



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) PI 1106511-7 A2**



\* B R P I 1 1 0 6 5 1 1 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 03/10/2011  
(43) Data da Publicação: 20/08/2013  
(RPI 2224)

**(51) Int.Cl.:**  
C09C 3/06  
C09C 1/40  
C09C 1/28

**(54) Título:** PIGMENTOS PEROLIZADOS À PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS

**(73) Titular(es):** Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, Universidade Federal do Rio de Janeiro

**(72) Inventor(es):** Shirleny Fontes Santos, Sílvia Cristina Alves França Silva, Tsuneharu Ogasawara

**(57) Resumo:** PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS. A presente Patente de Invenção se refere à síntese de pigmentos perolizados com base em recobrimento de mica do tipo muscovita com óxidos de terras-raras. A muscovita utilizada é brasileira, natural e oriunda da província pegmatítica da região Borborema-Seridó (divisa entre RN e PB). Para síntese dos pigmentos utilizou-se o método de precipitação. A muscovita utilizada na síntese foi micronizada a um tamanho de partículas inferior a 45µm. Para recobrimento da mica foram utilizados reagentes precursores de cério (Ce) e praseodímio (Pr), o que possibilitou a obtenção de novos tipos de pigmentos perolizados. Os pigmentos perolizados obtidos exibiram cores diferentes de acordo com o tipo de óxido utilizado como cobertura: mica-CeO<sub>2</sub> (amarelo), mica-PrO<sub>2</sub>(marrom - cinza escuro) e mica-Ce<sub>(1-x)</sub>Pr<sub>(x)</sub>O<sub>2</sub> (laranja).



Relatório descritivo da patente de Privilégio de Invenção para “**PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS**”.

A presente Patente de Invenção se refere à síntese de pigmentos perolizados com base em recobrimento de mica do tipo muscovita com óxidos de terras-raras. A muscovita utilizada é brasileira, natural e oriunda da província pegmatítica da região Borborema-Seridó (divisa entre RN e PB). Para síntese dos pigmentos utilizou-se o método de precipitação. A muscovita utilizada na síntese foi micronizada a um tamanho de partículas inferior a 45  $\mu\text{m}$ . Para recobrimento da mica foram utilizados reagentes precursores de cério (Ce) e praseodímio (Pr), o que possibilitou a obtenção de novos tipos de pigmentos perolizados. Os pigmentos perolizados obtidos exibiram cores diferentes de acordo com o tipo de óxido utilizado como cobertura: mica-CeO<sub>2</sub> (amarelo), mica-PrO<sub>2</sub> (marrom - cinza escuro) e mica-Ce(1-x)PrxO<sub>2</sub> (laranja).

#### ESTADO DA TÉCNICA

De uma forma generalizada os pigmentos perolizados são chamados pigmentos de efeito e na verdade aqueles preparados com uso de muscovita são apenas um dos tipos encontrados. Existem aqueles que sequer necessitam de substrato para que a cor seja desenvolvida (substrate-free pigments) como os fish silver, baseado no uso de guanina extraída de peixes, cristais de oxiclreto de bismuto (BiOCl), óxido de ferro (hematita), cristais líquidos poliméricos, etc. Entretanto, estes tipos de pigmentos apresentam baixa resistência mecânica que limita seu uso (Maile, F. J. et al., 2005, Progress in Organic Coatings, v. 54, n. 3, pp. 150-163).

Dentre aqueles que apresentam um substrato, destacam-se os que se baseiam no recobrimento de finas lamelas de muscovita, alumina e sílica com diferentes óxidos metálicos. O pigmento com muscovita é o que encontra maior número de usos industriais devido à larga disponibilidade do mineral na natureza, o que torna sua produção mais barata, e a alta estabilidade térmica e química (U. S. 7,226,503B2; Cavalcante, P. M. T. et al., 2006, Cerâmica Industrial, v. 11, n. 2, pp.37-41).

A aplicação de mica muscovita na síntese de pigmentos perolizados já é conhecida há mais de 40 anos. Quando a mica é revestida por uma película de

óxido metálico transmite uma porção da luz incidente que, ao encontrar novas superfícies de contorno com diferentes índices de refração, é refletida, dando o efeito brilhante ou perolado. A luz refletida total é composta de porções que trafegaram por caminhos diferentes produzindo interferência ótica. Quanto maior for o tamanho de partícula da mica mais forte é o brilho; menores tamanhos de partícula produzem brilho de cetim. Além disso, os pigmentos apresentam o efeito ângulo dependente, que torna o aspecto visual do material variável de acordo com o ângulo de observação. As descrições dos primeiros pigmentos obtidos por este método podem ser encontradas nas patentes norte-americanas US 3.087.828 e US 3.087.829.

Segundo dados da patente PI9709285-1A, os tipos de pigmentos perolizados mais comuns são aqueles baseados no recobrimento de plaquetas (lamelas) de mica com substâncias de alto índice de refração, tais como  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$ . Os diferentes íons cromóforos e espessura da camada de óxido depositada garantem a obtenção dos mais variados tipos de cores. Além disso, é possível a obtenção de pigmentos multicamadas (pigmentos de combinação), favorecendo a obtenção de aspectos visuais completamente diferentes.

O pigmento com recobrimento de  $TiO_2$  foi um dos primeiros a serem inventados. Estes pigmentos suportam a ação de ácidos e bases e são estáveis até cerca de  $800^{\circ}C$ , além disso, são não-combustíveis, eletricamente isolantes e inofensivos à saúde humana, o que lhes permite serem usados em termoplásticos, cosméticos, embalagens de alimentos, brinquedos infantis, tintas para construção civil e para automóveis.

Como descrito na patente US 3.874.890, o método usualmente aplicado para síntese dos pigmentos perolizados contendo  $TiO_2$  é o da co-precipitação. Neste método, ocorre a formação de um sólido insolúvel (o precipitado) durante a reação química. O precipitado deposita-se no fundo da solução, mas também pode interagir com o meio químico servindo de intermediário para outras reações. O precipitado usualmente é coletado da solução por filtração, decantação ou centrifugação.

No caso dos pigmentos perolizados um hidróxido de interesse é precipitado e adsorvido na superfície da mica, subsequente calcinação converte o hidróxido a óxido e o pigmento de interesse é obtido. No caso dos

pigmentos de mica-titânia, geralmente  $TiOSO_4$  ou  $TiOCl_2$  são utilizados como reagentes precursores. Dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), nestes pigmentos, é normalmente obtido na fase cristalina anatásio, a fase rutilo somente é obtida quando uma camada de  $SnO_2$  é depositada sobre a mica antes da camada de titânia (Chang, S. K., et al., 2000, Powder Technology, v. 107, n. 3, pp. 268-272). O titânio rutilo fornece efeito lustre maior do que o titânio anatásio, graças a seu elevado índice de refração.

O foco atual da literatura especializada sobre estes pigmentos está em investigações das variáveis do processo relacionada ao sistema mica-titânia. Estes estudos são muito úteis para entendimento do método e servem como base também para avaliações de sistemas semelhantes, exemplos destes estudos podem ser encontrados nas patentes norte-americanas US 4.038.099 e US 4.086.100.

Sabe-se que o controle da espessura da placa pode causar diferentes efeitos no pigmento obtido e na aplicação final como relatado na patente PI 9702267-5 A. Placas finas melhoram o efeito perolizado e para tamanhos de partículas menores que  $50\ \mu m$  propiciam um efeito cetim, enquanto placas grossas adicionam efeito lustre e brilhante (gloss), criando cores de interferência.

Neste sentido, tem sido discutido que os diâmetros ótimos para aplicação da mica muscovita como pigmento devem variar entre  $5-200\ \mu m$  e a espessura deve estar entre  $200-500\ nm$ . A espessura da camada de titânia deveria ser tipicamente  $50-300\ nm$  em ambos os lados da placa de mica, pois a cor de interferência produzida depende do controle da espessura, tanto da mica quando da camada de revestimento, pois com isso varia-se o caminho percorrido pela luz. Se não houver o controle rigoroso dessas variáveis dificilmente será possível manufaturar o pigmento de forma reproduzível.

As técnicas convencionais, tais como: difração de raios-X (DRX), análise térmica (TGA/DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), são muito importantes para caracterização dos pigmentos perolizados. Todavia a interpretação de algumas análises é dificultada por características inerentes a esse tipo de pigmentos. Um exemplo é análise de distribuição de tamanho de partícula, dificultada pela suposição de que se assume formato esférico para as partículas, entretanto, na verdade, as micas apresentam formatos diversos.

A medida de espessura também não é simples, já que é necessária a visualização de partículas individuais e em grande quantidade para que haja confiabilidade do resultado. Alguns autores têm sugerido o uso de MET (microscopia eletrônica de transmissão) para este tipo de avaliação, sem, 5 contudo fornecerem os detalhes da forma medida.

O MEV acoplado ao EDS (Espectroscopia de energia dispersiva) é um tipo de análise essencial. Além da caracterização morfológica do óxido aderido à mica, ajuda a elucidar qual a fase presente. Todavia, alguns autores sugerem a utilização do AFM (microscopia de força atômica), para este tipo 10 de caracterização, que por alcançar nível atômico poderia melhor caracterizar o depósito obtido.

As análises citadas, embora não permitam, em certos casos, caracterização precisa, podem ser substituídas ou adequadas sem grandes prejuízos à avaliação final. A maior dificuldade consiste no estudo da cor do 15 pigmento.

A forma de caracterização da cor da maioria dos pigmentos perolizados segue os padrões CIElab (Commission Internationale de L'Eclairage) como pode ser verificado na patente PI 9709285. O método CIELab permite medir a intensidade de absorção na região visível para obtenção dos parâmetros L\*, 20 referente à luminosidade que varia do negro (0) ao branco (100), a\* que é intensidade de cor vermelho(+)/verde(-) e b\* a intensidade de cor amarelo(+)/azul(-).

O método CIELab pode ser utilizado para medição de cor dos pigmentos perolizados. Entretanto, sabe-se que os pigmentos de efeito apresentam o 25 fenômeno da interferência, de modo que a luz "viaja" dentro do material e de acordo com a espessura do material e o ângulo de incidência da luz, interferências destrutivas e construtivas ocorrem. Em virtude desse fenômeno a curva de reflectância e os valores de cores variam largamente de acordo com ângulo de visão e observação.

Desse modo para que um pigmento de tal tipo seja completamente 30 caracterizado é necessária sua avaliação em um gama de ângulos de visão e observação. Isto é possível com utilização de modernos espectrofotômetros que possibilitam a variação destes ângulos tanto quanto se deseje.

É relatado ainda na patente PI 9709285 que os pigmentos precisam estar

com suas partículas alinhadas, sendo utilizada para isso sua incorporação automatizada em um verniz de nitrocelulose, e há necessidade de leituras da cor sobre fundos brancos e pretos para caracterizar informações da luz refletida e interferida, respectivamente.

5 Em função dessas dificuldades, alguns autores, (Tohidifar, M. R. et al., 2008, *Materials Chemistry and Physics*, v. 109, n 1, pp. 137–142; Cavalcante, P. M. T. et al., 2006, *Cerâmica Industrial*, v. 11, n. 2, pp.37-41.), estudaram o tema e desenvolveram equações que possibilitam avaliação dos pigmentos de forma mais rápida e menos complexa. Estas equações, 1 e 2, utilizam valores  
10 de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e ângulos específicos para avaliar o índice de perolização (IP) e índice de metamerismo (IM), que avalia a variação dos índices colorimétricos quando submete-se o pigmentos a diferentes condições de luminosidade.

O primeiro índice, IP, avalia o efeito ângulo dependente que provoca o efeito perolado envolvendo dois observadores padrões diferentes ( $45^\circ$  e  $22,5^\circ$ )  
15 para um mesmo iluminante (D65) como mostrado na equação (1):

$$IP = \sqrt{(L_{45}^* - L_{22,5}^*)^2 + (a_{45}^* - a_{22,5}^*)^2 + (b_{45}^* - b_{22,5}^*)^2} \quad (1)$$

O segundo índice leva em consideração a variação de cor sob diferentes iluminantes: o D65, que simula a luz solar e o iluminante A, que representa um bulbo incandescente, para um mesmo observador padrão ( $10^\circ$ ), como  
20 escrito na equação (2):

$$IM = \sqrt{(L_{D65}^* - L_A^*)^2 + (a_{D65}^* - a_A^*)^2 + (b_{D65}^* - b_A^*)^2} \quad (2)$$

A presente invenção refere-se à obtenção de pigmentos perolizados com base no recobrimento de muscovita com óxidos de terras-raras.

A revisão de literatura a respeito deste tema específico revelou que é  
25 possível a obtenção de diversos tipos de pigmentos com base em óxidos de terras-raras, porém não-perolizados, utilizando variados métodos químicos de síntese. A maioria dos trabalhos relata aplicabilidade desses pigmentos em cerâmicas graças à estabilidade térmica e química apresentada por estes compostos (Dúran, P. et al., 2002, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 9-10, pp 1711-1721; Mahata, T. et al., 2005, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 391, n. 1-2, pp. 129-135.; Sakamoto, H. et al., 2003, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 4, n. 1, pp. 69-76.).  
30

Um sistema pigmentante de grande interesse é o  $Ce(1-x)PrxO_2$ . Este

composto apresenta tom variando de rosa a vermelho, de acordo com a percentagem de praseodímio, que neste caso funciona como uma impureza substitucional (dopante) que forma uma solução sólida com o óxido de cério. Modificações da cor e das propriedades têm sido observadas quando outros íons lantanídeos são introduzidos obtendo-se substâncias do tipo:  $Ce[1-(x+y)]Pr_xLn_yO_{2-y/2}$ , em que  $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Eu, Er$  e  $Tb$  (Sulcová, P., 2000, *Dyes and Pigments*, v. 47, n. 3, pp. 285-289.; Aruna, S. T. et al., 2001, *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, n. 4-5, pp. 387-392.).

Outro aspecto que chama a atenção em relação ao uso das terras-raras é o fato de que com elas podem ser obtidos compostos de baixa toxicidade. É possível se beneficiar desta característica, por exemplo, na síntese por coprecipitação de pigmentos “ambientalmente amigáveis”. Estes pigmentos apresentam tons de amarelo e têm aplicabilidade na fabricação de tintas (Furukawa, S., et al., 2006, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 418, n 1-2, pp. 255-258.).

O praseodímio encontra particular aplicação como dopante em diversos tipos de pigmentos, graças a seu pequeno raio atômico (em relação ao dos seus hospedeiros comuns) e a transição eletrônica que fornece a cor verde quando estabilizado no estado de oxidação 3+. Assim, ele é componente essencial para o desenvolvimento da cor amarela do zircão ( $Pr-ZrSiO_4$ ) e da luminescência vermelha do sistema  $Pr-CaTiO_3$ , por exemplo (Badenes, J. A., et al., 2002, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 12, pp. 1981-1990.; Pan, Y., et al., 2003, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 174, n. 1, pp. 69-73).

Grças à crescente importância dos pigmentos com lantanídeos, estudos já podem ser encontrados sobre a utilização deles também para obtenção de pigmentos perolizados. As pesquisas são ainda incipientes; em um dos trabalhos focou-se apenas a introdução de um lantanídeo (La) no sistema perolizado sericita-titania para intensificação do tom amarelo do material, como reportado por Ren, M., et al., 2008, *Applied Surface Science*, v. 254, n. 22, pp. 7314–7320.. Em outra pesquisa, (Bertaux, S. et al., 2004, *Materials Science and Engineering B*, v. 121, n.1-2, pp. 137–144.), estudou-se a inclusão de praseodímio em sistema perolizados baseado em oxinitritos.

Finalmente, uma das maiores empresas produtoras de pigmentos

perolizados do mundo, a MERCK, já tem manifestado seu interesse nos sistemas em questão por meio da divulgação científica da síntese de pigmento perolizado CeO<sub>2</sub>-muscovita, reportado por Bertaux, S. et al., 2005, Thin Solid Films, v. 473, n. 1, pp. 80-88., em que foi observado o desenvolvimento de um tom amarelo brilhante, entretanto, com efeito lustre inferior ao do sistema mica-titania.

Os registros da literatura indicam estudos em estágio inicial de desenvolvimento, além de não terem sido encontrados trabalhos sobre a utilização de outros elementos de terras-raras para obtenção de pigmentos perolizados. Dessa forma, a presente invenção propõe o desenvolvimento, de forma inovadora, de pigmentos com base no uso de óxidos de elementos de terras-raras, a saber, óxido de cério, óxido de praseodímio e óxido de cério dopado com praseodímio em diversas concentrações.

Este objetivo é atingido de acordo com a presente invenção através da obtenção de pigmentos de camada única, sintetizados por meio do preparo de uma suspensão aquosa (polpa) de muscovita (em granulometria inferior a 45µm) com concentração de sólidos na faixa de 0,5 a 4,2%, mantida sob agitação constante e aquecida em uma faixa de temperatura de 70 a 95°C. A este sistema eram adicionadas lentamente as soluções aquosas de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e/ou PrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, em pH controlado variando entre 5-8; após a adição das soluções a suspensão final era mantida sob aquecimento (70 a 95°C) e agitação controlados por 4 horas, após o tempo de síntese a mistura reacional era deixada em repouso, para permitir a decantação do pigmento. A calcinação dos pigmentos obtidos era realizada em uma faixa de temperatura entre 600 e 1.000°C.

A etapa de obtenção dos recobrimentos consiste na precipitação dos hidróxidos dos íons cério e/ou praseodímio na superfície da muscovita em pH (5-8) adequado à precipitação dos óxidos em cada sistema estudado. Por meio da calcinação esses hidróxidos eram convertidos a óxidos, a saber, óxido de cério ou óxido de praseodímio ou óxido de cério dopado com praseodímio em concentrações variando de entre 5 – 7,5% em mol.

Os pigmentos obtidos apresentaram cores variadas de acordo com o sistema em questão: mica-CeO<sub>2</sub> (amarelo), mica-PrO<sub>2</sub> (marrom - cinza escuro) e mica-Ce(1-x)Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (laranja). Os pigmentos de mica-PrO<sub>2</sub>

apresentam também a cor marrom de acordo com variações das condições de síntese, principalmente o pH de precipitação, devido a obtenção de óxido de praseodímio de composição não estequiométrica.

Os pigmentos de mica-Ce(1-x)PrxO<sub>2</sub> apresentaram diversos tons de laranja de acordo com a proporção de praseodímio inserida na estrutura do óxido de cério. De forma geral, observou-se intensificação do tom laranja à medida que maior concentração de praseodímio era introduzida. Todos os pigmentos apresentaram aspecto perolizado com alto brilho e alta qualidade.

Os pigmentos perolizados obtidos nesse trabalho poderão ser utilizados em qualquer aplicação para as quais os pigmentos perolizados comerciais vêm sendo utilizados até hoje, tais como, em cosméticos, plásticos, tintas e revestimentos, incluindo sistemas de pintura automotiva à base de água ou solventes.

Para facilitar a compreensão e visualização do presente privilégio, o mesmo será apresentado nos desenhos representativos e fotos em anexo, sendo:

A FIGURA 1 exibe a imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pigmento mica-CeO<sub>2</sub>.

A FIGURA 2 exibe o aspecto visual da moscovita utilizada na síntese dos pigmentos.

A FIGURA 3 exibe o aspecto visual do pigmento mica-CeO<sub>2</sub>.

A FIGURA 4 exibe o aspecto visual do pigmento mica-PrO<sub>2</sub>.

A FIGURA 5 exibe o aspecto visual do pigmento mica-Ce<sub>0,95</sub>Pr<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>.

## 25 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Os exemplos abaixo descritos pretendem ilustrar a invenção sem a limitar.

### Exemplo 1:

Um procedimento de revestimento foi adotado no qual 5,0 g de moscovita (-45 µm) foram dispersos em 500 mL de água destilada. O pH desta suspensão foi ajustado para 3,0 com adição de solução a 1% de ácido clorídrico (HCl) e o sistema aquecido a 80°C, neste ponto 600 mL de solução a 1% Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O foram lentamente adicionados, a uma vazão constante de 0,8 mL/min com auxílio de uma bomba peristáltica. O pH do sistema foi

mantido constante em 7,5, por meio da adição de solução a 1% de NaOH. O precipitado obtido foi lavado com água destilada e seco a 110°C por 12h. O pigmento seco foi calcinado a 700°C.

5 A Figura 2 ilustra o aspecto visual muscovita antes da realização da síntese.

A avaliação microscópica do pigmento confirmou que as plaquetas de mica muscovita foram revestidas por camadas de óxido de cério, como pode ser observado na Figura 1. As características de cor desse pigmento foram determinadas pelo método  $L^*a^*b^*$  e o brilho foi avaliado pela medida dos 10 índices de perolização (IP) e de metamerismo (IM). Estes resultados estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros colorimétricos, índices de perolização e metamerismo para pigmento de Mica-CeO<sub>2</sub>.

Parâmetros Colorimétricos			Brilho	
L*	a*	b*	IP	IM
90,14	0,19	13,32	3,3	3,3

15 O pigmento mica-CeO<sub>2</sub> apresentou valores de L\*, a\* e b\* correspondentes a um tom amarelo (Figura 3), evidenciado principalmente pelo deslocamento da coordenada b\* para valores mais positivos. Os índices IP e IM apresentaram valores próximos daqueles observados para os produtos comerciais que apresentam cores similares (IP 0,5-3,2 e IM 6-8). Assim foi 20 obtido pigmento perolizado amarelo de muscovita recoberta com óxido de cério com alto brilho e alta qualidade.

#### Exemplo 2:

Um procedimento de revestimento foi adotado no qual 5,0 gramas de muscovita (-45 µm) foram dispersos em 500 mL de água destilada. O pH desta 25 suspensão foi ajustado para 3,0 com adição de solução a 1% de ácido clorídrico (HCl) e o sistema aquecido a 80°C, neste ponto 600 mL de solução a 1% PrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O foram lentamente adicionados, a uma vazão constante de 0,8 mL/min com auxílio de uma bomba peristáltica. O pH do sistema foi mantido constante em 5,5, por meio da adição de solução a 1% de NaOH. O precipitado

obtido foi lavado com água destilada e seco a 110°C por 12h. Os pigmentos secos foram calcinados a temperatura de 800°C.

A avaliação microscópica dos pigmentos confirmou que as plaquetas de mica muscovita estavam revestidas por camadas de óxido de praseodímio. As características de cor desse pigmento foram determinadas pelo método L\*a\*b\* e o brilho foi avaliado pela medida dos índices de perolização e metamerismo. Estes resultados estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros Colorimétricos, índices de perolização e metamerismo para pigmento de Mica-PrO<sub>2</sub>.

Parâmetros Colorimétricos			Brilho	
L*	a*	b*	IP	IM
37,69	3,49	5,28	1,4	1,74

10

O pigmento mica-PrO<sub>2</sub> apresentou valores de L\*, a\* e b\* correspondentes a um tom preto (Figura 4), evidenciado principalmente pelo baixo valor da coordenada L\*. Os valores de IP e de IM apresentaram valores próximos daqueles observados para os produtos comerciais que apresentam cores similares (IP 0,5-3,2 e IM 2-6). Assim foi obtido pigmento perolizado preto de muscovita recoberta com óxido de praseodímio com alto brilho e alta qualidade. De acordo com os dados da revisão de literatura não foram encontrados registros da pesquisa científica ou uso comercial deste tipo de pigmento.

### 20 Exemplo 3:

Um procedimento de revestimento foi adotado no qual 5,0 gramas de muscovita (-45 µm) foram dispersas em 500 mL de água destilada. O pH desta suspensão foi ajustado para 3,0 com adição de solução a 1% de ácido clorídrico (HCl) e o sistema aquecido a 80°C, neste ponto 600 mL de solução a 10% de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e 5% em mol de PrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O foram lentamente adicionados, a uma vazão constante de 0,8 mL/min com auxílio de uma bomba peristáltica. O pH do sistema foi mantido constante em 7,5, por meio da adição de solução a 1% de NaOH. O precipitado obtido foi lavado com água destilada e seco a 110°C por 12h. O pigmento seco foi calcinado a temperatura

25

de 800°C.

A variação da porcentagem em mol de  $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na faixa entre 5-7,5 possibilitou a obtenção de uma gama de pigmentos do tipo mica- $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Pr}_{(x)}\text{O}_2$  utilizando a mesma rota de síntese acima descrita.

5 A avaliação microscópica do pigmento confirmou que as plaquetas de mica muscovita estavam revestidas por camadas de óxido de cério dopado com praseodímio. As características de cor desse pigmento foram caracterizadas pelo método  $L^*a^*b^*$  e o brilho foi avaliado pela medida dos índices de perolização e metamerismo. Estes resultados estão resumidos na Tabela 3.

10 Tabela 3 – Parâmetros colorimétricos, índices de perolização e metamerismo para pigmento de Mica- $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_2$ .

Parâmetros Colorimétricos			Brilho	
L*	a*	b*	IP	IM
60,39	21,33	27,82	2,0	8,3

O pigmento mica- $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_2$  apresentou valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  correspondente a um tom laranja (Figura 5). Os valores de IP e de IM  
15 apresentaram valores próximos daqueles observados para os produtos comerciais que apresentam cores similares (IP 0,5-3,2 e IM 6-8). Assim foi obtido pigmento perolizado laranja de muscovita recoberta com óxido de cério dopado com praseodímio com alto brilho e alta qualidade. De acordo com os dados da revisão de literatura não foram encontrados registros da pesquisa  
20 científica ou uso comercial deste tipo de pigmento.

Nas Figuras 2-5, pode ser observado o aspecto visual das amostras de mica muscovita e de alguns dos pigmentos correspondentes aos exemplos citados, sendo possível verificar a concordância entre os dados de cores e a aparência dos produtos.

**REIVINDICAÇÕES:**

- 1) **“PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS”**, caracterizados pelo fato do substrato ser a mica do tipo muscovita recoberta por óxidos de terras-raras.
- 5 2) **“PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS”**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato da muscovita utilizada ser um mineral natural, micronizada até granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$  e delaminada até espessura inferior a 3  $\mu\text{m}$ , antes de sua utilização na síntese dos pigmentos.
- 10 3) **“PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS”**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do óxido de terra-rara utilizado no recobrimento da muscovita ser o óxido de cério.
- 15 4) **“PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS”**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato do óxido de terra-rara utilizado no recobrimento da muscovita ser o óxido de praseodímio.
- 20 5) **“PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS”**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato dos óxidos de terras-raras utilizados no revestimento da muscovita serem óxidos de cério dopados com praseodímio, em uma faixa de concentração de até 7,5% em mol.
- 25 6) **“PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS”**, de acordo com as reivindicações 1-5, caracterizados pelo fato do método de obtenção dos pigmentos ter sido o método da precipitação.
- 7) **“PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA**

COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS“, de acordo com as reivindicações 1-6, caracterizados pelo fato do método de obtenção dos pigmentos se basear no preparo de solução aquosa de muscovita, aquecimento desta solução em temperatura da ordem de 80°C e adição lenta de uma solução precursora de íons cério e/ou praseodímio, em pH controlado (5,0-8,0). Manutenção do meio reacional em aquecimento até completa formação dos pigmentos, separação dos pigmentos do meio reacional por decantação e calcinação dos pigmentos em temperatura da ordem de 600-1.000°C para obtenção do produto final.

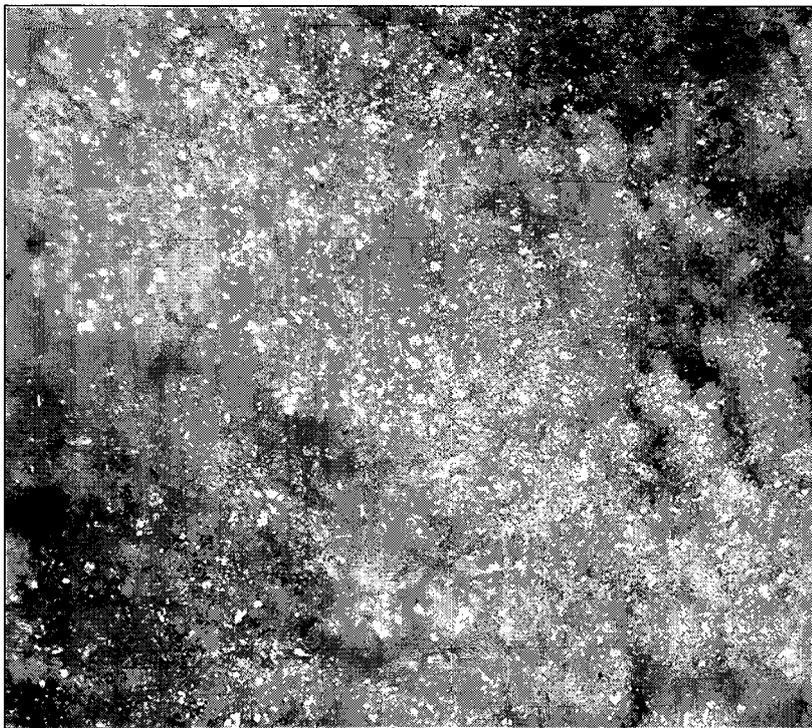
8) “PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS“, de acordo com as reivindicações 1, 3 e 7, caracterizado pelo fato de exibir cor amarela quando o óxido de recobrimento sobre a superfície da muscovita é o óxido de cério.

9) “PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS“, de acordo com as reivindicações 1, 4 e 7, caracterizado pelo fato de exibir cor variando de preto a cinza escuro quando o óxido de recobrimento sobre a superfície da muscovita é o óxido de praseodímio.

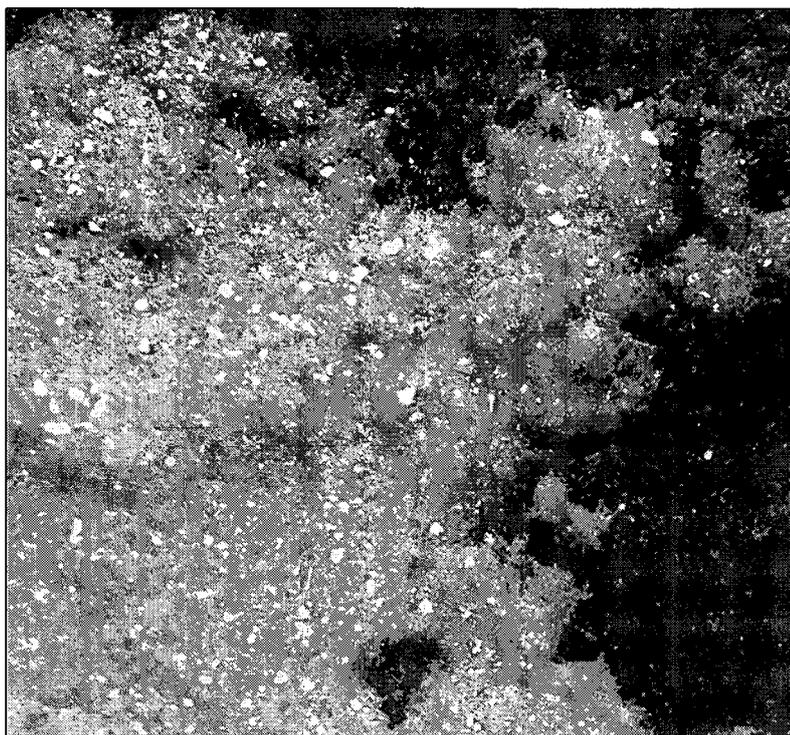
10) “PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS“, de acordo com as reivindicações 1, 5 e 7, caracterizados pelo fato de exibir cor em tons de laranja quando o óxido de recobrimento sobre a superfície da muscovita é o óxido de cério dopado com praseodímio em uma faixa de concentração de até 7,5% em mol.



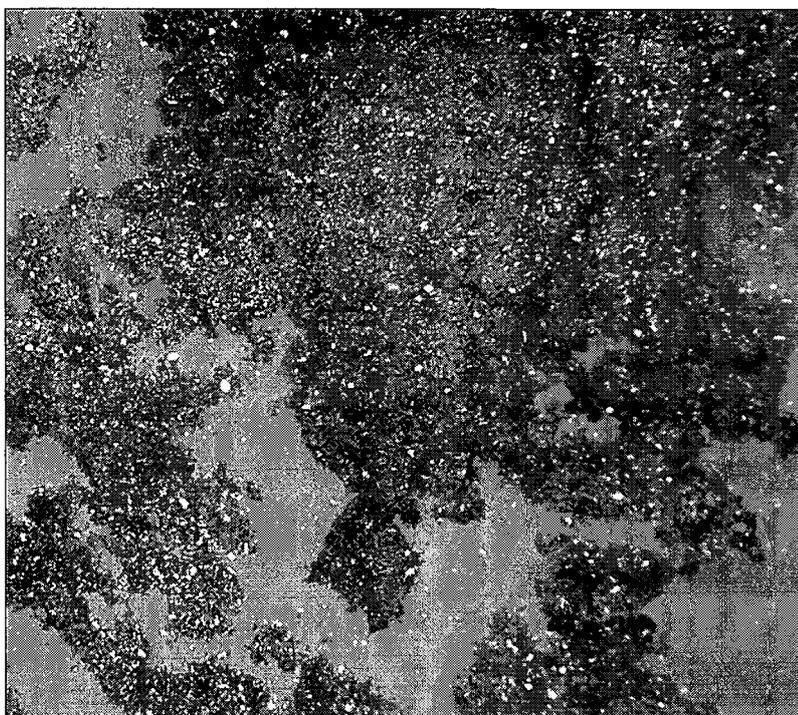
**Figura 1** – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pigmento mica-CeO<sub>2</sub>.



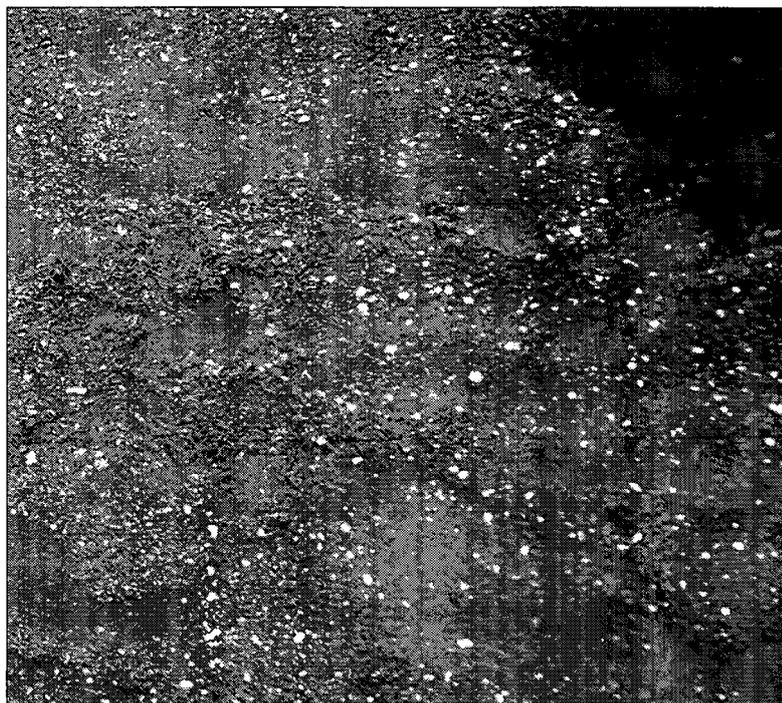
**Figura 2** – Imagem de microscopia óptica (modo reflexão) da muscovita utilizada na síntese dos pigmentos.



**Figura 3** – Imagem de microscopia óptica (modo reflexão) do pigmento mica-CeO<sub>2</sub>



**Figura 4** – Imagem de microscopia óptica (modo reflexão) do pigmento de mica-PrO<sub>2</sub>.



**Figura 5** – Imagem de microscopia óptica (modo reflexão) do pigmento de mica- $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_2$ .

**RESUMO**

Patente de Privilégio de Invenção para “**PIGMENTOS PEROLIZADOS A PARTIR DO RECOBRIMENTO DE MUSCOVITA COM ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS**”.

5 A presente Patente de Invenção se refere à síntese de pigmentos perolizados com base em recobrimento de mica do tipo muscovita com óxidos de terras-raras. A muscovita utilizada é brasileira, natural e oriunda da província pegmatítica da região Borborema-Seridó (divisa entre RN e PB). Para síntese dos pigmentos utilizou-se o método de precipitação. A muscovita utilizada na síntese foi micronizada a um tamanho de partículas inferior a 45  $\mu\text{m}$ . Para  
10 recobrimento da mica foram utilizados reagentes precursores de cério (Ce) e praseodímio (Pr), o que possibilitou a obtenção de novos tipos de pigmentos perolizados. Os pigmentos perolizados obtidos exibiram cores diferentes de acordo com o tipo de óxido utilizado como cobertura: mica-CeO<sub>2</sub> (amarelo), mica-PrO<sub>2</sub> (marrom - cinza escuro) e mica-Ce<sub>(1-x)</sub>Pr<sub>(x)</sub>O<sub>2</sub> (laranja).