

PIGMENTOS CERÁMICOS PARA LAS TINTAS DE DECORACIÓN DIGITAL: UNA VISIÓN DE CONJUNTO

M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli

ISTEC-CNR, Institute of Science and Technology for Ceramics, Faenza (Italia)

RESUMEN

El campo de los colorantes cerámicos es uno de los más conservadores en la fabricación de baldosas. La reducción de los costes y el impacto sobre la salud y el ambiente han sido las fuerzas motrices para la innovación en la fabricación de los pigmentos, donde los principales objetivos tecnológicos han sido las vías de síntesis rápidas y la minimización de los componentes y aditivos peligrosos. Se presenta una visión de conjunto de la llegada de la decoración digital con su desplazamiento del paradigma desde el colorante a la tinta. Se repasan los requisitos para la impresión por chorro de tinta: las propiedades reológicas, tensión superficial, potencial zeta, sedimentación, tamaño y forma de la gota, cinética de la penetración, tamaños de partícula, control de las propiedades eléctricas y magnéticas, estabilidad en los medios orgánicos, mejora del poder colorante. Debido a que los pigmentos y los colorantes convencionales demostraron ser inadecuados para la decoración digital, los fabricantes de los colorantes se vieron obligados a mejorar el proceso (fase de micronización para los pigmentos) e implicarse en el diseño de la tinta (mejorando el rendimiento tintóreo de los colorantes). De esta manera, se han desarrollado diferentes clases de colorantes para la tinta digital: complejos organometálicos, pigmentos micronizados, metales coloidales, nanopigmentos y precursores de sol reactivos para la síntesis *in situ*. Los principales retos para los fabricantes de tintas son todavía la estabilidad en el tiempo (a veces limitada a algunas semanas) y la gama cromática (mucho más estrecha que la de los colorantes cerámicos convencionales). De hecho, la típica cuatricromía o hexacromía son todavía difíciles de conseguir con los colorantes cerámicos, y los fabricantes de baldosas eligen a menudo conjuntos cromáticos poco convencionales basados en tonos marrones. Esta circunstancia está revitalizando el interés industrial por las vías alternativas para la síntesis de los pigmentos (*chimie douce* o planteamiento *bottom-up* (ascendente)) y las soluciones tecnológicas para mejorar el comportamiento cromático (capa de pigmento, estructuras *core-shell* (núcleo con capa protectora), uso de imprimaciones y tampones). Las propiedades fisicoquímicas de las tintas, que afectan la estabilidad en el tiempo, se están convirtiendo en factores críticos con el aumento de la difusión de la decoración digital. Desde este punto de vista, las tecnologías capaces de controlar las suspensiones coloidales y de diseñar compuestos híbridos orgánico-inorgánicos están ganando rápidamente en interés y potencial de aplicación.

1. INTRODUCCIÓN

El campo de los colorantes cerámicos es probablemente el más conservador en la fabricación de baldosas: casi todos los pigmentos y colorantes se conocen desde hace décadas (tabla I). Los pigmentos son cristales coloreados dispersos en los esmaltes o soportes; deben resistir el ataque químico y físico por parte de la fase líquida que se genera durante la cocción. Los colorantes son sustancias que se disuelven en la fase líquida durante la cocción; imparten color al difundir los elementos de transición en los esmaltes y los soportes [1-2].

Los colorantes cerámicos pasaron prácticamente sin modificaciones por las revoluciones tecnológicas, como el desarrollo de la cocción rápida [3] o la decoración de toda masa del gres porcelánico [4] a pesar de la variación drástica de sus ciclos de cocción (especialmente las temperaturas más elevadas) y la composición de las matrices cerámicas (esmaltes y soportes de gres porcelánico).

En la fabricación de los pigmentos, la innovación ha sido impulsada básicamente por la presión de reducir costes y el impacto sobre la salud y el medio ambiente. Los avances tecnológicos principales han tenido que ver con la introducción de las vías rápidas de síntesis, como p. ej. los hornos rotatorios y los hornos de rodillos [5], así como la molienda de chorro [6], para mantener los costes de fabricación competitivos. Con vistas a cumplir los requisitos cada vez más estrictos con relación al impacto ambiental, el número y la proporción de los componentes y aditivos peligrosos se han reducido al mínimo [7-8].

Esta tendencia general de la producción de los colorantes cerámicos a gran escala ha sido sacudida por la llegada de la decoración digital. Su rápida difusión en la fabricación de baldosas está generando nuevos requisitos para el comportamiento de los colorantes, que están cambiando sus criterios de diseño [9]. El presente estudio pretende ofrecer una visión de conjunto del impacto de la impresión por chorro de tinta en la situación actual y la perspectiva de los pigmentos y colorantes cerámicos.

Estructura	Color	Fórmula	Conocido desde (por lo menos)
Bindheimita	amarillo	$Pb_2Sb_2O_7$	Babilonia, siglo 6 A.C.
Olivino	azul	Co_2SiO_4	
Espinela	azul	$CoAl_2O_4$	
Espinela	negro	$(Co,Ni,Fe,Cr,Mn)_3O_4$	
Casiterita	rosa	$(Sn,Cr)O_2$	Enzyklopaedie der technischen Chemie, de Ullmann, 1929
Corindón	verde	$(Cr,Al)_2O_3$	
Uvarovita	verde	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	
Malayaita	burdeos	$Ca(Sn,Cr)SiO_5$	
Greenockita	naranja-rojo	$Cd(S,Se)$	Stuckert, Farbenzeit. 1934
Rutilo	naranja	$(Ti,Cr,Sb)O_2$	Harbert, Patente EE.UU. 1934
Rutilo	tabaco	$(Ti,Cr,W)O_2$	Harbert, Patente EE.UU. 1941
Circón	amarillo	$(Zr,Pr)SiO_4$	
Circón	turquesa	$(Zr,V)(Si,V)O_4$	Seabright, Patente EE.UU. 1947
Circón	rojo	$Fe_2O_3-ZrSiO_4$	
Baddeleyita	amarillo	$(Zr,V)O_2$	Viehweger, Sprechsaal 1956
Cerianita	rojo	$(Ce,Pr)O_2$	Olazcuaga, CR Ac Sci 1986
Perovskita	rojo	$Y(Al,Cr)O_3$	Baldi & Dolen, Patente 1995

Tabla I. Aplicación industrial temprano de los principales colorantes cerámicos.

Fenómeno	Propiedad de la tinta	Requisito de la tinta
Obturación de la boquilla	tamaño de partícula del pigmento	diámetro $<1 \mu m$
Sedimentación del pigmento	potencial zeta (estabilización electrostática)	(tintas a base de agua)
Goteo de la tinta		
Esparcimiento de tinta sobre la boquilla	tensión superficial	$20-45 mN \times m^{-1}$
Esparcimiento de tinta sobre la baldosa		
Tamaño y forma de la gota de tinta		
Penetración de la tinta en la baldosa	viscosidad	$4-40 mPa \times s$
Direccionabilidad de la tinta	densidad	$1.1-1.5 g \times cm^{-3}$
Corrosión de las boquillas	pH	$5 < pH < 10$
Disolución del pigmento	insolubilidad en medios orgánicos	muy bajo
Conducción de la electricidad	conductividad eléctrica	[1] $>1000 \mu S \times cm^{-1}$ [2] $<100 \mu S \times cm^{-1}$

[1] tintas a base de agua, [2] tintas a base de disolventes orgánicos.

Tabla II. Fenómenos que se pueden producir durante la impresión por chorro de tinta, propiedades químicas y físicas asociadas a la tinta y requisitos de la tinta para la decoración digital.

2. DESDE EL COLORANTE A LA TINTA

La difusión cada vez mayor de la impresión por chorro de tinta en la fabricación de baldosas cerámicas implica un cambio de paradigma para los fabricantes de colorantes: el énfasis debe desplazarse desde el pigmento (o colorante) hacia la tinta, como consecuencia de las limitaciones de la producción digital [9]. De hecho, las impresoras digitales imponen unos requisitos muy estrictos para las tintas, que pueden ser apenas controladas y ajustadas en la línea de decoración, tal y como sucede con las tecnologías convencionales, como la serigrafía o la impresión por rodillo de silicio. Por lo tanto, los fabricantes de colorante deben involucrarse en el diseño y la preparación de la tinta: el producto acabado ya no es simplemente un pigmento o un colorante a incorporar en la formulación de la tinta por el cliente, sino una "tinta tecnológica" que incluye el colorante, un disolvente y normalmente muchos aditivos utilizados para mantener las propiedades químicas y físicas dentro de la "ventana" de los valores aceptables por las impresoras de chorro de tinta [10-12].

Las tintas de impresión digital deben satisfacer:

- tanto los requisitos más estrictos para los parámetros ya controlados en la decoración convencional (p. ej. la viscosidad, densidad, sedimentación)
- como las necesidades específicas de las impresoras de chorro de tinta, como la tensión superficial, el tamaño y la forma de la gota, la cinética de la penetración y las propiedades eléctricas y magnéticas.

Cada variable está asociada de alguna manera a los fenómenos que se producen o pueden presentarse durante la impresión por chorro de tinta (véase la tabla II).

Estas propiedades se pueden cambiar por medio de aditivos o mediante la modificación de las condiciones de impresión (p. ej. la temperatura de la tinta). En concreto, la viscosidad y la tensión superficial deben ser cuidadosamente controladas porque afectan en gran medida a la dinámica de los fluidos de los chorros de tinta. Las tintas demasiado viscosas retrasan el flujo en los canales de los cabezales de impresión, la expulsión de la gotita y la recarga de las cámaras de disparo, mientras que la alta tensión superficial dificulta la formación de la gota y puede provocar la generación de gotas satélites en vez de gotitas del tamaño apropiado. Por otra parte, las tintas con una tensión superficial demasiado baja podrían dar lugar a fenómenos de mojado en las superficies alrededor de las boquillas, con efectos de goteo por gravedad desde los orificios, y no asegurar la suficiente estabilidad de las gotitas durante su vuelo hacia el sustrato. Un parámetro adimensional útil que resume los efectos de las fuerzas viscosas y superficiales en las gotitas es el valor del parámetro Z , definido como la relación entre el número de Reynolds y la raíz cuadrada del número de Weber [13]:

$$Z = \frac{Re}{We^{1/2}} = \frac{\sqrt{\gamma \rho a}}{\eta} \quad (1)$$

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

donde γ , η y ρ son la tensión superficial, la viscosidad y la densidad de la tinta, respectivamente; v es una velocidad característica del fluido y a es una dimensión característica (p. ej. el diámetro de la boquilla). Se constató que la impresión por chorro de tinta era eficaz cuando el parámetro Z presentaba valores entre 1 y 10 [14].

En función de la naturaleza del vehículo (agua o disolvente orgánico), los parámetros físicos principales de las tintas pueden ser muy diferentes. Normalmente, las tintas a base de agua presentan viscosidades más bajas, una tensión superficial más alta y una conductividad eléctrica más elevada que los sistemas correspondientes a base de disolvente. Las cargas de sólidos dependen en gran medida del tamaño de las partículas de pigmento dispersas, siendo más bajas para las nanotintas que para las micronizadas, de sus interacciones con el vehículo y del rendimiento cromático de los pigmentos. Sin embargo, se debe tener en cuenta que al incrementar la carga de sólidos, aumenta la viscosidad y disminuye la tensión superficial; de modo que, para satisfacer los requisitos mencionados anteriormente con relación a la dinámica de los fluidos, su valor no puede ser demasiado alto. Una estabilización coloidal apropiada de las partículas del pigmento permite incrementar la carga de sólidos sin comprometer el comportamiento de las impresoras de chorro de tinta.

Por consiguiente, la tinta para la impresión digital se ha convertido en un sistema complejo, cuyas propiedades se preparan para una impresora específica, que no pueden ajustarse en la línea de decoración, p. ej. mediante la dilución con un disolvente, el uso de aditivos o el mezclado con otra tinta.

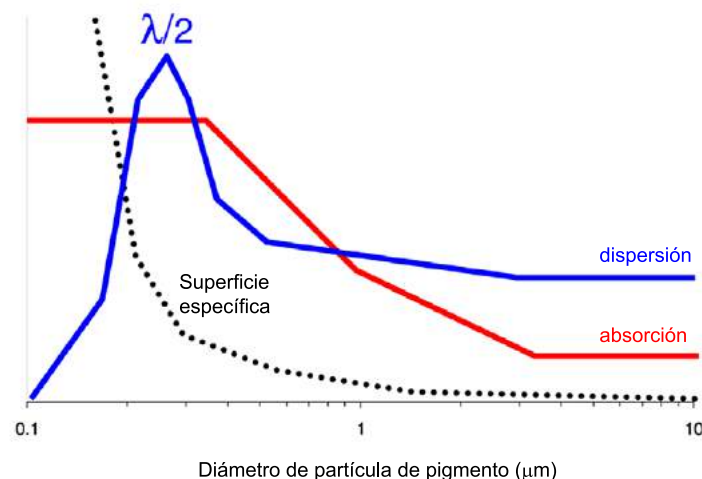


Figura 1. Propiedades ópticas (absorción y dispersión de la luz visible) en función del tamaño de partícula y de la superficie específica de los pigmentos.

3. COLORANTES PARA LAS TINTAS DIGITALES

Los pigmentos o colorantes convencionales se han demostrado pronto inadecuados para la decoración digital, debido a la obturación de las boquillas o la insuficiente estabilidad en el tiempo y el insuficiente poder colorante. Para poder superar estos inconvenientes, los fabricantes de colorantes han desarrollado varias estrategias para los pigmentos (p. ej. mejora del proceso de fabricación por medio de una fase costosa de micronización) y los colorantes (aumento de la concentración e introducción de las imprimaciones). Estas operaciones han dado lugar a preguntas como: ¿Cómo se modifican las propiedades ópticas y el comportamiento colorante de los pigmentos submicrónicos? O: ¿Cómo gestionar sistemas complejos con el aseguramiento de la mejora del poder colorante?

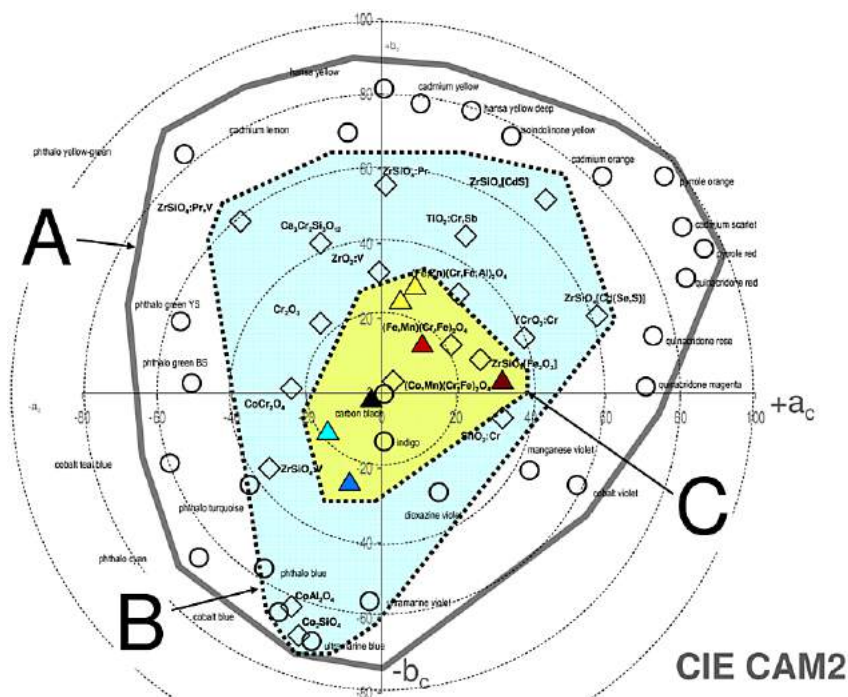


Figura 2. Conjunto completo de colores (gama cromática) que se pueden obtener con los colorantes y pigmentos orgánicos (A), colorantes cerámicos convencionales (B), colorantes para la impresión digital (C).

Las propiedades ópticas cambian en función del tamaño de partícula de los pigmentos (fig. 1). La absorción de la luz aumenta cuando la dimensión del pigmento disminuye hasta un valor crítico, ya que en las partículas muy pequeñas la absorción es prácticamente constante con el tamaño. La dispersión de la luz aumenta a medida que las partículas se hacen más pequeñas, hasta un máximo que corresponde aproximadamente a la media longitud de onda: puesto que la región visible se encuentra entre 400 y 780 nm, la mejor dispersión se produce en el intervalo de 200-400 nm.

Sin embargo, el comportamiento cromático no se puede determinar en los pigmentos tal y como salen de la sintetización (o de la micronización), sino después del proceso de cocción, durante el cual el colorante participa en una serie de reac-

ciones químicas y físicas, incluyendo la disolución en la fase líquida (del esmalte o del soporte), la transformación de fase (en otro compuesto cristalino) y la modificación de la química cristalina (debido a la difusión de elementos procedentes del esmalte). Todos estos fenómenos dependen en gran medida de la superficie específica de los pigmentos, que aumenta rápidamente cuando el tamaño de partícula se hace submicrométrico (fig. 1). Por lo tanto, al observar el comportamiento cromático (fig. 2), no es de sorprender que el conjunto de colores (o *gama cromática*) que se puede obtener con los colorantes para la impresión digital es mucho más estrecha que la gama cromática obtenida por los colorantes cerámicos convencionales (la cual, a su vez, resulta limitada cuando se compara con la gama cromática generada por los pigmentos y colorantes orgánicos).

A lo largo del camino desde la decoración convencional hasta la digital, varios colorantes han demostrado ser inadecuados, en función de diferentes factores, especialmente el efecto del tamaño de partícula en el mecanismo de coloración y la interacción con los esmaltes y los soportes.

Una reducción del tamaño de partícula tiene un efecto diferente sobre los mecanismos de coloración en función del tipo de colorante:

- Los pigmentos ocluidos, p. ej. el $\text{ZrSiO}_4[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ de color rosa y el $\text{ZrSiO}_4[\text{Cd}(\text{S},\text{Se})]$ de color rojo no pueden ser molturados, ya que su estructura de *core-shell* se destruiría, con lo cual el pigmento a someter a calor entraría en contacto con la fase líquida de los esmaltes y soportes.
- Los pigmentos idiocromáticos, es decir, aquellos donde los cromóforos son los componentes principales – como en la espinela azul CoAl_2O_4 , la uvarovita verde $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ o las espinelas negras – pueden ser micronizados ya que mantienen una alta concentración de los centros de color por volumen de unidad, los cuales pueden ser estimados por la frecuencia de los iones cromóforos y el volumen de la célula de unidad del pigmento. Si consideramos el volumen mínimo requerido para alojar un centro de Co^{2+}O_4 en CoAl_2O_4 igual a 1, esto se convierte en ~ 2.5 en el caso de un centro de Cr^{3+}O_6 en los pigmentos de uvarovita, los cuales son por tanto son menos eficaces una vez reducidos a un tamaño submicrométrico.
- Los pigmentos alocromáticos – donde los iones del dopante aportan el color en una estructura por lo demás incolora, como el circón amarillo $\text{ZrSiO}_4:\text{Pr}$, el circón turquesa $\text{ZrSiO}_4:\text{V}$ o la malayaita burdeos $\text{CaSnSiO}_5:\text{Cr}$ – no pueden micronizarse sin una pérdida significativa de poder colorante, ya que su concentración de centros de color por volumen de unidad es mucho más baja que en los pigmentos idiocromáticos. Si el volumen mínimo para alojar un centro de Co^{2+}O_4 en CoAl_2O_4 es 1, en el caso de los pigmentos de circón esto se convierte en ~ 50 para los centros de Pr^{3+} o V^{4+} y ~ 80 para el centro de Cr^{4+}O_6 en el pigmento de malayaita.

Otro aspecto importante en la decoración digital, que afecta especialmente las tintas a base de colorantes, es la necesidad de colores mucho más intensos

que en la aplicación convencional de las sales solubles. Para poder asegurar la direccionabilidad de la tinta, en función de la saturación cromática, se aplican simultáneamente dos tácticas: aumento de la concentración de los iones del metal de transición en la solución del colorante, por una parte, y un control más estricto de la composición del sustrato de la superficie, mediante la aplicación de unas imprimaciones, por otra. Mientras que la primera persigue un número mayor de centros de color por volumen de unidad, la segunda busca el control tanto del esparcimiento de la gota de tinta en el sustrato como del ambiente químico local alrededor de los iones de metal [15-16].

De hecho, los colorantes para la impresión digital son menos eficientes que los colorantes cerámicos convencionales debido al aumento de las interacciones de la fase líquida con el pigmento. Por consiguiente, la cuatricromía o la hexacromía típicas son todavía una tarea difícil de alcanzar con los colorantes cerámicos; por esta razón, los fabricantes de baldosas a menudo eligen conjuntos de color poco convencionales basados en tonos marrones. Los colores típicos (y los colorante utilizados) en el mercado son actualmente los siguientes: Cyan (CoAl_2O_4); Azul (Co_2SiO_4); Magenta (Au); Marrón (espinelas de Zn-Fe-Cr-Al); Rosa ($\text{CaSnSiO}_5\text{:Cr}$); Amarillo ($\text{TiO}_2\text{:CrSb}$, $\text{ZrSiO}_4\text{:Pr}$); Negro (espinelas de Co-Cr-Fe-Mn); Verde ($\text{Co-Cr}_2\text{O}_4$).

Existen cinco rutas para obtener los colorantes para la impresión digital:

- Las sales solubles son soluciones de complejos metalo-orgánicos, que se comportan como colorantes al difundir elementos de transición hacia el interior de la fase vítrea [10-11, 17].
- Los pigmentos micronizados son pigmentos cerámicos convencionales molturados hasta reducirse a tamaño submicrométrico (diámetro medio entre 0.6 y 0.2 μm , es decir entre 200 y 600 nm) [18].
- Los metales coloidales son suspensiones de cristales de grano muy fino de metales nobles (típicamente de tamaño inferior a 50 nm) que imparten color por resonancia plasmónica superficial [12,19].
- Los nanopigmentos son compuestos cristalinos, que imparten color de forma análoga a los pigmentos convencionales, pero se sintetizan directamente a escala nanométrica (normalmente 10–50 nm) [12, 19].
- Los precursores para la síntesis in situ de nanopigmentos o metales coloidales son soluciones de complejos metalo-orgánicos, análogas a las sales solubles, que forman cristales coloreados directamente en la matriz cerámica durante la cocción [20-21].

4. RUTAS ALTERNATIVAS PARA LOS PIGMENTOS DIGITALES

La gama cromática limitada alcanzable con las tintas digitales está revitalizando el interés industrial hacia las rutas alternativas para la síntesis de los pigmentos (*chimie douce* o planteamiento *bottom-up*) y soluciones tecnológicas para mejorar las prestaciones cromáticas (recubrimientos protectores, estructuras *core-shell*, uso de imprimaciones y de tampones, etc.). Por otra parte, puesto que la tecnología de la impresión por chorro de tinta requiere unas propiedades fisicoquímicas muy estrictas de las tintas, la búsqueda de las nuevas síntesis, permitiendo el control eficaz de la estabilidad coloidal, el tamaño de las partículas y la composición de la fase, está ganando rápidamente en interés y potencial de aplicación.

En realidad, los métodos *bottom-up*, empezando desde los compuestos a nivel molecular, permiten un buen control de las fases principales de síntesis, como la nucleación y el crecimiento, permitiendo de este modo la obtención de estructuras tecnológicas. Por consiguiente, el tamaño de partícula, la forma y la composición pueden ajustarse adecuadamente para poder satisfacer los requisitos de la tinta. Este planteamiento, con la nucleación de la partícula directamente en el disolvente, resulta especialmente útil para poder obtener partículas nanométricas en forma de suspensiones (sin necesidad de separación de las partículas con posterior redispersión), evitando todas las desventajas de la molturación. Desde este punto de vista, el hecho de trabajar constantemente con las suspensiones representa un objetivo esencial del proceso para el desarrollo de la producción a gran escala. Por otra parte, esta ruta es muy apropiada para aumentar la estabilidad coloidal y para promover el diseño de compuestos híbridos orgánico-inorgánicos con la incorporación de dispersantes orgánicos o de agentes quelantes. Se trata aquí de una cuestión clave, ya que la estabilidad en el tiempo se está convirtiendo en un aspecto crítico con el aumento de la difusión de la decoración digital.

En varios casos, las nanopartículas preparadas por las rutas *bottom-up* requieren una reacción adicional durante la cocción para conseguir el color deseado, solapando de este modo el planteamiento de la formación in situ. Algunas síntesis proporcionan partículas ya formadas, pero únicamente mediante la cocción de la fase prevista o el dopado deseado.

Hoy en día, el reto principal no es solo el desarrollo de las tintas con propiedades apropiadas, sino también la obtención de métodos fácilmente transferibles y filoambientales. Por este motivo, la mayoría de los investigadores y de las industrias se centran actualmente en los procesos verdes, y los planteamientos de síntesis y *chimie douce* versátiles. Las rutas alternativas proporcionan muy a menudo los nanopigmentos en forma de suspensiones coloidales [22] o de capa de gel delgada [23]. Esta clase de materiales se ha desarrollado para superar los problemas típicos observados con las sales solubles o los pigmentos micronizados: las primeras padecen de una paleta de colores limitada, mientras que los segundos se ven afectados con frecuencia por la inestabilidad de la dispersión, con la posible obturación de la boquilla y sedimentación resultantes. De hecho, la micronización del pigmen-

to es un proceso de importante consumo energético, durante el cual resulta difícil controlar la distribución del tamaño de partícula en la medida requerida. Por otra parte, la molturación introduce contaminaciones y daña la estructura cristalina, incidiendo ambos efectos de forma negativa en la calidad cromática. Finalmente, las partículas molturadas tienden a presentar formas angulares; como consecuencia, su reología en la suspensión es compleja y pueden ser abrasivas [23].

Entre los llamados planteamientos *bottom-up*, la síntesis del poliol representa una ruta estratégica y versátil para producir las nanotintas, permitiendo la mejora de la estabilidad coloidal, la obtención de varios óxidos coloreados y un fácil aumento de escala del proceso [24]. Utilizando el método del poliol, se pueden preparar los metales y los óxidos en un intervalo de dimensiones amplio y controlado. El alto poder quelante del poliol utilizado como disolvente potencia la estabilidad de las tintas; su poder reductor es útil para la producción de los metales, mientras que su alto punto de ebullición permite la obtención de estructuras cristalinas. Muchos materiales pueden sintetizarse por el planteamiento del poliol (tabla III y fig. 3) y muchos de ellos pueden aprovecharse en la impresión por chorro de tinta cerámica [12]. Gracias a la alta estabilidad proporcionada por las suspensiones de poliol, el contenido en sólidos de las tintas puede alcanzar el 20% en peso, asegurando de este modo unas óptimas prestaciones cromáticas.

Aunque el poder quelante del poliol es fundamental con vistas a mejorar la estabilidad de las tintas, en las síntesis de poliol se incorporan a menudo aditivos orgánicos tanto para el aumento de la estabilidad en el tiempo como para ajustar la reología en función de las necesidades. De este modo, las partículas híbridas inorgánico-orgánicas de tipo *core-shell* pueden obtenerse fácilmente [25].

Material	Color de la tinta	Tamaño medio de partícula (nm)
CoFe_2O_4	Negro	22
CoAl_2O_4	Azul	35
$\text{Ti}(\text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$	Amarillo	20
Au	Magenta	15
Cu	Magenta	50

Tabla III. Algunos pigmentos sintetizados por el método del poliol apropiados para las tintas cerámicas.

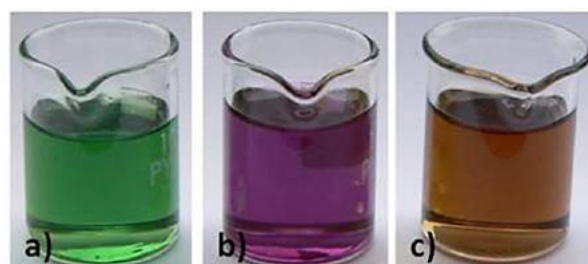
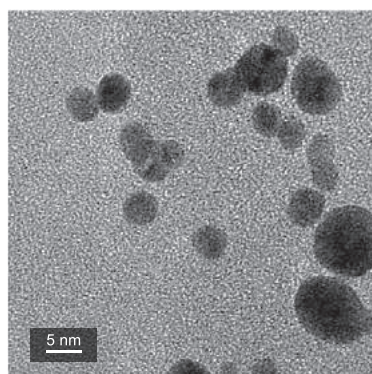


Figura 3. Tintas preparadas por síntesis del poliol: a) $\text{TiO}_2:\text{Sb},\text{Cr}$, b) CoAl_2O_4 , c) CoFe_2O_4 .

Una ruta diferente utilizada con frecuencia para la síntesis de las nanopartículas cerámicas es el método sol-gel [23]. La aplicación de los materiales preparados de este modo como tintas en la tecnología de la impresión por chorro de tinta es particularmente interesante para las formulaciones a base de agua, debido al impacto ambiental reducido y a la alta estabilidad de los soles con respecto a los métodos a base de alcohol. En este caso, las gotitas de sol formarán un gel sólido en el sustrato cuando se pierde algo del agua con la evaporación a medida que la gotita se seca. La fase de gel tiende a impedir la segregación de los diferentes componentes formadores de cerámica en la tinta (al igual que sucede probablemente cuando las soluciones de sales mezcladas se secan). Las tintas sol-gel contienen los componentes (precursores): por esta razón, las tintas de sol no presentan el color final en la fase de impresión. Estos precursores reaccionan entre sí durante la cocción y los pigmentos se forman in situ en esta fase.

Además de los óxidos, otra clase de materiales apropiada para la fabricación de tintas son los metales. Aunque se han utilizado las nanopartículas de metales nobles durante siglos para colorear el vidrio y los recubrimientos vítreos de lustre, actualmente representan una manera eficiente de aportar una coloración desde el amarillo hasta el rojo a los vidrios y esmaltes transparentes [26]. En estos materiales, el color se desarrolla a través del mecanismo de la resonancia plasmónica superficial (RPS) [27] típico de las nanopartículas, que ha sido explotado recientemente por la industria cerámica mediante las técnicas de decoración digitales [11-12, 19]. Las nanopartículas de metales nobles pueden ser sintetizadas a través de diferentes métodos químicos en húmedo, y puede resultar muy interesante centrarse en los métodos acuosos. Recientemente, se ha patentado una síntesis verde con relación a la producción de nanopartículas de metales nobles en medios acuosos, con reactivos de baja peligrosidad [28]. En este caso, la reducción de la sal de los precursores por la glucosa proporciona nanosuspensiones de metales con una alta concentración de sólidos y una excelente estabilidad en el tiempo. Asimismo, la alta flexibilidad del proceso permite la producción fácil de los *core-shell* inorgánicos o nanoestructuras de aleaciones, como p. ej. AuAg y AuCu, con la posibilidad de ajustar el tono cromático (figs. 4 y 5).



Au

Figura 4. Análisis por MET de nanopartículas de oro sintetizadas por un método verde a base de agua (a); tintas de oro aplicadas sobre una pieza de gres porcelánico esmaltado (b).

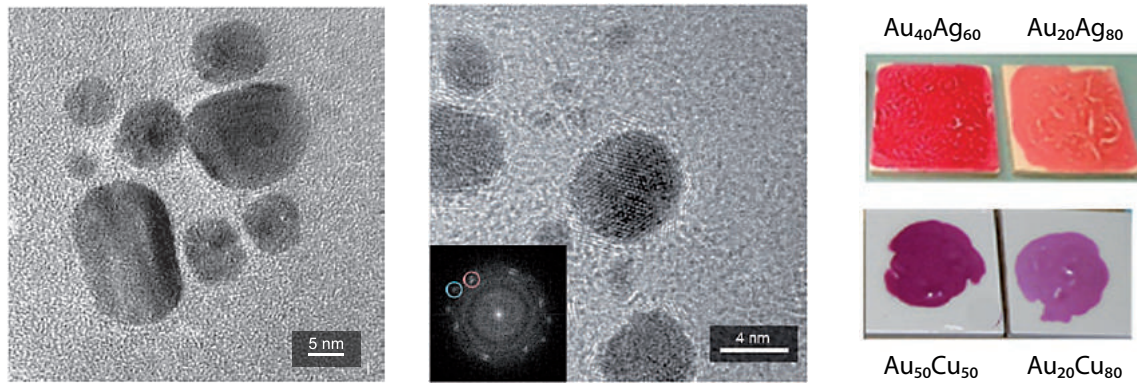


Figura 5. Análisis por MET de a) muestra de core-shell de $Au_{40}Ag_{60}$; b) muestra de aleación de $Au_{20}Cu_{80}$; c) tintas bimetálicas aplicadas sobre gres porcelánico esmaltado.

Otros métodos apropiados para la impresión por chorro de tinta implican el uso de imprimaciones aplicadas antes de los agentes cromóforos; en este caso, las imprimaciones son materiales de esmaltado fluidos seguidos por la inyección de las soluciones hidroalcohólicas de sales metálicas. El color se observa únicamente después de la cocción por la reacción de las sales y el esmalte a alta temperatura [29].

5. CONCLUSIONES

La innovación del proceso desde las técnicas convencionales hacia las digitales en la decoración de baldosas cerámica está impulsando nuevas oportunidades de conseguir también una innovación de producto. La presión procedente de las mayores expectativas por las prestaciones del colorante y los controles más estrictos con relación a las propiedades de los materiales y los mecanismos de síntesis están convirtiendo los pigmentos cerámicos y los colorantes para la impresión digital en productos tecnológicos. Esta circunstancia abre el camino para una mayor innovación centrada en las baldosas funcionalizadas con unas prestaciones superficiales mejoradas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Eppler RA. Colorants for ceramics. En: Kirk RE, Othmer DF, editores. Encyclopedia of chemical technology, Wiley, New York, 1998, 8, 877–892.
- [2] Italian Ceramic Society, Colour, Pigments and Colouring in Ceramics. SALA, Módena, 2003.
- [3] Dondi M., Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (northern Apennines, Italy). Geology, composition and technological properties. Appl. Clay Sci., 1999, 15, 337-366.

- [4] Ferrari, A.M., Leonelli C., Manfredini T., Miselli P., Monari G., Pellacani G.C., Colouring effects of synthetic inorganic cobalt-pigments in fast-fired porcelainised stoneware tiles, *Ind. Ceram.*, 1998, 18, 1, 7-11.
- [5] Janz H., Rodi F., Soppe A., Rademachers J., US Patent, 1987, 4629500.
- [6] Polke R., The relevance of particle measurement technology to process engineering. Part. Part. Syst. Charact., 1993, 10, 86-91.
- [7] Llusar M., Vicent J.B., Badenes J., Tena M.A., Monrós G., Environmental optimisation of blue vanadium zircon ceramic pigment. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 19, 2647-2657.
- [8] Muñoz R., Masó N., Julián B., Márquez F., Beltrán H., Escribano P., Cordoncillo E., Environmental study of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ green ceramic pigment synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24, 2087-2094.
- [9] Hutchings I., Ink-jet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunities. *Actas de QUALICER*, 2010, 1-16.
- [10] Loria A.M., Tai L., US Patent, 1995, 5443628.
- [11] Garcia Sainz J., Benet Garcia C., Fenollosa Romero J.L., Querol Villaba A.M., Secret, P.C., US Patent, 2002, 6402823 B1.
- [12] Gardini D., Dondi M., Costa A.L., Matteucci F., Blosi M., Galassi C., Baldi G., Cinotti E., Nano-sized ceramic inks for drop-on-demand ink-jet printing in quadrichromy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, 8, 1979-1988.
- [13] Fromm J.E., Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets. *IBM J. Res. Develop.*, 1984, 28, 322-333.
- [14] Derby B., Reis N., Seerden K.A.M., Grant P.S., Evans J.R.G., Freeform fabrication of ceramics by hot-melt ink-jet printing. *Mater. Res. Soc. Symp.*, 2000, 195-201, San Francisco, USA.
- [15] Savorani B., Tomasi C., Influence of mineralisers on the development of colours in porcelain stoneware. *Ceram. Inf.*, 1992, 312, 152-159.
- [16] .S.R. Krishna Prasad a, A. Venumadhav Reddy, P.K. Rajesh b, P. Ponnambalam, K. Prakasan, Studies on rheology of ceramic inks and spread of ink droplets for direct ceramic ink jet printing. *J. Mater. Process. Technol.*, 2006, 176, 222-229.
- [17] Vignali G., Guizzardi F., Canto E., Bernardi I., Giorgi M., EU Patent 2009, EP 2 231 794 B1.
- [18] Verucchi D., Cavedoni M., Pigmented ceramic inks. *World Ceram. Rev.*, 2011, 91.
- [19] Cavalcante P.M.T., Dondi M., Guarini G., Raimondo M., Baldi G., Colour performance of ceramic nano-pigments. *Dyes and Pigments*, 2009, 80, 226-232.
- [20] Hohemberger J.M., Nebot-Diaz I., Escribano P., Carda J.B., Development of a black pigment without cobalt "in situ", with a spinel structure. *Brit. Ceram. Proc.*, 1999, 60, 377-378.

- [21] Gargori C., Cerro S., Galindo R., Monrós G., In situ synthesis of orange rutile ceramic pigments by non-conventional methods. *Ceram. Int.*, 2010, 36, 23-31.
- [22] Blosi M., Albonetti S., Gatti F., Dondi M., Migliori A., Ortolani L., Morandi V., Baldi G., Au, Ag and Au-Ag nanoparticles: microwave-assisted synthesis in water and applications in ceramic and catalysis. *NANOTECH 2010*, 1, Chapter, 352-355, Anaheim, USA.
- [23] Atkinson A., Doorbar J., Hudd A., Segal D.L., White, A., Continuous ink-jet printing using sol-gel "Ceramic" inks. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1997, 8, 1093-1097.
- [24] Blosi M., Albonetti S., Dondi M., Martelli C., Baldi G., Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.*, 2011, 13, 127-138.
- [25] Izu N., Shen R., Shin W., Itoh T., Nishibori M., Matsubara I., Preparation of core-shell type cerium oxide/polymer hybrid nanoparticles for ink-jet printing. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2009, 117, 769-772
- [26] 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. *J. Nano Res.*, 2009, 8, 109-132.
- [27] Moores A., Goetmanns F., The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. *New J, Chem.*, 2006, 30, 1121-1132.
- [28] Blosi M., Albonetti S., Dondi M., Baldi G., Barzanti A., Patent WO, 2010, 100107 PCT/EP2010/052534.
- [29] Kabalnov A.S., Johnson L.E., Wenzel D.E., US Patent, 2001, 7270407 B2.