



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

(21) BR 10 2013 007448-9 A2

(22) Data de Depósito: 28/03/2013
(43) Data da Publicação: 11/11/2014
(RPI 2288)



(51) Int.Cl.:
C04B 35/10

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PÓ CERÂMICO COLORIDO (ROSA E AZUL) À BASE DE ALUMINA

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) Inventor(es): Antonio Shigueaki Takimi, Carlos Perez Bergmann, Susana Maria Werner Samuel, Érika de Oliveira Dias de Macêdo

(57) Resumo: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PÓ CERÂMICO COLORIDO (ROSA E AZUL) À BASE DE ALUMINA. O presente invento descreve um método que permite a obtenção do pó à base de alumina já colorido, nas cores rosa e azul, sem necessidade de procedimentos posteriores para obtenção de cor, como ocorre atualmente em outros processos. Neste processo os pós cerâmicos à base de alumina são produzidos a partir da utilização de precursores metálicos que após o processo de queima resultam no pó à base de alumina nas cores rosa e azul, dessa forma não há necessidade de qualquer manipulação posterior, podendo ser seguidos normalmente os processos de conformação e queima. A presente invenção está relacionada à área odontológica para fabricação de acessórios ortodônticos e também para produção de peças cerâmicas em geral, para uso doméstico, industrial ou artístico.

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PÓ CERÂMICO COLORIDO (ROSA E AZUL) À BASE DE
ALUMINA

5 **Campo da Invenção**

O presente invento descreve um método que permite a obtenção do pó à base de alumina já colorido, nas cores rosa e azul, sem necessidade de procedimentos posteriores para obtenção de cor, como ocorre atualmente em outros processos. Neste processo os pós cerâmicos à base de alumina são produzidos a partir da utilização de precursores metálicos que após o processo de queima resultam no pó à base de alumina nas cores rosa e azul, dessa forma não há necessidade de qualquer manipulação posterior, podendo ser seguidos normalmente os processos de conformação e queima.

A presente invenção está relacionada à área odontológica para fabricação de acessórios ortodônticos e também para produção de peças cerâmicas em geral, para uso doméstico, industrial ou artístico.

Antecedentes da Invenção

Atualmente as peças cerâmicas coloridas são produzidas pela adição de pigmentos ao pó cerâmico, impregnação por solução com pigmentos nanométricos do compacto cerâmico à base de alumina pré-sinterizada ou por pintura da estrutura pós-sinterização. Em outros casos o pó cerâmico à base de alumina não é colorido, ele sofre o processo de pigmentação após a compactação ou após a sinterização. Desta forma o presente invento reduz as etapas necessárias para produção das peças cerâmicas coloridas, nas cores rosa e azul, pois o pó cerâmico já se encontra pigmentado e pode seguir o processamento de conformação e sinterização sem envolver nenhum procedimento adicional.

Alguns processos de pigmentação e coloração já foram desenvolvidos, esses processos envolvem a adição de pigmentos à matriz cerâmica, com homogeneização por meio de moinho de bolas, ou a deposição do pigmento

sobre a superfície do componente pós-sinterização. Tais processos podem levar a falhas na cobertura, problemas de homogeneização da cor e alteração nas propriedades químicas e mecânicas da camada superficial. Em tais processos, para alcançar a estabilidade é necessário que ocorra a dopagem, para que, com isso, seja modificada a estrutura intrínseca do óxido, tanto em relação à composição quanto à reatividade da superfície. Outros processos utilizam a pigmentação por impregnação com soluções compostas de precursores organometálicos de estrutura nanométrica da peça cerâmica pré sinterização o que gera um processo adicional antes da sinterização que pode induzir a falhas pela manipulação do material a verde. Há ainda o processo de pigmentação por adição de óxido de cobalto diretamente ao pó cerâmico à base de zircônia, no entanto este processo só é estabelecido para cerâmica à base de zircônia.

Do que se depreende da literatura pesquisada e no âmbito patentário, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Os documentos citados a seguir tratam de processos para colorir pós cerâmicos, porém nenhum descreve processo semelhante ao proposto nesta presente invenção.

O documento PI0601487-9 A2 – 10/04/2006, “Processo de produção de componentes cerâmicos à base de alumina e/ou zircônia coloridos por pigmentos nanométricos”. Utiliza a pigmentação por impregnação com soluções compostas de precursores organometálicos de estrutura nanométrica da peça cerâmica pré-sinterização o que gera um processo adicional antes da sinterização que pode induzir falhas pela manipulação do material a verde.

O documento PI0504967-9 A2 – 31/10/2005, “Vitrocerâmico do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$)” não tem relação com processos de pigmentação.

O documento CN101475374 (A) – 08/07/2009, “Baby blue zirconia ceramic preparation and product obtained thereby” estabelece um processo utilizado apenas para pós cerâmicos a base de zircônia.

O documento US 2007269762 (A1) – 22/11/2007, “Method of adhering ceramic particles on an orthodontic bracket” não está relacionado à pigmentação do material.

5 O documento JP9208295 (A) – 12/08/1997, “Wear resistant alumina ornamental member and production thereof”. O invento utiliza um processo em que a pigmentação é feita utilizando um composto a base de óxido de magnésio e /ou óxido de silício adicionado ao pó de alumina.

10 O documento JP2283653 (A) – 21/11/1990, “Production of powder-sintered article and coloring method thereof. Utiliza um processo onde a coloração ocorre após a sinterização da peça.

Sumário da Invenção

15 A presente invenção descreve o desenvolvimento de uma cerâmica à base de alumina nas cores rosa e azul por meio de formulação de uma solução química contendo nitrato de alumínio, ureia e nitrato de cromo para produção do pó cor de rosa, e, nitrato de alumínio, ureia e nitrato de cobalto para produção do pó azul. A partir da solução obtida pelos compostos, é realizado o aquecimento para produção do pó cerâmico, que após moagem é submetido à prensagem uniaxial e sinterização em forno tipo mufla resultando peças de
20 cerâmica nas cores rosa ou azul, com controle da tonalidade.

A partir da produção do pó já colorido, é possível controlar a cor diminuindo a chance de heterogeneidade de cor, além disso, esse processo permite que sejam reduzidas as etapas no processo de produção de peças cerâmicas coloridas o que pode gerar agilidade no processo de produção e
25 com isso reduzir custos, além de diminuir as chances de incorporação de impurezas pela manipulação do material, na pré-sinterização e de falhas, após a sinterização. Este processo por gerar os pós já coloridos permite também a utilização de qualquer processo de conformação.

30 O presente invento descreve um método que permite a obtenção do pó à base de alumina já colorido, nas cores rosa e azul, sem necessidade de procedimentos posteriores para obtenção de cor, como ocorre atualmente em

outros processos. Neste processo os pós cerâmicos à base de alumina são produzidos a partir da utilização de precursores metálicos que após o processo de queima resultam no pó à base de alumina nas cores rosa e azul, dessa forma não há necessidade de qualquer manipulação posterior, podendo ser seguidos normalmente os processos de conformação e queima.

É um objeto da presente invenção, o processo de produção de pó à base de alumina colorido, preferencialmente nas cores rosa e azul, obtido a partir da utilização de precursores metálicos que após o processo de queima resultam no pó à base de alumina nas cores rosa e azul.

Em uma realização preferencial a produção do pó rosa acontece através da combinação de pó nitrato de cromo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, pó nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, e pó de ureia $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ solubilizados em água, na proporção de 2x1 na relação água/pó, sob agitação, a 50°C , por cerca de 20 minutos. Seguida de aquecimento a 1300°C por uma hora.

Em uma realização preferencial a produção do pó azul acontece pela combinação de pó de nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, pó de nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e pó de uréia $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ com solubilização a 50°C , por cerca de 20 minutos e aquecimento a 500°C , por 25 minutos.

Descrição Detalhada da Invenção

Para produção do pó rosa, foi estabelecida uma combinação ótima de 0,71g de pó nitrato de cromo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 20g de pó nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, e 10 g do pó de uréia $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ solubilizados em água destilada, na proporção de 2x1 na relação água/pó, sob agitação, a 50°C , por 20 minutos, para permitir completa solubilização e uniformidade da mistura, seguida por dois ciclos de aquecimento. No primeiro ciclo a solução foi aquecida a 700°C , em forno elétrico, tipo mufla N480D, ficando neste patamar por 5 minutos, resultando em um pó de coloração heterogênea. No segundo ciclo, o pó foi redistribuído em cadinhos maiores e aquecido a 1300°C , em forno tipo mufla Jung LF0916

(Jung, Blumenau – SC, Brasil) por 1 hora, resultando em um pó de coloração rosa homogênea.

Para produção do pó azul estabeleceu-se a combinação ótima de 0,8g do pó de nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 19,6g do pó de nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e 8g do pó de ureia $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ com solubilização a 50°C , por 20 minutos e aquecimento a 500°C , por 25 minutos.

Exemplos

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo 1

Para alcançar a melhor combinação de fatores que levassem a um pó com coloração rosa homogênea, foram testadas várias alternativas. Primeiramente foram combinados 0,0148g de pó nitrato de cromo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro – RJ, Brasil), 20g de pó nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro – RJ, Brasil) e 8 g do pó de uréia $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro – RJ, Brasil) sendo solubilizados em 15ml de água destilada com o auxílio do agitador magnético C-MAG HS7 (IKA®, São Paulo – SP, Brasil) a 50°C , por 20 minutos. Em seguida a mistura foi aquecida a 500°C em forno elétrico tipo mufla N480D (Sanchis, Porto Alegre – RS, Brasil), por 20 minutos, resultando em um pó de coloração esverdeada heterogênea. Em uma nova tentativa foram mantidas as proporções de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ variando as concentrações de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ de 0,005g a 0,009g mantendo-se a sequência metodológica descrita anteriormente. Em todos os casos resultou um pó de coloração esverdeada heterogênea. Aumentou-se então a concentração de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ variando agora de 0,03g a 0,06g. A partir da concentração 0,06g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ obteve-se um pó de coloração rosa heterogêneo. Nesse momento as concentrações de 0,06g, 20g e 8g dos compostos $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, respectivamente, foram mantidas e iniciou-se um processo de ajuste de pH da solução. Foram testadas variações de pH de 2 a 4, resultando em pós com coloração rosa ainda

heterogênea. Aumentou-se novamente a concentração de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ para 0,07g com 20g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e concentrações variando de 10g a 20g de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, solubilizados em água destilada, na proporção de 2x1 na relação água/pó. O pó resultante continuava de cor rósea heterogênea. Aumentou-se para 0,71g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, combinado com 20g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e 10g de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ obtendo-se um pó de coloração mais uniforme, mas com presença de amarelo. Alterou-se a concentração de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ para 0,994g mas o pó voltou a ter coloração esverdeada. Manteve-se a concentração de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ em 0,71g e de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ em 20g e 10g respectivamente, modificando-se a temperatura de aquecimento para 700°C. Ao sair do forno o pó apresentava-se com coloração rosa homogênea, mas ao resfriar passava para uma cor heterogênea. Aqueceu-se novamente esse pó a uma temperatura de 1300°C em forno tipo mufla Jung LF0916 (Jung, Blumenau – SC, Brasil) por 1 hora, resultando em um pó de coloração rosa homogênea mesmo após o resfriamento.

15 Exemplo 2

Para a produção do pó cerâmico na cor azul, foram testadas quatro combinações, antes de alcançar o processo final. Primeiramente foram utilizados 0,2g do pó de nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro – RJ, Brasil), 19,6g do pó de nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro – RJ, Brasil) e 8g do pó de uréia $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro – RJ, Brasil) solubilizados em água destilada, na proporção de 2x1 na relação água/pó. Esta solução foi misturada e mantida sob agitação (agitador magnético C-MAG HS7 -IKA®, São Paulo, SP, Brasil), a 50°C, por 20 minutos, para permitir completa solubilização e uniformidade da mistura. Posteriormente, a solução obtida foi aquecida em forno tipo mufla N480D (Sanchis, Porto Alegre – RS, Brasil), a 500°C, por 25 minutos, resultando em um pó de coloração azulada e verde. Aumentou-se a concentração de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ para 0,4g o que resultou em um pó de coloração azulada e com um pouco de verde. Passou-se então para 0,6g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ o que resultou em um pó de coloração azulada bem clara. Aumentou-se novamente a concentração de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ para 0,8g, mantendo-se a

concentração dos demais componentes e os processos de solubilização e queima, resultando em um pó de coloração azul homogênea.

Exemplo 3:

5 A confecção das peças cerâmicas coloridas seguiu o processamento cerâmico convencional para obtenção das peças sinterizadas que envolve formulação, conformação, secagem e queima.

10 Na fase de formulação foram adicionados o feldspato (Del Porto Porcelana, Eldorado do Sul - RS, Brasil) e os aditivos para prensagem. Os pós de alumina e feldspato foram misturados usando acetona como meio de homogeneização, seguida de secagem em estufa a 50°C. A seguir, foram adicionados os aditivos de prensagem: 0,5% em peso, de estearato de cálcio $\text{Ca}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2$, 3% em peso, em solução 10%, de álcool polivinílico (PVA) e 3% em peso de polietilenoglicol (PEG). Esta mistura foi homogeneizada manualmente e levada para estufa, a 50°C, por 4 horas, para
15 permitir a secagem antes de passar pela peneira *mesh* 24 ABNT, para desaglomeração. Em seguida, o pó foi colocado em um recipiente fechado, por um período de 24 horas, em temperatura ambiente para uniformizar. Após esse período, os pós passaram por um processo manual de moagem, com o auxílio de gral e pistilo para finalizar o processo de homogeneização.

20 As peças foram conformadas em discos de 12 mm de diâmetro e 1,2 ($\pm 0,2$) mm de espessura, a pressão de conformação utilizada na prensagem uniaxial foi de 100MPa. A secagem foi feita em temperatura ambiente, por 24 horas, e em seguida, em estufa a 100°C, por mais 24 horas, antes da queima, para evitar a remoção brusca da água e dos aditivos, o que poderia gerar
25 trincas e comprometer as propriedades do material. A queima foi realizada em forno tipo mufla Jung LF0916 (Jung, Blumenau – SC, Brasil). A queima foi realizada em um ciclo inicial com uma taxa de aquecimento de 100°C/h, até um patamar de 400°C, ficando nesta temperatura por mais 1 hora. O segundo ciclo apresentou uma taxa de aquecimento de 150°C/h até o patamar final (1550°C
30 ou 1450°C).

A avaliação colorimétrica utilizou como parâmetros o sistema CIELab, o que permitiu avaliar as cores antes e após o processo de sinterização. As peças prensadas e não sinterizadas apresentaram parâmetros colorimétricos correspondentes às cores desejadas, isto é, predomínio de a^{*+} e b^{*-} para o rosa, e, a^{*-} e b^{*-} , para o azul. As peças rosa e azul após a sinterização seguiram o mesmo padrão colorimétrico obtido nas peças antes da sinterização, demonstrando que a pigmentação se manteve estável após as peças serem submetidas às altas temperaturas de sinterização.

Reivindicações

- 5 1) Processo de Produção de Pó Cerâmico Colorido (Rosa e Azul) à Base de Alumina, **caracterizado** por compreender uma mistura envolvendo pó de nitrato de cromo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, pó nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e pó de uréia $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ para obtenção da cerâmica rosa.
- 10 2) Processo de Produção de Pó Cerâmico Colorido (Rosa e Azul) à Base de Alumina, **caracterizado** por compreender uma mistura envolvendo pó de nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, pó de nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e pó de ureia $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ para a obtenção da cerâmica azul.
- 15 3) Processo de Produção de Pó Cerâmico Colorido (Rosa e Azul) à Base de Alumina de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por adicionar a mistura dos pós de nitrato de cromo e nitrato de alumínio numa proporção de 2/1 seguida da correspondente solubilização em água.
- 20 4) Processo de Produção de Pó Cerâmico Colorido (Rosa e Azul) à Base de Alumina de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** por adicionar a mistura dos pós de nitrato de cobalto e nitrato de alumínio em quaisquer proporções seguida da correspondente solubilização em água.
- 25 5) Processo de Produção de Pó Cerâmico Colorido (Rosa e Azul) à Base de Alumina de acordo com as reivindicações 1-4 **caracterizado** por compreender agitação e aquecimento da mistura a 50°C , por 20 minutos.
- 30 6) Processo de Produção de Pó Cerâmico Colorido (Rosa e Azul) à Base de Alumina de acordo com as reivindicações 1, 3 e 5 **caracterizado** por compreender um ciclo de aquecimento a 700°C , em forno elétrico, tipo mufla, ficando neste patamar por 5 minutos.
- 35 7) Processo de Produção de Pó Cerâmico Colorido (Rosa e Azul) à Base de Alumina de acordo com as reivindicações 1, 3, 5 e 6 **caracterizado** por compreender um segundo ciclo de aquecimento a 1300°C , em forno elétrico, tipo mufla, ficando neste patamar por 1 hora.
- 35 8) Processo de Produção de Pó Cerâmico Colorido (Rosa e Azul) à Base de Alumina de acordo com as reivindicações 2, 4 e 5 **caracterizado** por compreender um ciclo de aquecimento a 500°C , em forno elétrico, tipo mufla, ficando neste patamar por 25 minutos.

Resumo

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PÓ CERÂMICO COLORIDO (ROSA E AZUL) À BASE DE ALUMINA

O presente invento descreve um método que permite a obtenção do pó
5 à base de alumina já colorido, nas cores rosa e azul, sem necessidade de
procedimentos posteriores para obtenção de cor, como ocorre atualmente em
outros processos. Neste processo os pós cerâmicos à base de alumina são
produzidos a partir da utilização de precursores metálicos que após o processo
de queima resultam no pó à base de alumina nas cores rosa e azul, dessa
10 forma não há necessidade de qualquer manipulação posterior, podendo ser
seguidos normalmente os processos de conformação e queima.

A presente invenção está relacionada à área odontológica para
fabricação de acessórios ortodônticos e também para produção de peças
cerâmicas em geral, para uso doméstico, industrial ou artístico.