

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2006.12.27	(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DE AVEIRO CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE SANTIAGO 3810-193 AVEIRO PT
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: 2008.06.30	(72) Inventor(es):
(45) Data e BPI da concessão: /	JOÃO ANTÓNIO LABRINCHA BATISTA PT MANUEL JOAQUIM PEIXOTO MARQUES RIBEIRO PT MARIA GRÁCIA CORDEIRO DA COSTA PT VIVIANA POSSAMAI DELLA PT
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PIGMENTO CERÂMICO PRETO, ISENTO DE COBALTO, COM ESTRUTURA BASEADA NA ESPINELA**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM PIGMENTO CERÂMICO PRETO, ISENTO DE COBALTO, COM ESTRUTURA BASEADA NA ESPÍNELA E OBTIDO EXCLUSIVAMENTE A PARTIR DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS, POR REACÇÃO DE ESTADO SÓLIDO. O PIGMENTO CERÂMICO É FORMULADO A PARTIR DE DUAS LAMAS GERADAS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DE INDÚSTRIAS DE REVESTIMENTO DE OBJECTOS METÁLICOS COM CRÓMIO E NÍQUEL E DE GALVANIZAÇÃO DE UMA TREFILARIA. A SÍNTESE DO PIGMENTO É CONSEGUIDA QUANDO SE COMBINAM LAMAS DE FORMA A GARANTIR ELEVADO TEOR DE PELO MENOS TRÊS DESTES CINCO ELEMENTOS: FERRO, NÍQUEL, CRÓMIO, MANGANÊS E COBRE. A PRESENTE INVENÇÃO DETERMINA QUE, APÓS CONTROLO DAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES, É POSSÍVEL OBTER UM PIGMENTO CERÂMICO COM CAPACIDADE PARA CONFERIR COLORAÇÃO NEGRA A UMA VASTA GAMA DE PRODUTOS CERÂMICOS, SEM RECORRER A QUAISQUER MATÉRIAS-PRIMAS COMERCIAIS, VIABILIZANDO A SUA APLICAÇÃO EM ÁREAS DE ELEVADA VALORIZAÇÃO E DO QUAL RESULTAM PRODUTOS SEM QUALQUER PERIGOSIDADE PARA A SAÚDE PÚBLICA.

RESUMO

"PIGMENTO CERÂMICO PRETO, ISENTO DE COBALTO, COM ESTRUTURA BASEADA NA ESPINELA"

A presente invenção refere-se a um pigmento cerâmico preto, isento de cobalto, com estrutura baseada na espinela e obtido exclusivamente a partir de resíduos industriais, por reacção de estado sólido.

O pigmento cerâmico é formulado a partir de duas lamas geradas em Estações de Tratamento de Águas Residuais de indústrias de revestimento de objectos metálicos com crómio e níquel e de galvanização de uma trefilaria.

A síntese do pigmento é conseguida quando se combinam lamas de forma a garantir elevado teor de pelo menos três destes cinco elementos: ferro, níquel, crómio, manganês e cobre.

A presente invenção determina que, após controlo das diferentes composições, é possível obter um pigmento cerâmico com capacidade para conferir coloração negra a uma vasta gama de produtos cerâmicos, sem recorrer a quaisquer matérias-primas comerciais, viabilizando a sua aplicação em áreas de elevada valorização e do qual resultam produtos sem qualquer perigosidade para a saúde pública.

DESCRIÇÃO**"PIGMENTO CERÂMICO PRETO, ISENTO DE COBALTO, COM
ESTRUTURA BASEADA NA ESPINELA"**

A presente invenção diz respeito a um pigmento cerâmico preto, isento de cobalto, com estrutura baseada na espinela e obtido exclusivamente a partir de resíduos industriais, por reacção de estado sólido.

A presente invenção refere-se à síntese, por reacção de estado sólido, de um pigmento cerâmico preto, isento de cobalto e obtido exclusivamente a partir de resíduos industriais.

O pigmento cerâmico é classificado, em termos químico-estruturais pela *Dry Colors Manufactures Association* (DCMA), como uma espinela negra de níquel, crómio e ferro, $(Ni,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$, com o número 13-50-9, e é formulado exclusivamente a partir de lamas geradas em Estações de Tratamento de Águas Residuais de indústrias - ETAR.

As lamas utilizadas na formulação resultam do processo de revestimento de objectos metálicos com crómio e níquel (lama C) e do processo de galvanização de uma trefilaria (lama F).

Ambas as lamas são constituídas maioritariamente por hidróxidos metálicos, sendo utilizadas após secagem e desagregação.

A presente invenção determina que, após ajuste e controlo das características das diferentes composições, é possível obter um pigmento cerâmico com capacidade para conferir coloração negra a uma vasta gama de produtos cerâmicos, tais como: vidrados, engobes, esmaltes, pastas cerâmicas e tintas cerâmicas, sem recorrer a quaisquer matérias-primas comerciais, viabilizando a sua aplicação em áreas de elevada valorização e do qual resultam produtos sem qualquer perigosidade para a saúde pública.

A - Síntese dos pigmentos cerâmicos

O estado da arte actual sobre pigmentos inorgânicos, isentos de cobalto, que conferem coloração preta a uma vasta gama de produtos cerâmicos e possuem estabilidade até 1300°C, são espinelas que combinam pelo menos três

dos seguintes elementos na forma de óxidos: níquel, ferro, crómio, manganês e cobre.

São pigmentos cerâmicos estruturais, em que os elementos cromóforos fazem parte integrante da estrutura.

Existe uma vasta gama de fases espinélicas que se podem formar devido às numerosas combinações de catiões que podem assumir estados de oxidação entre 1 e 6, especialmente com os metais de transição da primeira série.

Esta estrutura é quimicamente estável e tolera amplas substituições de iões metálicos de igual valência sendo, por isso, uma estrutura hospedeira de diferentes impurezas ou espécies dopantes.

A síntese de pigmentos cerâmicos realiza-se através do método cerâmico tradicional, também designado por reacção de estado sólido (FIG 1).

Convém realçar que com o uso de matérias-primas comerciais a calcinação decorre normalmente a temperaturas de cerca de 1250°C, mas no presente invento ela pode ser minimizada para 900 ou 1000°C.

A FIG 2 representa de forma esquemática a metodologia utilizada para caracterizar os resíduos e os pigmentos.

Formulação dos pigmentos

As matérias-primas utilizadas na formulação dos pigmentos foram: a lama de cromagem e niquelagem como fonte de óxido de níquel e óxido de crômio e a lama proveniente do processo de galvanização para introduzir o óxido de ferro.

Os resíduos são, previamente, secos e desagregados, antes de serem misturados em diferentes percentagens e têm as suas composições químicas especificada na TABELA 1.

As composições testadas estão indicadas na TABELA 2.

Homogeneização

As diferentes composições foram preparadas por via cerâmica, tal como se esquematiza na FIG 1.

As lamas, devidamente doseadas, foram homogeneizadas, por via húmida com álcool etílico, em moinho de bolas, seguindo-se a secagem a 110°C até se obter peso constante.

Calcinação

As amostras feitas a partir dos lotes "A" foram calcinadas a 1000 e 1100°C, enquanto o pigmento formulado com os lotes "B" foi calcinado entre 900 e 1200°C, com velocidade de aquecimento de 5°C/min. e patamar de 3 horas em forno eléctrico.

TABELA 1.

Composição química (FRX) dos resíduos em percentagem ponderal, após calcinação a 1000°C, de dois lotes diferentes.

Componentes (% em peso)	Lama C (lote a)	Lama C (lote b)	Lama F (lote a)	Lama F (lote b)
Fe ₂ O ₃	1,13	0,53	62,09	64,91
NiO	24,11	33,17	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	9,57	14,49	0,09	0,07
CuO	3,32	3,11	0,01	0,01
MnO	0,00	0,00	0,37	0,41
Al ₂ O ₃	0,49	0,23	0,14	0,13
ZnO	1,87	2,13	2,96	2,76
SiO ₂	6,81	3,15	0,41	0,57
CaO	0,30	0,60	5,31	5,09
PbO	8,88	1,01	0,00	0,00
P ₂ O ₅	1,08	1,95	3,09	2,65
SO ₄	2,39	0,86	0,11	0,13
CoO	0,00	0,00	0,00	0,00
Outros	2,82	1,67	4,24	3,69
Perda ao rubro	37,23	37,10	21,17	19,57

TABELA 2

Formulações de pigmentos pretos. A referência foi elaborada de modo a que as duas primeiras letras representem a estrutura (E = Espinela) e a cor (p = preto), por esta ordem, seguida dos teores em lama C e lama F; a última letra (a ou b) representa o lote utilizado.

Ref.	Formulação (% ponderal)	
	Lama C	Lama F
Ep-100C/a	100	0
Ep-75C25F/a	75	25
Ep-50C50F/a	50	50
Ep-25C75F/a	25	75
Ep-100F/a	0	100
Ep-50C50F/b*	43,5	56,5

*A formulação da referência Ep-50C50F/b foi feita de modo a conter a mesma percentagem molar de óxido de níquel que aquela que é obtida na formulação Ep-50C50F/a, utilizando lotes de resíduos diferentes.

Desagregação

Os pigmentos obtidos foram desagregados manualmente.

B - Caracterização dos pigmentos

Os pigmentos foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

- Identificação das fases cristalinas por difracção de raios X (DRX);
- Microscopia electrónica de varrimento (SEM);
- Espectroscopia de reflectância difusa no visível (UV-vis);
- Medidas colorimétricas usando o sistema CIE $L^*a^*b^*$.

A FIG 3 mostra os difractogramas de raios X (DRX) dos pigmentos calcinados a 1000°C.

A TABELA 3 lista as fases identificadas.

A fase maioritária identificada em todas as formulações que apresentam a mistura das duas lamelas consiste na estrutura de uma espinela com os três elementos: ferro, níquel e crómio, o que não sucede quando se calcinam as

lamas isoladamente.

A lama de cromagem e niquelagem (Ep-100C/a) calcinada apresenta, para além de óxido de níquel (NiO), uma estrutura espinélica designada por nicromite (NiCr_2O_4) de coloração verde-escuro.

Na lama de galvanização rica em ferro, após calcinação, verifica-se a presença de hematite (Fe_2O_3) e uma espinela de zinco e ferro (ZnFe_2O_4), ambas conhecidas como corantes cerâmicos que conferem coloração castanha.

TABELA 3

Identificação das fases cristalinas presentes nos pigmentos.

Referência	Fases Identificadas por DRX	
	Maioritárias	Minoritárias
Ep-100C/a	Hematite	Espinela de zinco e ferro
Ep-75C25F/a	Espinela	Hematite
Ep-50C50F/a	Espinela	Hematite
Ep-25C75F/a	Espinela	Sílica e fosfato de chumbo
Ep-100F/a	Nicromite e óxido de níquel	Sílica, fosfato de chumbo e olivina
Ep-50C50F/b	Espinela	Hematite

Os pigmentos calcinados a 1100°C apresentam exactamente as mesmas fases cristalinas, os difractogramas apresentam picos de maior intensidade, sinal de uma maior cristalização da estrutura.

A FIG 4 mostra a microestrutura do pigmento Ep-50C50F/b calcinado a 1000°C.

Permite concluir que:

- (i) no pigmento existe uma elevada quantidade de cristais de tonalidade mais clara que correspondem a fase da espinela, maioritariamente composta por níquel, ferro e crómio
- (ii) a zona mais escura corresponde a fase da hematite;
- (iii) não existem vestígios de qualquer outra fase, o que indicia que as impurezas presentes nas lamas ficaram totalmente incorporadas na estrutura da espinela.

A FIG 5 mostra os espectros de reflectância na zona do visível dos pigmentos Ep-50C50F/b, calcinados a 1000 e 1200°C.

Ambos os espectros são caracterizados por terem uma absorção muito linear em toda a sua gama, tal como seria

expectável num pigmento de coloração preta, embora o pigmento calcinado a temperatura superior apresente uma menor reflectância, o que indica uma menor luminosidade, ou seja neste caso uma coloração preta mais intensa.

A pequena depressão que se pode observar na zona dos 630 nm, indica uma ligeiríssima tonalidade avermelhada no pigmento, que não é detectada a olho nu.

A TABELA 4 mostra as coordenadas colorimétricas dos pigmentos e dos diferentes materiais (vidrados e pastas) onde foram testados.

A cor preta traduz-se numa componente "L" (luminosidade) baixa e valores de "a*" (verde/vermelho) e "b*" (azul/amarelo) próximos de zero.

C - Testes de aplicação dos pigmentos

Para verificar o desenvolvimento da cor e comprovar a sua estabilidade perante factores experimentais relevantes (ex., temperatura de cozedura) ensaiaram-se dois tipos de aplicação:

- (i) No primeiro, escolheram-se dois vidrados comerciais
- (a) transparente brilhante - vidro TB e
 - (b) opaco brilhante - vidro OB, aos quais se adicionou 5% (em peso) de pigmento. Seguiu-se a homogeneização em moinho de bolas, secagem, prensagem de pastilhas de 25 mm de diâmetro e colocação sobre suporte cerâmico. As peças foram cozidas em forno eléctrico a 1050°C, com taxa de aquecimento e arrefecimento de 5°C/min. e 30 min. de patamar.
- (ii) Foram realizados dois testes de aplicação:
- (c) vidro comercial transparente brilhante de média/alta temperatura - vidro TBA, ao qual se incorporou 5% (em peso) de pigmento e
 - (d) uma pasta de grés à qual foi incorporada 10% (em peso) de pigmento. Ambas as misturas foram homogeneizadas em moinho de bolas, procedeu-se à secagem e prensagem de pastilhas de 25 mm de diâmetro que foram submetidas a uma cozedura em forno eléctrico a 1200°C, com velocidade de aquecimento de 5°C/min. e 30 min. de patamar.

Após a cozedura, a cor das peças foi avaliada por colorimetria.

De um modo geral, verifica-se que todos os pigmentos após calcinação desenvolvem cor preta.

No entanto, quando se utilizam pigmentos elaborados apenas com uma lama (100C ou 100F) em produtos cerâmicos, a qualidade cromática desenvolvida não é satisfatória.

A FIG 6 mostra imagem do pigmento 100C/a, tanto na forma de pó como depois de aplicado num vidro transparente.

A FIG 7 mostra uma representação semelhante mas relativa ao pigmento 100F/a.

Só pela mistura das duas lamas se forma a espinela de níquel, ferro e crómio, ideal em termos cromáticos.

Logo, a formulação é otimizada quando se consegue sintetizar um pigmento que contém um elevado teor relativo de espinela que agrega os três elementos metálicos, minimizando tanto quanto possível as fases secundárias.

A FIG 8 confirma esta conclusão.

A formulação elaborada com lotes distintos de lamas

desenvolve igualmente elevada qualidade cromática.

Esta observação acautela os indesejáveis efeitos de coloração variável resultantes das expectáveis variações composicionais dos resíduos, por vezes com alguma expressão.

Ou seja, pequenos ajustes de doseamento das lamaz garantem reprodutibilidade cromática muito aceitável.

TABELA 4:

Medidas de L*a*b* dos pigmentos de calcinados a 1000°C e dos vários testes de aplicação.

Referência	Ref. do produto corados	Coordenadas colorimétricas			Tonalidade
		L*	a*	b*	
Ep-100Ca	Pigmento	26,0	0,5	5,3	Preto
	Vidrado TB	27,2	-1,9	2,8	Verde-escuro
	Vidrado OB	58,4	-2,5	5,2	Cinza claro esverdeado
	Vidrado TBA	35,6	-4,0	+1,4	Verde
	Pasta de grés	38,1	+1,6	+5,9	Castanho ocre
Ep-75C25F/a	Pigmento	21,5	2,9	3,1	Preto acastanhado
	Vidrado TB	24,7	-0,5	1,5	Preto
	Vidrado OB	50,6	-0,5	2,2	Cinza
	Vidrado TBA	29,7	-1,0	1,3	Preto
	Pasta de grés	33,7	1,7	4,5	Cinza acastanhado

Ep- 50C50F/a	Pigmento	20,4	3,0	0,9	Preto acastanhado
	Vidrado TB	25,4	-0,6	2,0	Preto
	Vidrado OB	51,5	0,1	2,2	Cinza
	Vidrado TBA	27,0	-1,0	0,7	Preto
	Pasta de grés	31,8	0,8	2,1	Cinza claro
Ep- 25C75F/a	Pigmento	24,8	1,2	-0,6	Preto acastanhado
	Vidrado TB	26,6	-0,2	4,1	Preto amarelado
	Vidrado OB	54,3	0,8	4,8	Cinza amarelado
	Vidrado TBA	32,7	1,1	9,8	Castanho-escuro
	Pasta de grés	31,1	0,3	0,6	Cinza escuro
Ep- 100F/a	Pigmento	27,3	0,4	-1,5	Preto
	Vidrado TB	38,5	7,5	20,3	Ocre
	Vidrado OB	71,7	1,8	20,4	Amarelo avermelhado
	Vidrado TBA	24,9	-0,5	-2,0	Castanho
	Pasta de grés	32,9	+0,2	-1,1	Preto
Ep- 50C50F/b	Pigmento	19,6	-0,9	-1,2	Preto
	Vidrado TR	26,7	-1,2	1,6	Preto
	Vidrado OP	54,3	-1,7	-0,3	Cinza
	Vidrado TRA	27,4	-2,4	-0,9	Preto
	Pasta de grés	29,3	0,0	0,9	Preto

Descrição dos Desenhos

Para melhor ilustração da presente invenção são juntos a título elucidativo e não limitativo desenhos que fazem parte integrante da descrição em que:

FIG 1 - Procedimento utilizado para sintetizar os

pigmentos

FIG 2 - Metodologia seguida na caracterização dos pigmentos

FIG 3 - Identificação das fases cristalinas nos pigmentos formulados, calcinados a 1000° C

FIG 4 - Microestrutura do pigmento Ep-50C50F/b calcinados a 1000°C ampliada 700 vezes (à direita) e 3000 vezes (à esquerda).

FIG 5 - Espectro de reflectância na zona do visível do pigmento Ep-50C50F/b calcinado a 1000°C e a 1200°C.

FIG 6 - Imagens da amostra 100C/a calcinada a 1000°C:

- a) pigmento calcinado;
- b) vidro TB com 5% de pigmento.

FIG 7 - Imagens da amostra 100F/a calcinada a 1000°C:

- a) pigmento calcinado;
- b) vidro TB com 5% de pigmento.

FIG 8 - Imagens da amostra Ep-50C50F/a calcinada a
1000°C:

(a) pigmento calcinado;

(b) vidro TB com 5% de pigmento.

LISBOA, 27 de DEZEMBRO de 2006

REIVINDICAÇÕES

1. **Pigmento cerâmico preto, isento de cobalto, com estrutura baseada na espinela** caracterizado por ser obtido exclusivamente a partir de resíduos industriais, pela mistura de duas lamas de ETAR, uma originada pelo processo de galvanização de uma unidade fabril de trefilaria e outra proveniente do processo de revestimento de objectos metálicos com crómio e níquel, sem necessidade de qualquer outro componente, e sintetizado por reacção de estado sólido entre 900 e 1200°C.

2. **Pigmento cerâmico preto, isento de cobalto, com estrutura baseada na espinela**, de harmonia com a reivindicação 1, caracterizado por os resíduos industriais (lamas provenientes de ETAR de indústrias de tratamento de superfícies metálicas, cujo destino é a deposição em aterro) serem fundamentais para formar a estrutura espinélica $(Ni, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$.

3. **Pigmento cerâmico preto, isento de cobalto, com estrutura baseada na espinela,** de harmonia com a reivindicação 1, caracterizado por ser composto maioritariamente pelos óxidos dos seguintes elementos metálicos: ferro, níquel e crómio, na forma espinélica $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ de elevada estabilidade química, sendo esta estrutura responsável pela coloração preta do composto.

4. **Pigmento cerâmico preto, isento de cobalto, com estrutura baseada na espinela,** de harmonia com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por conservar a sua identidade estrutural (espinela) pelo menos até 1300°C , quando adicionado até 10 %, devidamente disperso e homogeneizado, em produtos cerâmicos ou em vidros, não se dissolvendo devido à sua estabilidade química, com o fim de os colorir de modo uniforme e proporcionar um elevado rendimento cromático, sem alterar as propriedades físicas da matriz onde foi inserido.

5. **Pigmento cerâmico preto, isento de cobalto, com estrutura baseada na espinela,** de harmonia com as

reivindicações 1 a 4, caracterizado por a sua síntese através do método cerâmico tradicional, também designado por reacção de estado sólido, resultar, para além das suas propriedades cromáticas, na inertização dos componentes tóxicos por formar uma espinela de elevada estabilidade química que incorpora na totalidade os elementos tóxicos presentes no resíduo nessa estrutura, permitindo a sua reutilização e valorização.

LISBOA, 21 de MARÇO de 2007.

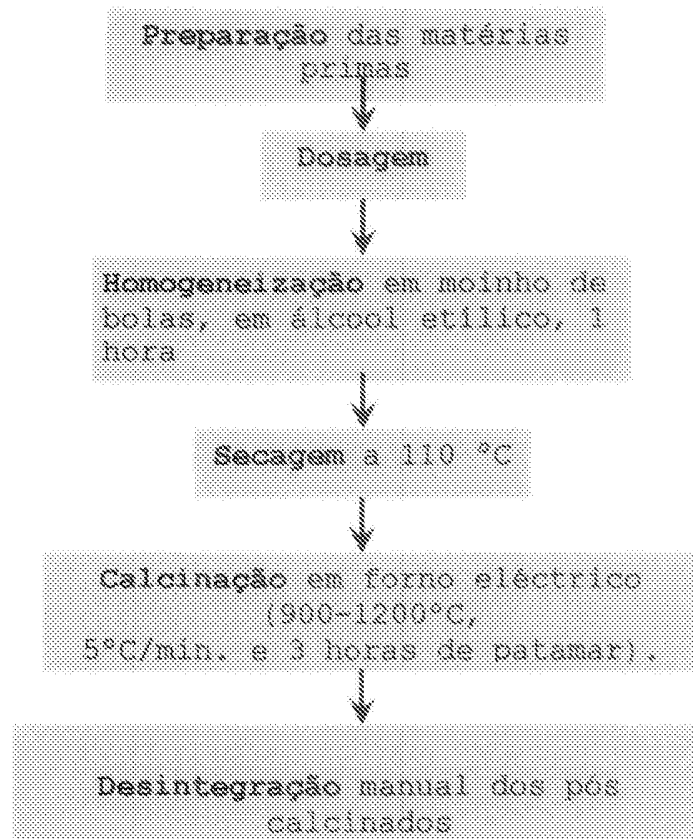


FIG 1

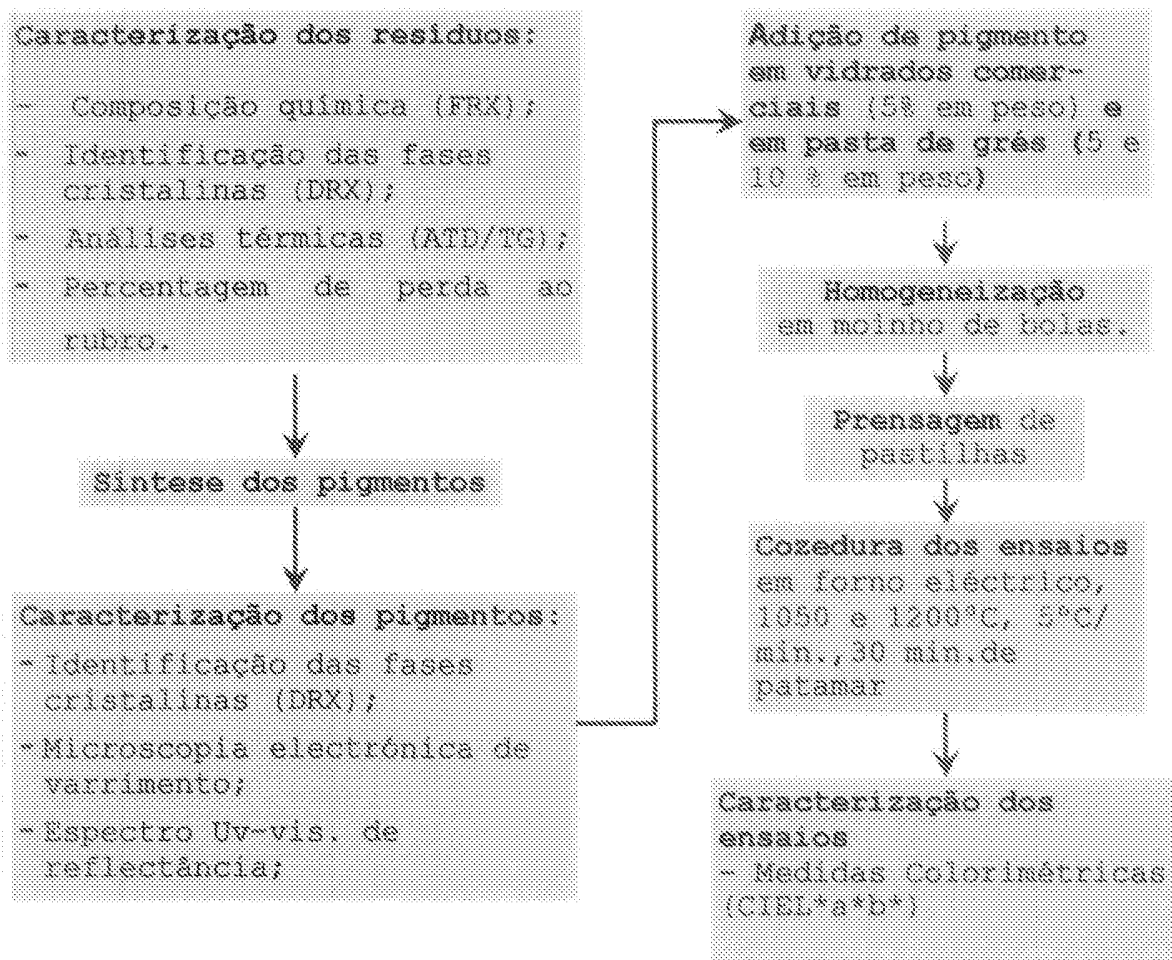


FIG 2

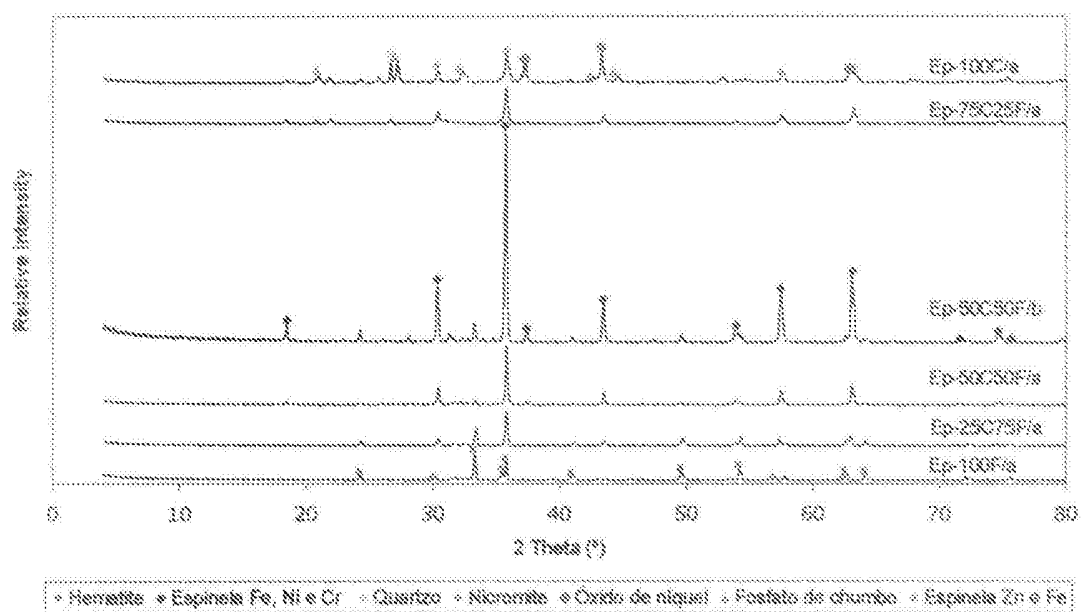


FIG 3

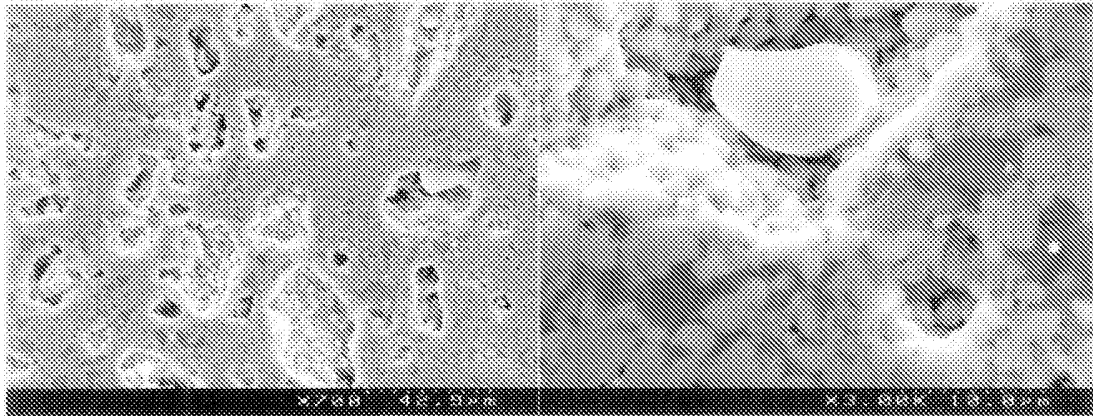


FIG 4

22

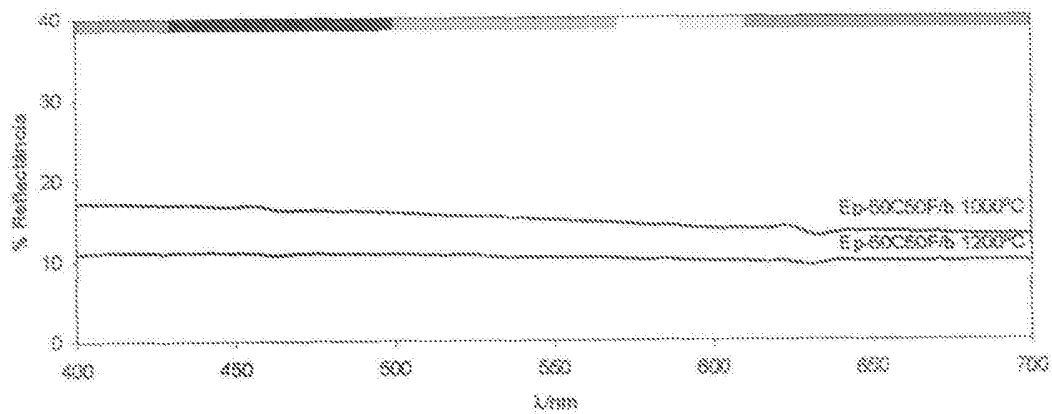


FIG 2

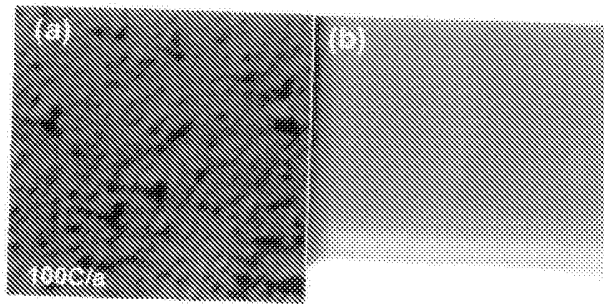


FIG 6

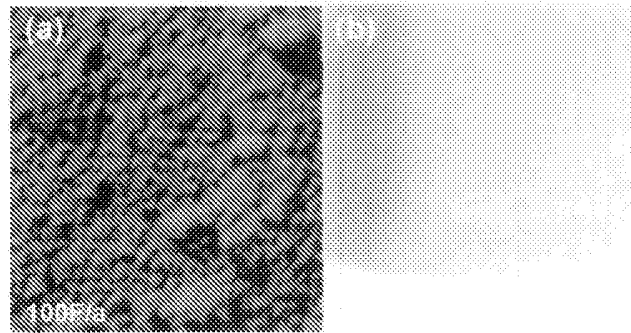


FIG 7

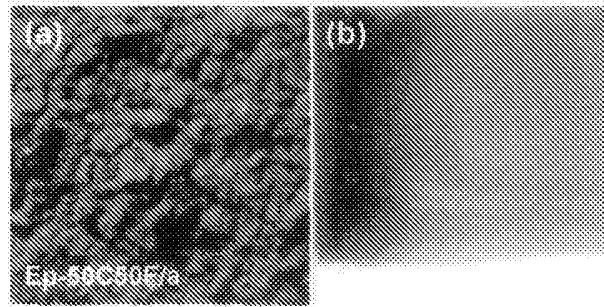


FIG 8