

Tecnologia Jato de Tinta para Decoração Digital de Placas Cerâmicas: Visão Geral

Michele Dondi^{a*}, Magda Blosi^a, Davide Gardini^a, Chiara Zanelli^a, Paolo Zannini^b

^a*Instituto de Ciência e Tecnologia dos Materiais Cerâmicos – CNR-ISTEC, Faenza, Itália*

^b*Departamento de Ciências Químicas e Geológicas, Universidade de Modena e Reggio Emilia – UNIMORE, Modena, Itália*

**e-mail: michele.dondi@istec.cnr.it*

Resumo: A difusão rápida e mundial das impressoras digitais tornou a impressão por jato de tinta a tecnologia líder para decoração de placas cerâmicas. O propósito deste artigo é mostrar a evolução da tecnologia jato de tinta na última década e ressaltar seu papel no desenvolvimento bem sucedido da impressão digital de placas cerâmicas. De fato, a qualidade e a confiabilidade da impressão por jato de tinta sobre superfícies cerâmicas dependem muito do desempenho da tinta. Por este motivo, os requisitos tecnológicos das tintas vão muito além das especificações dos fabricantes de cabeçotes, englobando seu armazenamento, sua interação com os substratos e a etapa de queima. Em teoria, o comportamento da tinta é governado por sua densidade, reologia e propriedades superficiais em um intervalo amplo e dinâmico de regimes de tensões: desde elevadas taxas de cisalhamento durante o percurso da gota e seu impacto sobre a placa; tensões moderadas durante o espalhamento da gota e sua penetração no substrato poroso; a tensões mínimas durante a secagem da impressão ou armazenamento da tinta. Entretanto, as condições peculiares que ocorrem na decoração de uma placa cerâmica gradualmente levaram a características específicas para o desempenho e propriedades da tinta, onde a distribuição de tamanho de partículas, taxa de sedimentação, efeitos de aglomeração e poder de coloração são particularmente importantes. Esta situação levou a critérios originais para formulação de tinta e processamento de pigmentos, implicando em diferentes soluções tecnológicas com relação aos corantes, solventes/portadores e aditivos, que serão brevemente revisados. Parâmetros relevantes (como viscosidade, tensão superficial, potencial zeta, teor de sólidos e números adimensionais de mecânica dos fluidos: Reynolds, Weber, Ohnesorge) que agem sobre a estabilidade ao longo do tempo, capacidade e formação da marca impressa e desempenho da cor são destacados e discutidos com objetivo de focar nas particularidades da tecnologia de jato de tinta e seus desafios para um futuro próximo.

Palavras-chave: tecnologia de jato de tinta, impressão digital, placas cerâmicas.

1. Introdução

A impressão por jato de tinta com gota sob demanda (DOD IJP) está se tornando a tecnologia líder na decoração de placas cerâmicas. A razão para a rápida e ampla disseminação das impressoras jato de tinta origina-se das vantagens da tecnologia digital: decoração sem contato, gerenciamento racional da tinta, possibilidade de impressão de superfícies texturizadas com alta qualidade de imagem, gerenciamento mais eficiente do setor de decoração e maior controle da linha de produção, com economia de espaço e corte de custos (menor tempo para ir ao mercado, eliminação das telas, redução da quantidade de resíduos de tintas e aditivos, entre outros)^{1,2}.

Neste contexto, o desenvolvimento de suspensões com característica e comportamento adequados para impressoras jato de tinta tem um papel crucial, e a tecnologia jato de tinta tornou-se a chave para o sucesso da impressão digital^{3,4}.

O propósito desta revisão é ressaltar o papel da tecnologia jato de tinta no desenvolvimento bem sucedido da impressão digital para placas cerâmicas, destacando a evolução das tintas DOD IJP na última década, e revisando suas propriedades físico-químicas em relação ao seu comportamento tecnológico durante as principais etapas do ciclo de vida da tinta (armazenamento, jateamento, impacto e espalhamento, secagem e queima).

2. Evolução da tecnologia jato de tinta para decoração de placas cerâmicas

A primeira impressora digital foi lançada no mercado em 2000, resultado de vários anos de tentativas de imprimir placas cerâmicas com impressoras contínuas jato de tinta com tecnologia de gota sob

demanda. O desafio inicial foi combinar os requisitos muito restritivos dos cabeçotes disponíveis, essencialmente direcionados para aplicações caseiras, com as formulações de tintas empregadas para impressão em tela ou rolo de silicone, que provaram ser inadequadas para a DOD IJP, principalmente os pigmentos cerâmicos, devido a sua larga distribuição de tamanho de partículas. Desde o início tornou-se evidente que as outras propriedades das tintas deveriam ser mantidas em um controle além daquele considerado adequado para a produção de placas cerâmicas^{5,6}.

Esta etapa implicou em uma notável mudança de paradigma, indo da simples determinação do tamanho de partícula (o resíduo em malha de 40 µm), da densidade (por picnometria) e tempo de escoamento (por copo Ford) das suspensões para uma abordagem global que leva em conta os vários fenômenos que ocorrem durante a DOD IJP sobre substratos cerâmicos⁷. Desta forma, a última década foi extensivamente dedicada ao desenvolvimento da tinta “cerâmica”: identificar a relação entre as propriedades da tinta e o desempenho do cabeçote para desenvolver formulações de tinta adequadas, envolvendo um corante (matriz ou pigmento), um solvente/portador e uma ampla gama de possíveis aditivos³.

Assim, as variáveis químicas, físicas e tecnológicas mais importantes foram estabelecidas e os requisitos da tinta foram gradualmente definidos (Tabela 1). O intervalo de propriedades a ser definido foi consideravelmente ampliado para incluir o pH, distribuição de tamanho de partículas (0,1 a 10 µm), viscosidade (por reometria), tensão superficial (por queda de gota), estabilidade

Tabela 1. Propriedades das tintas requeridas pelos fabricantes de impressoras tipo DOD para placas cerâmicas.

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

com o tempo (teste de sedimentação e potencial zeta), condutividade elétrica e comportamento durante o jateamento DOD, sob demanda (câmara de alta resolução).

O desempenho da cor tornou-se um grande problema, pois a paleta cromática das tintas cerâmicas é muito mais estreita que aquela obtida com pigmentos convencionais⁷. Como a quantidade de tinta é restringida pelo tipo de cabeçote e velocidade da placa na linha de decoração, a carga de sólidos é submetida a grandes tensões desde o início, com consequência nas propriedades físicas (viscosidade) e comportamento tecnológico (aglomeração das partículas).

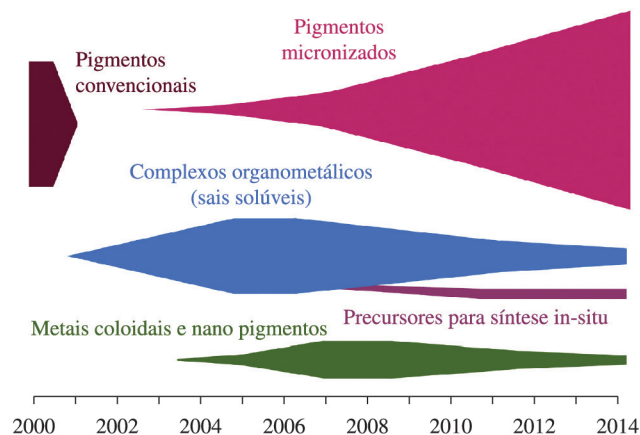
O desenvolvimento inicial teve pouca ajuda do conhecimento já existente em DOD IJP: nenhuma informação existia sobre quais as tintas mais adequadas, pois as tintas comerciais usadas em outros setores eram baseadas em solventes em pigmentos orgânicos e não sendo diretamente aplicadas ao setor cerâmico. Por outro lado, a literatura científica era focada em tintas cerâmicas exclusivamente projetadas para manufatura 3D de objetos miniaturizados, obtidos por impressão jato de tinta contínua⁸⁻¹⁰.

Para superar os obstáculos vindos das severas restrições impostas pelos fabricantes de cabeçotes, uma abordagem mais direta foi buscada para prevenir o entupimento dos bicos injetores. As primeiras formulações de tintas foram baseadas em solventes e tintas naftalênicas, como octanoatos de metais de transição ou hexanoatos de etila¹¹. Outras rotas propuseram suspensões de pigmentos em soluções de resinas de etanol-metil-etil-cetonas¹² ou soluções aquosas de nitratos metálicos, corrigidas por dióis, trióis ou lactamas¹³.

O problema do entupimento do bico e a necessidade de melhorar a estabilidade da tinta ao longo do tempo levaram à busca por soluções tecnológicas para obter partículas muito pequenas, ou seja, corantes submicrométricos. Estas tendências tecnológicas são mostradas na Figura 1, onde se percebe que a meta ainda não está definida: no início, a indústria de tintas buscava corantes que pudessem reproduzir o mais fielmente possível as cores puras para a quadricromia (ciano, magenta, amarelo e preto). Entretanto, as expectativas das indústrias de placas cerâmicas em termos de pureza da cor diminuíram drasticamente nos últimos anos, ao ponto das tintas atuais reproduzirem principalmente cores pastel (matizes marrons que se aproximam do magenta, do amarelo e do preto, além de um corante à base de cobalto em lugar do ciano)⁷.

As tintas baseadas em corantes, contendo complexos organometálicos (os chamados “sais solúveis”), foram a primeira escolha, levando a várias patentes^{11,13,14}, sendo necessário um grande esforço para aumentar seu poder de coloração relativamente baixo e abrir sua limitada paleta de cores. Um efeito colateral da pesquisa nesta área foi o desenvolvimento de sais solúveis melhorados, capazes de promover durante a queima a formação in-situ de pigmentos muito finos, como é o caso do rutilo amarelo-laranja^{14,15}.

O uso de tintas pigmentadas parece ser a melhor rota para aumentar o poder de coloração e sua reprodutibilidade sobre os substratos cerâmicos^{16,17}. Entretanto, o problema tornou-se como obter pigmentos cerâmicos adequados com tamanho submicrométrico:

**Figura 1.** Evolução da tecnologia jato de tinta DOD IJP para decoração de placas cerâmicas.

abordagem “de cima para baixo” (moagem convencional dos pigmentos até se obter tamanhos submicrométricos) versus “de baixo para cima” (síntese de pigmentos diretamente em escala nanométrica). A introdução de tecnologias de micronização não ocorreu diretamente: a micronização de pigmentos cerâmicos é a que mais consome energia entre os processos de moagem. A transferência de tecnologia da moagem de alta energia de outros setores (indústria de catalisadores) levou anos, pois todo um novo setor teve de ser ampliado (encontrando-se as melhores soluções para a planta, maquinário, tratamentos pré-moagem, armazenamento e transporte da tinta, etc.). As condições de processamento tiveram de ser ajustadas, superando-se complicações advindas de requisitos específicos difíceis de serem obtidos, como se trabalhar com 90 a 99% da distribuição de tamanhos de partículas (para se evitar partículas micrométricas, prevenindo-se assim o entupimento dos bicos) em vez do diâmetro médio, como é usual nos processos de moagem.

Durante a atualização para a abordagem “de cima para baixo” foram desenvolvidas nano tintas baseadas em óxidos e metais coloidais^{5,17,18}. Embora o interesse científico nestas tintas ainda esteja crescendo^{19,20}, sua difusão foi restrita devido aos custos de fabricação, que eram muito altos em comparação às tintas micronizadas. Uma vez que a tecnologia de moagem de bolas de alta energia foi transferida com sucesso para as fábricas de corantes, a produção de tintas micronizadas cresceu, levando a uma busca global para redução dos custos de fabricação e do preço das tintas. Atualmente, quase toda a fabricação de tintas DOD IJP para decoração de placas cerâmicas vem das plantas de micronização.

3. Tecnologia de tintas para placas cerâmicas

As tintas cerâmicas devem satisfazer um amplo intervalo de requisitos, não somente em relação ao seu comportamento durante

o ciclo de jateamento pelo cabeçote (chamado “jateabilidade”), mas também quanto a seu desempenho antes e após o estágio de impressão. Comportamento adequado é necessário durante o armazenamento e transporte da tinta (quando os efeitos de aglomeração e sedimentação devem ser evitados) e principalmente quando em contato com o substrato cerâmico não queimado, quando o impacto da gota, seu espalhamento, penetração e secagem ocorrem em uma rápida sucessão, e mesmo simultaneamente^{21,22}. O desempenho da tinta durante a queima é obviamente um ponto chave: a saturação da cor é obtida aumentando-se a carga de sólidos, e prevenindo-se reações à alta temperatura entre os pigmentos e o vidrado ou o substrato torna-se fundamental para se manter a cor desejada sob controle.

Em cada etapa os efeitos que possam ocorrer são governados por variáveis físico-químicas que podem ser usadas para prever o desempenho da tinta e para projetar lotes adequados de tintas. Os parâmetros mais importantes são viscosidade, densidade e tensão superficial, que a princípio ditam a jateabilidade de uma dada tinta:

- Viscosidade suficientemente baixa é necessária para permitir a recarga do dispositivo de armazenamento piezelétrico em um curto período de tempo (em torno de 100 ms), para que permita a ejeção da tinta pelo bico por um pulso de pressão impresso pelo elemento piezelétrico;
- A tensão superficial deve ser suficientemente baixa para permitir que a gota separe-se do bico, mas suficientemente alta para evitar qualquer gotejamento indesejado no bico;
- A densidade deve ser alta o suficiente para atender os requisitos de endereçamento, ou seja, a quantidade de tinta para assegurar o poder de coloração desejado.

Os mesmos parâmetros físicos também governam o comportamento da tinta durante o impacto, espalhamento e penetração. Os valores recomendados para tintas DOD IJP para decoração de placas cerâmicas estão listados na Tabela 1. Estas restrições definem uma janela de tensão superficial contra viscosidade que representa a primeira etapa na formulação da tinta. As propriedades físicas do portador – que representa 60 a 70% da massa da tinta – agem como o ponto de partida: exemplos de um amplo grupo de solventes são mostrados na Figura 2. De acordo com a figura, parece mais fácil ajustar a janela DOD IJP utilizando-se álcoois e éter-glicóis do que os outros compostos, e o uso de aditivos é fundamental, tanto para incrementar a viscosidade com hidrocarbonetos ou solventes apróticos dipolares, quanto para corrigir a viscosidade e a tensão superficial com glicóis ou, principalmente, água.

3.1. Jateabilidade

A jateabilidade da tinta e seu comportamento durante o impacto e espalhamento sobre o substrato cerâmico não queimado pode ser predita pelo uso de números adimensionais da mecânica de fluidos: Reynolds (Re), Weber (We) e Ohnesorge (Oh). O número de Reynolds é a razão entre as forças inerciais e a viscosidade:

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} \quad (1)$$

O número de Weber é a razão entre as forças inerciais e a tensão superficial:

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

O número de Ohnesorge é a razão entre a viscosidade e as forças inerciais e a tensão superficial:

$$Oh = \frac{We^{1/2}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\rho \gamma d}} \quad (3)$$

Onde ρ , η , γ , d e v são a densidade, viscosidade, tensão superficial, diâmetro do bico e velocidade da gota, respectivamente. Para calcular os números adimensionais para as impressoras digitais atuais usadas para decorar placas cerâmicas, dois protótipos de cabeçotes com características distintas foram utilizados, considerando-se que a jateabilidade é caracterizada por respostas como volume da gota, forma, velocidade e direcionamento, que são afetadas pela frequência de disparo e geometria do bico (Tabela 2). Em suma, o tipo D dispara com frequência, velocidade de gota e volume que estão no limite superior da prática industrial, enquanto o tipo X opera no limite inferior.

A jateabilidade pode ser predita por um modelo desenvolvido por Stow e Hadfield²³, Duineveld²⁴ e Derby²⁵, com base nas equações dos números adimensionais. Uma gota de tinta é formada se a energia cinética dada pelo elemento piezelétrico (que induz uma onda de pressão) é suficiente para superar a tensão superficial: desta forma, a razão entre as forças inerciais e a tensão superficial, i.e., o número de Weber, deve ser $We > 4$. Se esta energia cinética for muito elevada ($We^{0,50} Re^{0,25} > 50$), a gota espirra no impacto com o alvo. Por outro lado, gotas com forma e tamanho desejados são formadas se for assegurado o equilíbrio correto entre viscosidade e tensão superficial. Isto é possível se o número de Ohnesorge estiver entre 0,1 e 1: tintas com $Oh > 1$ são muito viscosas, não sendo imprimíveis; em contrapartida, tintas com $Oh < 0,1$ resultam na formação de gotas satélite com longas caudas, tendo efeito prejudicial na qualidade da imagem. Representações gráficas do modelo são mostradas em dois diagramas (Figura 3): Re-We, modificado por Derby²⁵, e Re-Oh, modificado por McKinley e Renardy²⁶.

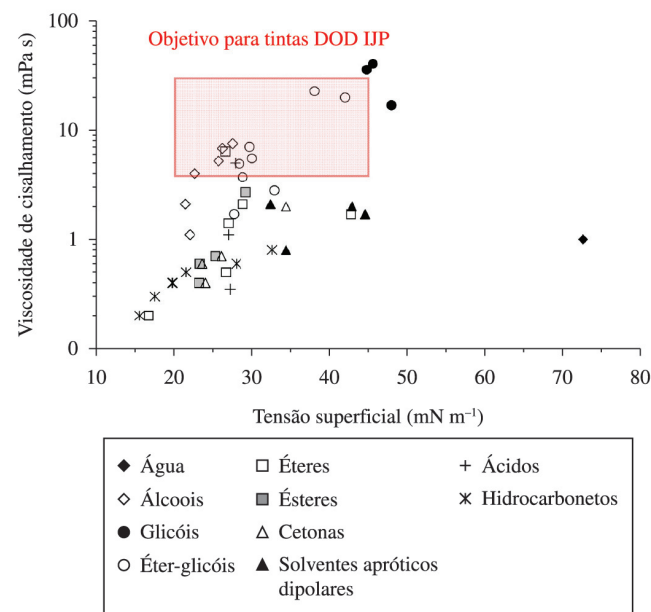


Figura 2. Propriedades físicas a 25 °C para potenciais solventes/precursores e a meta para tintas DOD IJP para decoração de placas cerâmicas (Tabela 1).

Tabela 2. Características tecnológicas de protótipos de cabeçotes consideradas no cálculo dos números adimensionais da mecânica de fluidos.

Características	Unidade	Tipo D	Tipo X
Velocidade da gota	m/s	8	6
Diâmetro do bico	µm	50	50
Frequência de operação	kHz	65	6
Volume da gota	pL	12	6

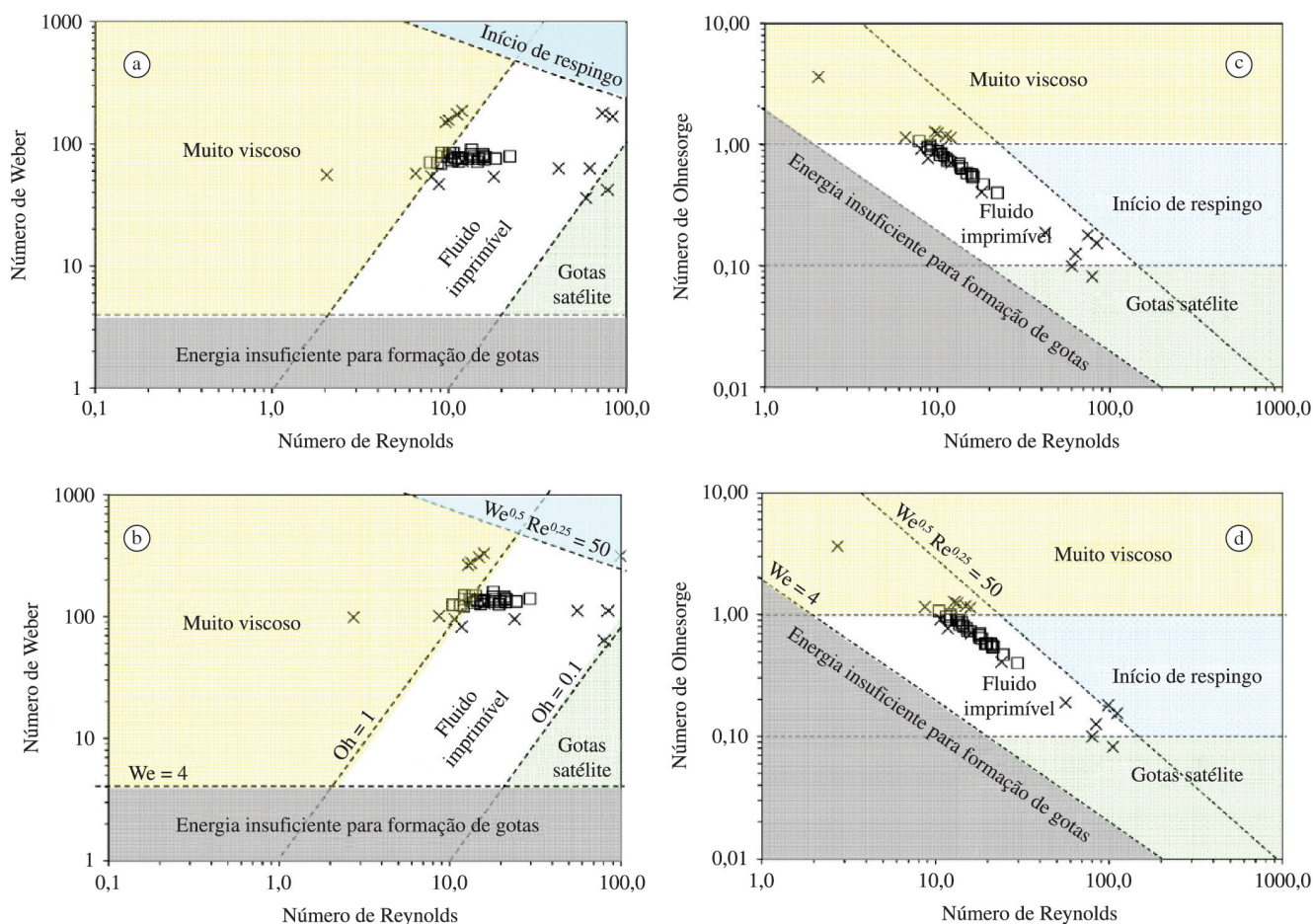


Figura 3. Propriedades físicas de tintas DOD IJP para placas cerâmicas em comparação à jateabilidade prevista no diagrama Re-We (modificado por Derby²⁵) para cabeçotes tipo X (a) e D (b) e no diagrama Re-Oh (modificado por McKinley e Renardy²⁶) para cabeçotes tipo X (c) e D (d). Quadrados: tintas industriais atuais (2011-2013); cruzes: tintas anteriores (2003-2008).

As tintas industriais atuais usadas para decorar placas cerâmicas estão no campo dos fluidos imprimíveis de ambos os modelos, indiferentemente do tipo de cabeçote, embora próximos do limite $Oh=1$. Isto significa que as tintas cerâmicas devem ser mais viscosas, ao ponto de, em alguns casos, saírem do campo recomendado. Entretanto, os dados de viscosidade e tensão superficial das tintas plotadas na Figura 3 foram obtidos a 25 °C, enquanto as temperaturas das linhas de decoração de um fabricante de placas são sempre significativamente maiores, e com frequência no intervalo de 40-50 °C. Este aumento na temperatura afeta muito mais a viscosidade da tinta que sua tensão superficial ou densidade, então o número de Reynolds será maior e o número de Ohnesorge será menor que na Figura 3. Assim, as tintas cerâmicas irão se deslocar para o centro do campo de “fluidos imprimíveis” de ambos os diagramas, uma vez em operação.

Os pontos que representam as “primeiras” tintas, ou seja, aquelas desenvolvidas no período entre 2003 a 2008, algumas vezes estão fora do campo alvo para ambos os tipos de cabeçotes (Figura 3).

3.2. Espalhamento da gota sobre o substrato

O comportamento durante o espalhamento da gota sobre o substrato pode ser mostrado pelo diagrama Oh-We (Figura 4), modificado por Derby²⁵. Novamente o número Ohnesorge é usado para definir o campo onde ocorre um equilíbrio adequado entre as forças viscosas e a tensão superficial ($0,1 < Oh < 1$), enquanto o número de Weber é usado para mostrar as regiões onde o espalhamento

é orientado por capilaridade ou por impacto, de acordo com Schiaffino e Sonin²⁷, sendo $We=50^{8/5}Oh^{2/5}$ o limite para ocorrer (respingo) salpicamento de tinta. As tintas DOD IJP estão sempre na região do fenômeno orientado por impacto, que pode variar do espalhamento desejado da gota ao salpicamento da gota (Figura 4). As tintas industriais atuais ajustam-se bem ao alvo, embora possam ser observadas algumas diferenças entre os dois tipos de cabeçotes. Como no caso da jateabilidade, em alguns casos as primeiras tintas não satisfazem as prescrições do modelo.

As temperaturas elevadas da linha de decoração resultam em menores números de Ohnesorge, com pequenas alterações dos números de Weber. Não se espera que esta tendência afete significativamente o comportamento da gota durante o espalhamento, pois os pontos para as tintas atuais movem-se para a esquerda, permanecendo assim no campo de espalhamento da gota para ambos os cabeçotes (Figura 4).

3.3. Estabilidade da tinta com o tempo

As tintas DOD IJP podem ter uma estabilidade com o tempo limitada, em alguns casos poucas semanas. Desta forma, a estabilidade torna-se um problema maior para os fabricantes de tintas. De modo geral, a estabilidade da tinta é mais afetada pela sedimentação da partícula e/ou fenômenos de aglomeração²⁸. A velocidade de sedimentação (v_s) depende da densidade (ρ_p) e do diâmetro de partícula (d) do pigmento, bem como da densidade (ρ_c) e viscosidade (η_c) do portador, de acordo com a lei de Stokes:

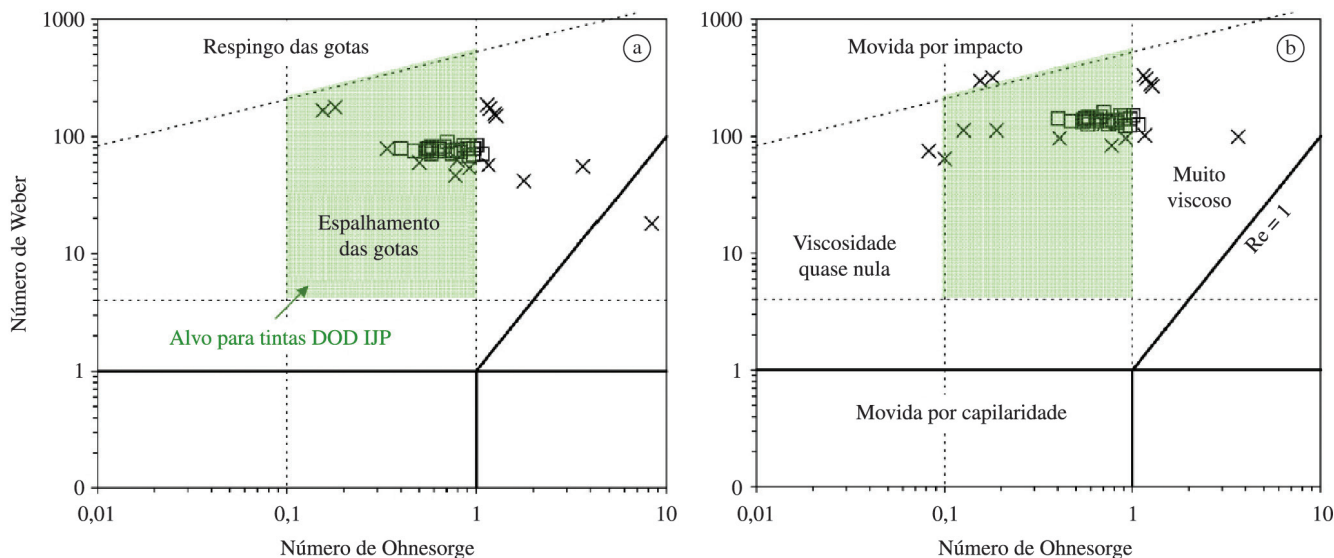


Figura 4. Propriedades físicas de tintas DOD IJP para placas cerâmicas em comparação ao comportamento durante impacto e espalhamento previsto no diagrama Oh-We (modificado por Derby²⁵) para cabeçotes tipo X (a) e D (b). Quadrados: tintas industriais atuais (2011-2013); cruzes: tintas anteriores (2003-2008).

$$v_s = \left(\rho_p - \rho_c \right) \frac{gd^2}{18\eta_c} \quad (4)$$

Onde g é a aceleração gravitacional. Pode-se observar por simulação das tintas atuais e nano tintas (Figura 5) que a taxa de sedimentação das partículas no intervalo de 0,2-0,3 μm é muito menor (cerca de 1/6) que aquela de partículas com tamanhos de 0,5-0,6 μm . Além disto, espera-se que a sedimentação seja contrariada pelo início do movimento Browniano para partículas menores que 0,5 μm . Estes argumentos reforçam a ênfase na micronização dos pigmentos utilizada pelos fabricantes de tintas.

Em princípio, como o tamanho de partícula da tinta (<0,5 μm) é muito menor que o diâmetro do bico (tipicamente 50 μm) não deveriam ocorrer problemas de entupimento do bico. Entretanto, as tintas atuais exibem concentração de sólidos de 5-13% em volume e pode ocorrer aglomeração se as forças atrativas entre as partículas em suspensão superarem as forças repulsivas^{29,30}. A aglomeração e sedimentação das partículas normalmente são combatidas melhorando-se a estabilidade das suspensões por diferentes estratégias que visam estabilização eletrostática, estabilização estérica ou ambas¹⁶. Uma descrição detalhada destas estratégias está além do escopo deste trabalho.

3.4. Poder de coloração

De modo geral, as tintas DOD IJP só podem reproduzir um limitado espaço de cor⁷. Este é o resultado da rápida cinética das reações entre pigmento e vidro durante a queima, originadas do pequeno tamanho e da grande área de superfície específica dos pigmentos micronizados. A chance de se abrir a paleta cromática para melhorar a saturação de cor já foi percebida, aumentando-se o teor de sólidos até 30-40% em massa (tintas pigmentadas) e 10-15% de resíduos para os sais solúveis. Deste modo, os fabricantes de tintas seguem duas abordagens para aumentar o desempenho da cor:

- Busca por novas formulações de pigmentos ajustadas para DOD IJP, incluindo misturas de corantes (pigmentos e matrizes) e revestimentos de proteção;
- Desenvolvimento de soluções tecnológicas para reduzir a extensão das reações entre pigmento e vidro durante a queima

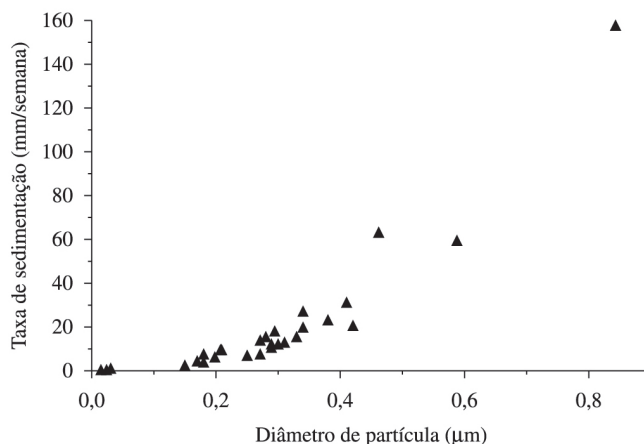


Figura 5. Taxa de sedimentação como função do diâmetro médio de partícula dos pigmentos, calculada para as tintas e nano tintas atuais.

pela utilização de iniciadores (“primers”), novas formulações de vidrados e aditivos.

De qualquer modo, o baixo poder de coloração das tintas digitais está associada a fenômenos ainda desconhecidos, especialmente as modificações que ocorrem nos pigmentos cerâmicos durante a micronização e a queima.

A ênfase no menor tamanho de partículas para se ter vantagem em termos de estabilidade da tinta com o tempo leva à prática industrial de “sobre moer” os pigmentos cerâmicos, obtendo-se diâmetros médios inferiores a 200-300 nm (Figura 5). Entretanto, esse procedimento leva à amorfização do pigmento e à perda do poder de pigmentação, geralmente entre 20% a 50% em massa (Figura 6), como mostrado recentemente³¹. Embora a presença intencional de alguma fase vítrea (frita adicionada para promover a adesão dos pigmentos às superfícies cerâmicas) não possa ser descartada, a quantidade de pigmentos nas tintas industriais atuais é de 70-80% para os espinélio ou cerca de 50% para o zircônio, ou mesmo menos para o rutilo (complementares à fase amorfa na Figura 6).

As reações que ocorrem à alta temperatura durante a queima podem levar a: a) quebra ou fusão do pigmento; b) transformação de

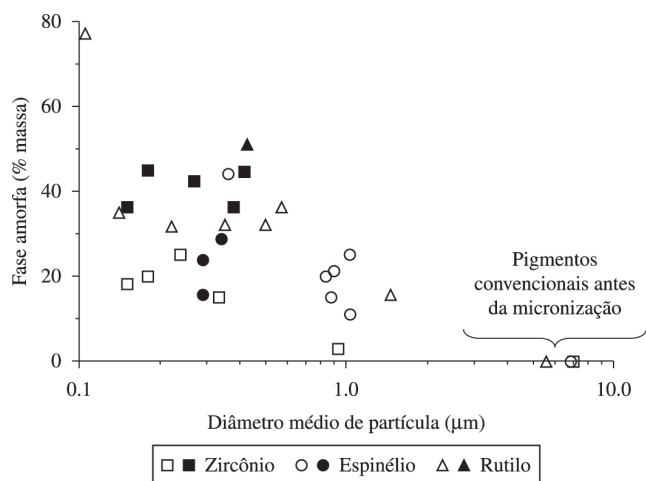


Figura 6. Quantidade de fase amorfa formada à custa do pigmento durante a micronização como função do tamanho de partícula em tintas DOD IJP para decoração de placas cerâmicas. Triângulos sólidos: tintas industriais; triângulos vasados: tentativas laboratoriais.

fase da estrutura cristalina do pigmento para outro composto estável no vidrado; c) alteração na química cristalina do pigmento, que retém sua estrutura³². Todas as reações são prejudiciais para a qualidade das DOD IJP, pois alteram consideravelmente a cor final.

4. Conclusões

O desenvolvimento marcante da tecnologia das tintas permitiu a ampla difusão da DOD IJP para decorar placas cerâmicas. Entretanto, a rapidez das mudanças neste campo deixou várias questões abertas que necessitam de resposta para se obter uma melhor compreensão dos comportamentos tecnológicos observados na prática industrial. Este conhecimento é essencial para projetar novos materiais e estabelecer soluções técnicas para inovações adicionais na decoração digital de substratos cerâmicos.

O ponto chave é o ajuste de modelos que possam prever a jateabilidade da tinta e seu comportamento durante o impacto, espalhamento e penetração na placa verde com base nas propriedades físico-químicas. Neste sentido, as características específicas das tintas cerâmicas devem ser corretamente determinadas e consideradas.

Outras investigações são necessárias para compreender melhor o que ocorre durante a micronização do pigmento, estocagem da tinta em longo prazo e queima das placas cerâmicas. De fato, a extensão de fenômenos como amorfização e dano da estrutura cristalina do pigmento, aglomeração das partículas com o tempo ou reações entre pigmento e vidrado são desconhecidas para as tintas DOD IJP. Este conhecimento é fundamental para se estabelecer as soluções apropriadas e posterior desenvolvimento da tecnologia de tinta para a decoração digital de placas cerâmicas.

Referências

- ASSOCIAZIONE COSTRUTTORI ITALIANI MACCHINE ATTREZZATURE PER CERAMICA. **Digital decoration of ceramic tiles: how to optimize the ceramic production**. Italy: ACIMAC, 2011. 85 p. (Handbooks).
- ASSOCIAZIONE COSTRUTTORI ITALIANI MACCHINE ATTREZZATURE PER CERAMICA. **Present and digital future: the evolution continues**. Italy: ACIMAC, 2012. 41 p. (Handbooks).

- MAGDASSI, S. (Ed.). **The chemistry of inkjet inks**. Singapore: World Scientific Publishing, 2010. 339 p.
- CUMMINS, G.; DESMULLIEZ, P. Y. Inkjet printing of conductive materials: a review. **Circuit World**, v. 38, n. 4, p. 193-213, 2012. <http://dx.doi.org/10.1108/03056121211280413>
- GARDINI, D. Nano-sized ceramic inks for drop-on-demand ink-jet printing in quadrichromy. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 1979-1988, 2008. PMID:18572602. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2008.048>
- HUTCHINGS, I. Ink-jet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunities. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY, 12., 2010, Castellón, Spain. **Proceedings...**
- DONDI, M. et al. Ceramic pigments for digital decoration inks: an overview. **Ceramic Forum International**, v. 89, n. 8-9, p. E59-E64, 2012.
- ATKINSON, A. Continuous ink-jet printing using sol-gel "ceramic" inks. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, n. 1-3, p. 1093-1097, 1997. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02436989>
- CALVERT, P. Inkjet printing for materials and devices. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3299-3305, 2001. <http://dx.doi.org/10.1021/cm0101632>
- TAY, B. Y.; EDIRISINGHE, M. J. Time-dependent geometrical changes in a ceramic ink droplet. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 458, n. 2025, p. 2039-2051, 2002. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2001.0954>
- GARCIA SAINZ, J. **Individual inks and an ink set for use in the color ink jet printing of glazed ceramic tiles and surfaces**. US Patent 6.402.823 B1, 2002.
- LORIA, A. M.; TAI, L. **High temperature jet printing ink**. US Patent 5.443.628, 1995.
- KOBALNOV, A. S.; JOHNSON, L. E.; WENZEL, D. E. **Methods for digitally printing on ceramics**. EP Patent 1270241 A2, 2003.
- 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**. EP Patent 2231794 B1, 2011.
- GARGORI, C. In situ synthesis of orange rutile ceramic pigments by non-conventional methods. **Ceramics International**, v. 36, n. 1, p. 23-31, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.06.013>
- VERUCCHI, D.; CAVEDONI, M. Pigmented ceramic inks. **Ceramic World Review**, v. 91, p. 66-69, 2011.
- CAVALCANTE, P. M. T. et al. Colour performance of ceramic nanopigments. **Dyes and Pigments**, v. 80, n. 2, p. 226-232, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.07.004>
- BALDI, G.; BITOSI, M.; BARZANTI, A. **Ceramic colorants in the form of nanometric suspensions**. Patent WO 03/076521 A1, 2003.
- KOSMALA, A. Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 3, p. 1075-1080, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.064>
- BLOSI, M. Au-Ag core-shell nanoparticles as red pigment in ceramic inks. **Dyes and Pigments**, v. 94, n. 2, p. 355-362, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.01.006>
- VAN DAM, D. B.; LE CLERC, C. Experimental study of the impact of an ink-jet printed droplet on a solid substrate. **Physics of Fluids**, v. 16, p. 3403-3414, 2004. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1773551>
- WANG, J.; EVAN, J. R. G. Drying behaviour of droplets of mixed powder suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 15, p. 3123-3131, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.08.018>
- STOW, C. D.; HADFIELD, M. G. An experimental investigation of fluid-flow resulting from the impact of a water drop with an unyielding dry surface. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 373, n. 1755, p. 419-441, 1981. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1981.0002>
- DUINEVELD, P. C. The stability of ink-jet printed lines of liquid with zero receding contact angle on a homogeneous substrate. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 477, p. 75-200, 2003. <http://dx.doi.org/10.1017/>

25. DERBY, B. Inkjet printing of functional and structural materials: Fluid property requirements, feature stability, and resolution. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, p. 395-414, 2010. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104502>
26. MCKINLEY, G. H.; RENARDY, M. Wolfgang von Ohnesorge. **Physics of Fluids**, v. 23, 2011.
27. SCHIAFFINO, S.; SONIN, A. A. Molten droplet deposition and solidification at low Weber numbers. **Physics of Fluids**, v. 9, p. 3172-3187, 1997. <http://dx.doi.org/10.1063/1.869434>
28. BAEZ, E. Stability study of nanopigment dispersions. **Advanced Powder Technology**, v. 20, n. 3, p. 267-272, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2009.02.005>
29. TAY, B. Y.; EDIRISINGHE, M. J. Dispersion and stability of silver inks. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 21, 2002, p. 4653-4661. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020616919954>
30. LEE, A. et al. Optimization of experimental parameters to suppress nozzle clogging in inkjet printing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 40, p. 13195-13204, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/ie301403g>
31. ZANELLI, C. A travel into ceramic pigments micronizing. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY, 14., 2014, Castellón, Spain. **Proceedings...**
32. DONDI, M. et al. Ni-free, black ceramic pigments: a reappraisal of crystal structure, optical properties and technological behaviour of Co-Cr-Fe-Mn spinels. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9533-9547, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.072>