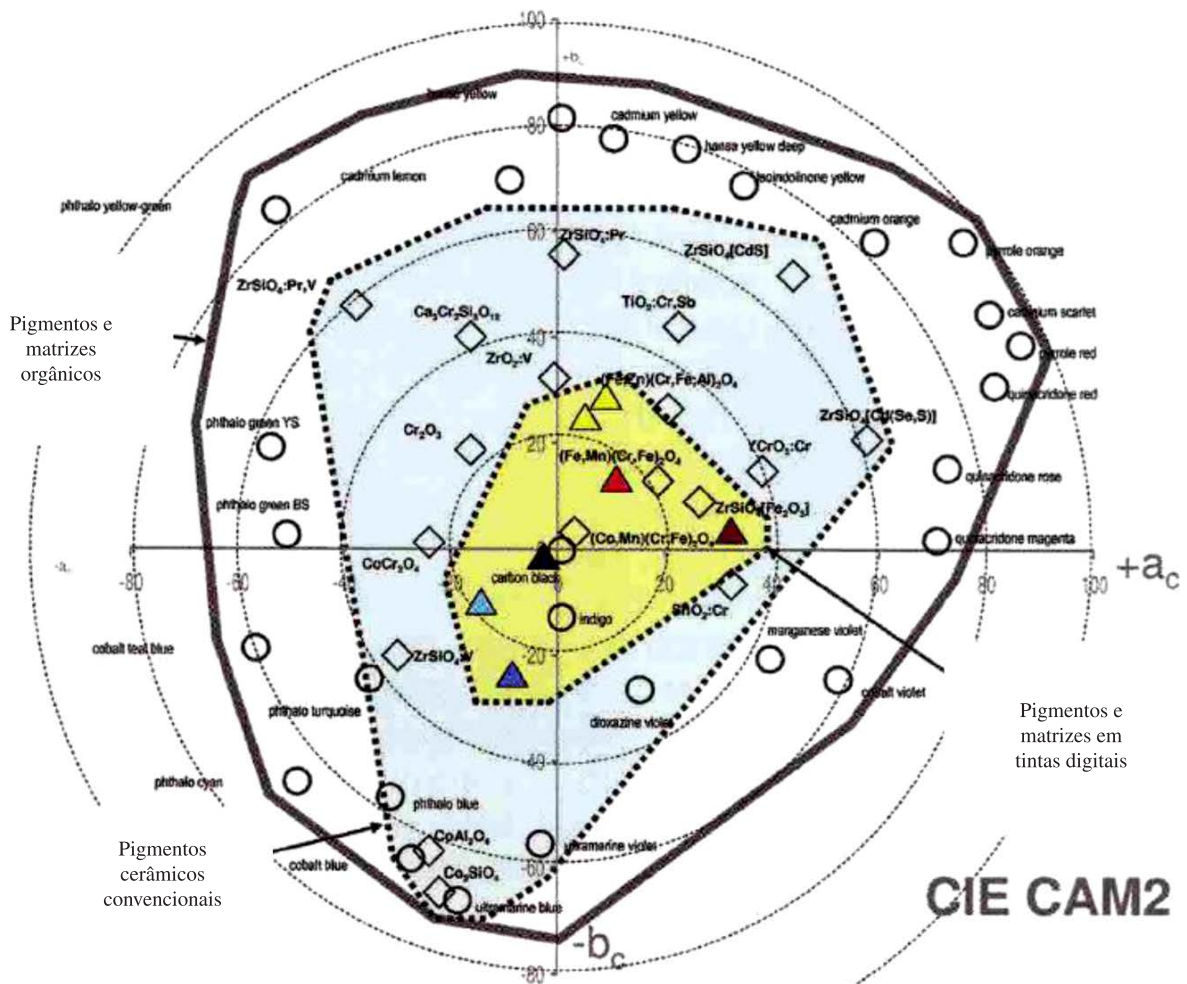
**Figura 1.** Fenômenos que ocorrem (ou podem ocorrer) durante a impressão jato de tinta de placas cerâmicas.

### 3. Corantes para Tintas Digitais

Pigmentos e matrizes convencionais provaram não ser adequados para impressão digital devido à oclusão dos bicos ou força de cor insuficiente e instabilidade com o tempo. Para superar estas desvantagens os fabricantes de corantes desenvolveram várias estratégias para pigmentos (atualizando o processo de fabricação com uma dispendiosa etapa de micronização) e matrizes (aumentando sua



**Figura 2.** Propriedades óticas (absorção e dispersão da luz visível) em função do tamanho de partícula dos pigmentos e dependência da área de superfície específica com o tamanho de partícula.



**Figura 3.** Espaço de cor (gama CIE CAM2) obtido com pigmento e matrizes orgânicos (círculos), corantes cerâmicos convencionais (losangos) e corantes para impressão digital (triângulos).



concentração e introduzindo iniciadores). Tais operações geraram algumas questões: como as propriedades óticas e o desempenho de coloração mudam em pigmentos submicrométricos? Ou como gerenciar sistemas complexos assegurando uma força de cor melhorada?

As propriedades óticas mudam em função do tamanho de partícula dos pigmentos (Figura 2). A absorção da luz aumenta quando a dimensão do pigmento diminui até um valor crítico, e em partículas muito pequenas a absorção é praticamente constante com o tamanho. A dispersão da luz aumenta quando o tamanho de partícula diminui até um máximo correspondendo aproximadamente a meio comprimento de onda: como a região visível está entre 400-780 nm, a melhor dispersão ocorre na faixa entre 200-400 nm. Desta forma, partindo-se dos pigmentos convencionais (tipicamente com tamanhos entre 5-20  $\mu\text{m}$ ) aos pigmentos micronizados (com tamanho médio próximo a 0,3  $\mu\text{m}$ ) espera-se uma melhora simultânea tanto da absorção da luz quanto da dispersão.

Entretanto, o desempenho de coloração não pode ser determinado em pigmentos recém sintetizados (ou recém micronizados), mas

após o processo de queima, durante o qual o corante sofre uma série de reações físicas e químicas<sup>13</sup> incluindo difusão na fase líquida (vidrado ou corpo), transformação de fase (em outro composto cristalino) e alteração na química do cristal (pela difusão de elementos do vidrado). Todos estes fenômenos são fortemente dependentes da superfície específica dos pigmentos que rapidamente aumenta quando o tamanho de partícula torna-se submicrométrico (Figura 2).

Desta forma, observando-se o desempenho cromático (Figura 3) não é de surpreender que o conjunto de cores (ou gama) obtido com corantes para impressão digital é muito mais estreito que aquele que pode ser obtido com corantes cerâmicos convencionais, que por sua vez é restrito quando comparado com o espaço de cor dado por pigmentos e matrizes orgânicos.

Da decoração convencional para a digital vários corantes mostraram não ser adequados em função de vários fatores, especialmente o efeito do tamanho de partícula sobre o mecanismo de coloração e interação com vidrados e corpos cerâmicos. Em particular a redução de tamanho de partícula tem efeito diverso em função dos mecanismos de coloração dependendo do tipo de corante:

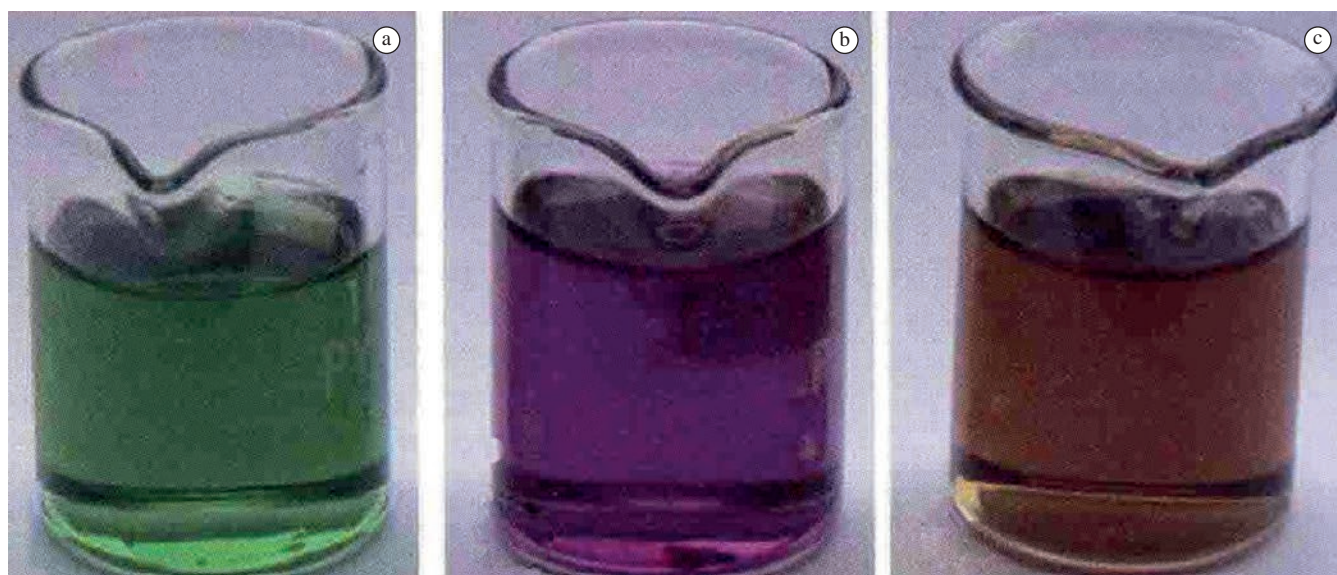


Figura 4. Tintas preparadas por síntese poliol: a)  $\text{TiO}_2\text{:Sb,Cr}$ ; b)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ; c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

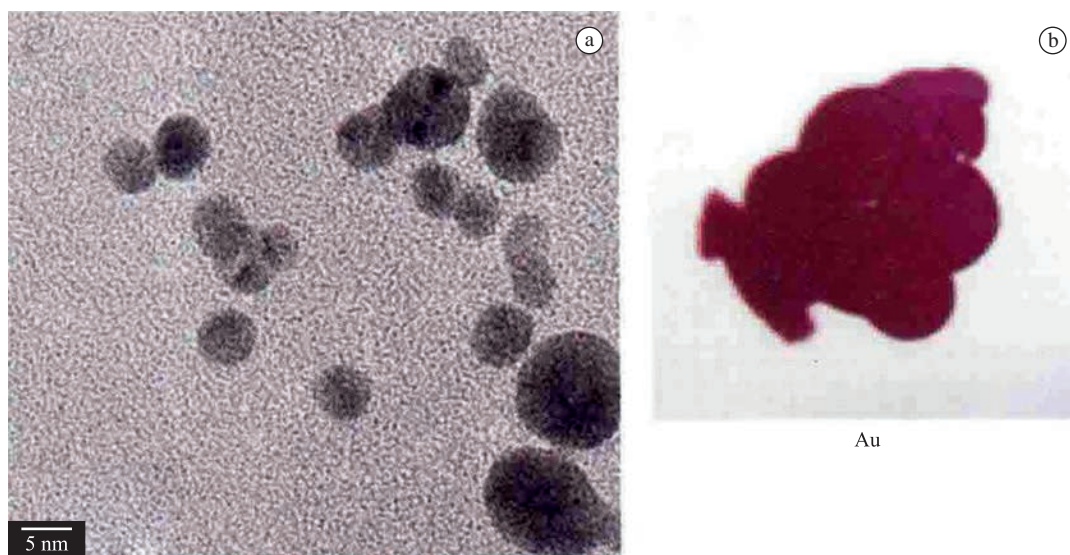


Figura 5. a) Análise MET de nanopartículas de ouro sintetizadas por um processo verde baseado em água; b) tintas de ouro aplicadas sobre um porcelanato esmaltado.

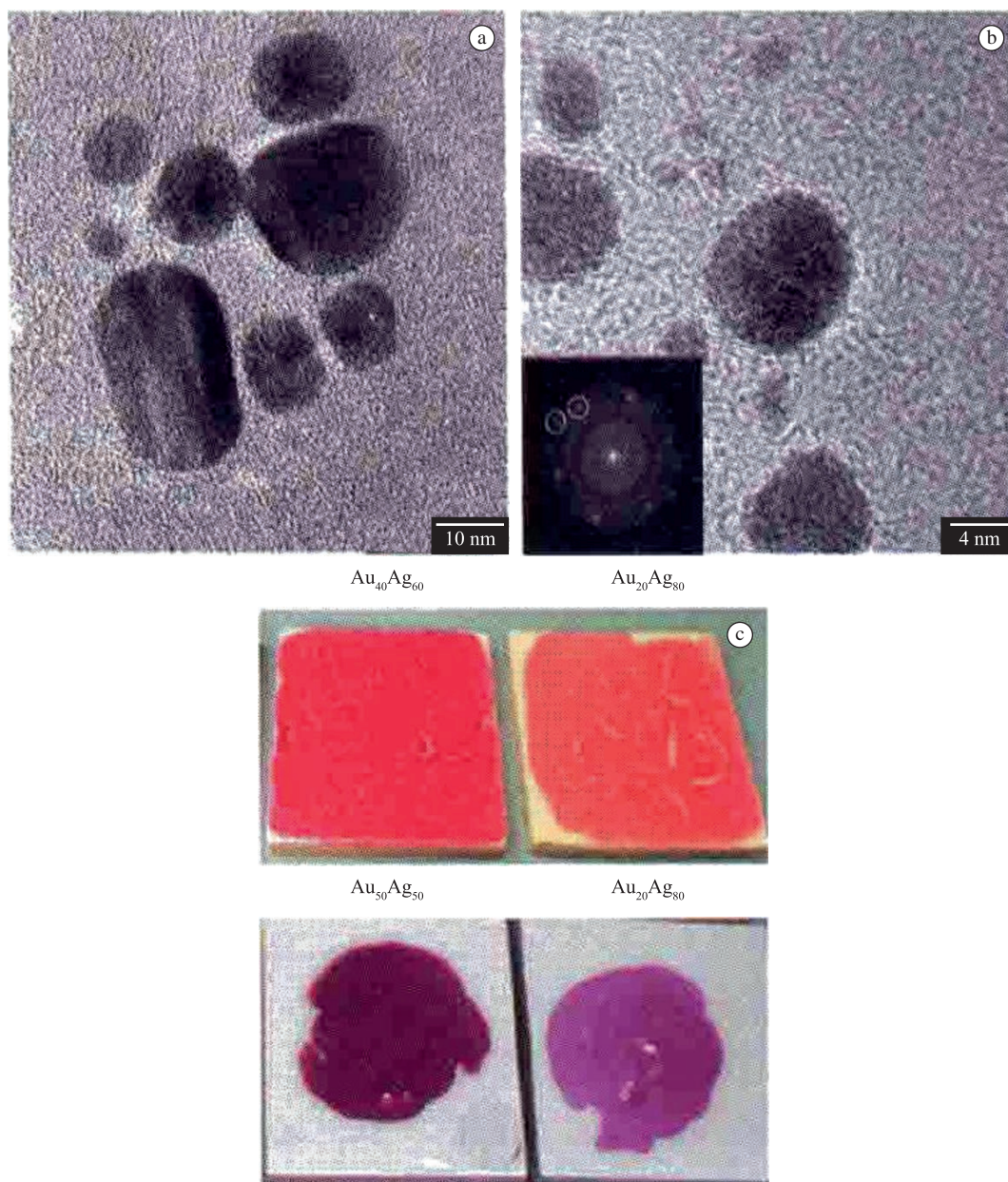


- Pigmentos oclusos como rosa  $ZrSiO_4[Fe_2O_3]$  e vermelho  $ZrSiO_4[Cd(S,Se)]$  não podem ser moídos, pois sua estrutura núcleo-casca seria destruída, fazendo o núcleo do pigmento, antes estável termicamente, entrar em contato com a fase líquida de vidrados e corpos cerâmicos, com efeito deletério para a cor;
- Pigmentos idiocromáticos, ou seja, aqueles onde os elementos cromóforos estão entre os componentes principais, como o espinélio azul  $CoAl_2O_4$ , uvarovita verde  $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$  ou espinélios pretos, podem ser micronizados, pois mantêm uma alta concentração de centros de cor por unidade de volume, que pode ser estimada pela frequência de íons cromóforos no retículo cristalino e pelo volume da célula unitária do pigmento. Igualando a 1 o mínimo volume que acomoda um centro  $Co^{2+}O_4$  no  $CoAl_2O_4$ , ele torna-se  $\sim 2,5$  para o caso do centro  $Co^{3+}O_6$  nos pigmentos de uvarovita, que então são menos efetivos quando reduzidos a um tamanho submicrométrico, pois é necessário um

tamanho de partícula 2,5 vezes maior para assegurar a mesma quantidade de centros de cor; e

- Pigmentos alocromáticos, onde a cor é obtida a partir de íons dopantes alojados em estruturas que de outra forma seriam descoloridas, como o zircão amarelo  $ZrSiO_4:Pr$ , zircão turquesa  $ZrSiO_4:V$  ou malaiaíta verde  $CaSnSiO_5:Cr$ . Estes não podem ser micronizados sem uma significativa perda na força de cor, pois sua concentração de centros de cor por unidade de volume é muito menor que a dos pigmentos idiocromáticos. Se o volume mínimo para acomodar um centro  $Co^{2+}O_4$  no  $CoAl_2O_4$  é igual a 1, para o caso dos pigmentos de zircão este volume é igual a  $\sim 50$  para os centros de  $Pr^{4+}$  ou  $V^{4+}$  e  $\sim 80$  para os centros de  $Co^{4+}O_6$  no pigmento de malaiaíta. Este fato de algum modo já é gerenciado na fabricação de pigmentos, pois os pigmentos de zircão e malaiaíta têm uma distribuição de tamanho de partículas maior que a dos pigmentos de espinélio<sup>1,2</sup>.

Outro aspecto importante na decoração digital, envolvendo especialmente tintas baseadas em matrizes, é a necessidade de



**Figura 6.** Análise MET de: a) amostra tipo núcleo-casca de  $Au_{40}Ag_{60}$ ; b) amostra de liga  $Au_{20}Cu_{80}$ ; c) tintas bimetalicas aplicadas sobre porcelanato esmaltado.

cores muito mais fortes que em aplicações convencionais de sais solúveis. Duas táticas são aplicadas simultaneamente para aumentar a saturação de cor, preservando o endereçamento da tinta: aumento da concentração de íons de metal de transição na solução matriz, por um lado, e um estrito controle da composição superficial do substrato pela aplicação de iniciadores, por outro. Enquanto a primeira tática busca um maior número de centros de cor por unidade de volume da fase vítrea, a última busca tanto controlar o espalhamento da gota de tinta sobre o substrato quanto o ambiente químico local ao redor dos íons metálicos<sup>16,17</sup>.

Além disso, corantes para impressão digital são menos eficientes que os convencionais cerâmicos devido a maior interação entre a fase líquida e o pigmento. Como consequência, a quadricromia e a hexacromia típicas são ainda uma tarefa difícil de ser obtida com corantes cerâmicos. Por isso, os fabricantes de placas frequentemente têm selecionado conjuntos de cores não convencionais baseados em tons de marrom. Cores típicas (e corantes) no mercado são: ciano ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), azul ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ), magenta (Au), marrom (espinélios de Zn-Fe-Cr-Al), rosa ( $\text{CaSnSiO}_5\text{:Cr}$ ), amarelo ( $\text{TiO}_2\text{:CrSb}$ ,  $\text{ZrSiO}_4\text{:Pr}$ ), preto (espinélios de Co-Cr-Fe-Mn), verde ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ).

Há cinco rotas para se obter corantes para impressão digital:

- Sais solúveis são soluções de complexos metalo-orgânicos, que se comportam como matrizes que difundem elementos de transição para a fase vítrea<sup>10,11,18</sup>;
- Pigmentos micronizados são pigmentos cerâmicos convencionais moídos a tamanhos submicrométricos (diâmetro médio entre 0,2 e 0,6  $\mu\text{m}$ , i.e., 200 a 600 nm)<sup>19</sup>;
- Metais coloidais são suspensões de cristais ou metais nobres finamente moídos (tipicamente <50 nm) que conferem cor por ressonância plasmônica superficial<sup>12,20</sup>;
- Nanopigmentos são compostos cristalinos que conferem cor análogamente aos pigmentos convencionais, mas são diretamente sintetizados em nanoescala (usualmente 10-50 nm)<sup>12,20</sup>; e
- Precursores para síntese in situ de nanopigmentos ou metais coloidais são soluções de complexos metalo-orgânicos, análogos aos sais solúveis, que se formam queimando-se diretamente cristais coloridos em uma matriz cerâmica<sup>21,22</sup>.

#### 4. Rotas Alternativas para Pigmentos Digitais

A gama limitada obtida com tintas digitais está revitalizando o interesse da indústria para rotas alternativas para síntese de pigmentos (abordagem “bottom-up” ou “chimie douce”) e soluções tecnológicas para aumentar o desempenho da cor (revestimentos protetivos, estruturas núcleo-casca, uso de iniciadores e tampões, entre outras). Ademais, como a tecnologia de impressão por jato de tinta requer propriedades físico-químicas muito estritas das tintas, a procura por novas sínteses está rapidamente ganhando interesse e aplicações potenciais, possibilitando o controle efetivo sobre a estabilidade coloidal, o tamanho de partícula e a composição de fase.

Na verdade os métodos “bottom-up” (literalmente, de baixo para cima), partindo de compostos a nível molecular, permitem um bom controle sobre as principais etapas da síntese como a nucleação e o crescimento, tornando possível a obtenção de estruturas projetadas. Como resultado, tamanho, forma e composição da partícula podem ser adequadamente ajustados para preencher os requisitos da tinta. Esta rota, envolvendo a nucleação da partícula diretamente no solvente é muito útil para se obter partículas nanoestruturadas em forma de suspensões (sem necessidade de separação de partícula e subsequente dispersão) evitando todas as desvantagens da moagem. Deste ponto de vista, o fato de se lidar constantemente com suspensões representa um objetivo de processo essencial para o desenvolvimento de produção em larga escala. Além disso, esta rota é apropriada para aumentar a estabilidade coloidal e facilitar o projeto de compósitos híbridos orgânico-inorgânicos com a adição de dispersantes orgânicos ou agentes quelantes. Este é um ponto chave, pois a estabilidade com o tempo é crítica com a crescente difusão da decoração digital, sendo

que as tintas prontas para o uso são produtos que não devem ser modificadas antes de serem aplicadas.

Em muitos casos nanopartículas preparadas por rotas “bottom-up” requerem uma reação posterior durante a queima para se obter a cor desejada, sobrepondo assim o enfoque de formação in situ. Algumas sínteses resultam em partículas já formadas, mas somente pela queima pode ser obtida a fase esperada ou a dopagem desejada.

Atualmente, os principais desafios não são somente o desenvolvimento de tintas com propriedades adequadas, mas também a obtenção de métodos de fácil transferência e ambientalmente amigáveis. Para isto, muitos pesquisadores e indústrias estão indo em direção a processos verdes, sínteses versáteis e enfoques com reações mais moderadas. Muitas vezes as rotas alternativas resultam em nanopigmentos na forma de suspensões coloidais<sup>23</sup> ou uma fina camada de gel<sup>24</sup>. Esta classe de materiais tem sido desenvolvida para superar os problemas típicos observados com sais solúveis ou pigmentos micronizados: os primeiros têm uma paleta de cor limitada enquanto os últimos são frequentemente afetados por instabilidade da dispersão, eventualmente causando sedimentação e entupimento do bico. A micronização de pigmentos é um processo que consome energia, durante o qual é difícil controlar a distribuição de tamanho de partícula ao grau demandado. Além disso, a moagem introduz contaminação e danos à estrutura do cristal, afetando adversamente a qualidade da cor. Finalmente, partículas moídas tendem a ter formas angulares, resultando em uma reologia de suspensão complicada e podem ser abrasivas<sup>24</sup>.

Entre as rotas “bottom-up” a síntese polioliol representa uma rota estratégica e versátil para a produção de nanotintas, permitindo o aumento da estabilidade coloidal, a obtenção de vários óxidos coloridos e uma fácil escalabilidade de processo<sup>25</sup>. Pelo método polioliol tanto metais quanto óxidos podem ser preparados em um amplo e controlado intervalo dimensional. O elevado poder de quelação do polioliol usado como solvente promove a estabilidade das tintas, a sua força reduzida é útil para a produção de metais, enquanto seu elevado ponto de ebulição permite a obtenção de estruturas cristalinas. Vários materiais podem ser sintetizados pelo método polioliol (Tabela 3, e Figura 4) e muitos deles podem ser usados na impressão por jato de tinta para cerâmica<sup>12</sup>. Graças à elevada estabilidade oferecida por suspensões tipo polioliol, o teor em sólidos das tintas pode ser tão elevado quanto 20% em massa, assegurando assim simultaneamente um ótimo desempenho de cor e sem sedimentação.

Embora o poder de quelação do polioliol seja fundamental para aumentar a estabilidade da tinta, frequentemente adicionam-se à síntese do polioliol alguns aditivos orgânicos para aumentar ainda mais a estabilidade com o tempo e para ajustar a reologia, conforme os requisitos das tintas. Desta forma, podem ser obtidas facilmente partículas tipo núcleo-casca híbridas orgânico-inorgânicas<sup>26</sup>.

Uma rota diferente frequentemente usada para a síntese de nanopartículas cerâmicas é o método sol-gel<sup>24</sup>. O uso de materiais recém-preparados como tintas na tecnologia de impressão a jato é muito interessante para formulações à base de água devido ao reduzido impacto ambiental e à elevada estabilidade dos sols em relação aos métodos com base em álcool. Neste caso, as gotas de sol irão formar um gel sólido sobre o substrato quando parte da água é perdida por evaporação. O estágio gel previne a segregação de componentes da

**Tabela 3.** Alguns pigmentos sintetizados pelo método polioliol adequados para tintas cerâmicas<sup>12,25</sup>.

Material	Cor da tinta	Tamanho médio de partícula (nm)
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Preto	22
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	Azul	35
$\text{Ti}(\text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$	Amarelo	20
Au	Magenta	15
Cu	Magenta	50



tinta (como pode acontecer quando misturas de sais solúveis secam). Entretanto, as tintas sol-gel ainda contêm componentes em estado de precursores e consequentemente não exibem a cor final após a etapa de impressão. Estes precursores reagem uns com os outros durante a queima e os pigmentos são formados in situ neste estágio.

Além dos óxidos outra classe de materiais adequada para fazer tintas são os metais. Embora nanopartículas de metais nobres tenham sido usadas para colorir vidros e vidrados brilhantes por séculos, atualmente eles representam um modo eficiente de conferir coloração amarela a vermelha sobre vidro e vidrados transparentes<sup>27</sup>. A cor é desenvolvida por um mecanismo de ressonância plasmônica superficial (SPR), típica de nanopartículas de metais nobres<sup>28</sup>, que recentemente tem sido explorado pela indústria cerâmica<sup>11,12,20</sup>. Nanopartículas de metais nobres podem ser sintetizadas por diferentes rotas químicas úmidas, mas seria muito interessante desenvolver sínteses em ambientes aquosos. Recentemente foi patenteada uma rota de síntese “verde” relacionada à produção de nanopartículas de metais nobres em meio aquoso<sup>29</sup>. Neste caso, a redução de sais precursores por glicose resulta em nano suspensões de metais com elevado teor de sólidos e excelente estabilidade com o tempo. Além disto, a grande versatilidade do processo permite uma produção fácil de nanoestruturas inorgânicas tipo núcleo-casca ou mesmo ligas como AuAg e AuCu<sup>30</sup>, sendo possível ajustar os tons das cores (Figuras 5 e 6).

Outros métodos adequados para impressão jato de tinta envolvem o uso de iniciadores (“primers”) gotejados antes dos agentes cromóforos. Neste caso, os iniciadores são materiais vidrados fluidos seguidos pela injeção de soluções hidro alcoólicas de sais metálicos. A cor é observada somente após a queima por reações dos sais com o vidro em alta temperatura<sup>31</sup>.

## 5. Conclusões

A inovação de processo que ocorreu das técnicas convencionais para a digital na decoração de placas cerâmicas está levando a novas oportunidades para se ter também inovação no produto. A pressão vinda da elevada expectativa em relação ao desempenho dos corantes e os controles rigorosos das propriedades dos materiais e dos mecanismos de síntese está transformando os pigmentos e matrizes cerâmicos em materiais de engenharia. A circunstância está abrindo caminho para mais inovações direcionadas a placas funcionalizadas com desempenho superficial melhorado.

## Referências

1. EPPLER, R. A. Colorants for ceramics. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. (Eds.). **Encyclopedia of chemical technology**. New York: Wiley, 1998. v. 8, p. 877-892.
2. ITALIAN CERAMIC SOCIETY. **Colour, Pigments and Colouring in Ceramics**. Modena: SALA, 2003.
3. DONDI, M. Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (northern Apennines, Italy). Geology, composition and technological properties. **Applied Clay Science Journal**, v. 15, p. 337-366, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00027-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00027-7)
4. FERRARI, A. M. et al. Colouring effects of synthetic inorganic cobalt-pigments in fast-fired porcelainised stoneware tiles. **Industrial Ceramics**, v. 18, n. 1, p. 7-11, 1998.
5. JANZ, H. et al. **Use of novel rotary tubular kiln**. US n. 4629500, 1987.
6. POLKE, R. The relevance of particle measurement technology to process engineering. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 10, n. 2, p. 86-91, 1993. <http://dx.doi.org/10.1002/ppsc.19930100210>
7. LLUSAR, M. et al. Environmental optimisation of blue vanadium zircon ceramic pigment. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 2647-2657, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00041-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00041-2)
8. MUÑOZ, R. et al. Environmental study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> green ceramic pigment synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2087-2094, 2004. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00360-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00360-1)

9. HUTCHINGS, I. Ink-jet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunities. **Proceedings QUALICER**, p. 1-16, 2010.
10. LORIA, A. M.; TAI, L. **High temperature jet printing ink**. US n. 5443628, 1995.
11. GARCIA SAINZ, J. et al. **Individual inks and an ink set for use in the color ink jet printing of glazed ceramic tiles and surfaces**. US n. 6402823 B1, 2002.
12. GARDINI, D. et al. Nano-sized ceramic inks for drop-on-demand ink-jet printing in quadrichromy. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, p. 1979-1988, 2008. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2008.048>
13. DONDI, M. (Coord.). **Introduction to digital decoration**. Course IIEA, International Industry E-learning Academy, 2012.
14. FROMM, J. E. Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets. **IBM Journal of Research and Development**, v. 28, p. 322-333, 1984. <http://dx.doi.org/10.1147/rd.283.0322>
15. DERBY, B. et al. Freeform fabrication of ceramics by hot-melt ink-jet printing. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, 2000, v. 195-201.
16. SAVORANI, B.; TOMASI, C. Influence of mineralisers on the development of colours in porcelain stoneware. **Cerámica Información**, v. 312, p. 152-159, 1992.
17. KRISHNA PRASAD, P. S. R. et al. Studies on rheology of ceramic inks and spread of ink droplets for direct ceramic ink jet printing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 176, p. 222-229, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.04.001>
18. VIGNALI, G. et al. **Inks for digital printing on ceramic materials, a process for digital printing on ceramic materials using said inks, and ceramic materials obtained by means of said printing process**, EU n. EP 2231794 B1, 2009.
19. VERUCCHI, D.; CAVEDONI M. Pigmented ceramic inks. **Ceramic World Review**, 2011, v. 91.
20. CAVALCANTE, P. M. T. et al. Colour performance of ceramic nano-pigments. **Dyes and Pigments**, v. 80, p. 226-232, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.07.004>
21. HOHEMBERGER, J. M. et al. Development of a black pigment without cobalt “in situ”, with a spinel structure. **British Ceramic Proceedings**, v. 60, p. 377-378, 1999.
22. GARGORI, C. et al. In situ synthesis of orange rutile ceramic pigments by non-conventional methods. **Ceramics International**, v. 36, p. 23-31, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.06.013>
23. BLOSI, M. et al. Au, Ag and Au-Ag nanoparticles: microwave-assisted synthesis in water and applications in ceramic and catalysis. In: NANO-TECH, 2010, Anaheim. **Proceedings...** Anaheim, 2010. v. 1, p. 352-355.
24. ATKINSON, A. et al. Continuous ink-jet printing using sol-gel “Ceramic” inks. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, p. 1093-1097, 1997. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02436989>
25. BLOSI, M. et al. Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 127-138, 2011. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-010-0010-7>
26. IZU, N. et al. Preparation of core-shell type cerium oxide/polymer hybrid nanoparticles for ink-jet printing. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 117, p. 769-772, 2009. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.117.769>
27. COLOMBAN, P. The Use of Metal Nanoparticles to Produce Yellow, Red and Iridescent Colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre Pottery and Glass: Solid State Chemistry, Spectroscopy and Nanostructure. **Journal of Nano Research**, 2009, v. 8, p. 109-132. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.8.109>
28. MOORES, A.; GOETMANN, F. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. **New Journal of Chemistry**, v. 30, p. 1121-1132, 2006. <http://dx.doi.org/10.1039/b604038c>
29. BLOSI, M. et al. **Process for preparing stable suspensions of metal nanoparticles and the stable colloidal suspensions obtained thereby**. WO n. 100107 PCT/EP2010/052534, 2010.
30. BLOSI, M. et al. Au-Ag core-shell nanoparticles as red pigment in ceramic inks. **Dyes and Pigments**, v. 94, p. 355-362, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.01.006>
31. KABALNOV, A. S.; JOHNSON, L. E.; WENZEL, D. E. **Methods for digitally printing on ceramics**. US n. 7270407 B2, 2001.