

**Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická**

**Environmentální aspekty anorganických pigmentů  
Markéta Kadeřávková**

**Bakalářská práce  
2013**

**University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology**

**Environmental aspects of inorganic pigments  
Markéta Kadeřávková**

**Bachelor work  
2013**

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Markéta Kadeřávková**  
Osobní číslo: **C09236**  
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**  
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**  
Název tématu: **Environmentální aspekty anorganických pigmentů**  
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

V 90. letech XX. století společnost CIBA-Geigy rozdělila prvky, které se vyskytují v anorganických pigmentech, do tří skupin. V první skupině (nejvyšší stupeň omezení) je: Pb, Cr<sup>6+</sup>, Sb, Cd, Se, As. Druhá skupina (směřující k možnému omezení) obsahuje: Co, Cu, Ni, Cr<sup>3+</sup>, Mn, Sr, Ba, Zn, V, Al. Třetí skupina (zcela bezproblémová) zahrnuje: Ti, Sn, Zr, Fe, Bi, Nb, Mo, W, Mg, Ca a lanthanoidy.

1. Vypracujte literární rešerši, která se zaměří na anorganické pigmenty z pohledu jejich ekologické a hygienické závadnosti.
2. Soustřeďte se na základní anorganické pigmenty a ze skupiny speciálních na keramické, které obsahují problematické prvky.
3. Ověřte, zda jsou deklarovány v literatuře jako problematické a zda jsou pigmenty s obsahem těchto prvků vyráběny a dostupné na trhu.
4. Výsledky zpracujte formou bakalářské práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Všechna dostupná chemická literatura.**

Vedoucí bakalářské práce:

**prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.**

Katedra anorganické technologie

Konzultant bakalářské práce:

**Ing. Nataliia Oleksandrivna Gorodylova, Ph.D.**

Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce:

**25. února 2013**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**19. července 2013**



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2013

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb. autorského zákona, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 15.7.2013

.....  
Markéta Kadeřávková

# OBSAH

1	ÚVOD .....	12
2	DĚLENÍ A POUŽITÍ PIGMENTŮ .....	14
3	VLIV NA ZDRAVÍ, TOXIKOLOGIE PIGMENTŮ A PLNIV .....	15
3.1	Toxicita .....	15
3.1.1	Akutní toxicita .....	15
3.1.2	Dráždivé působení .....	16
3.1.3	Toxicita po opakované aplikaci .....	16
3.1.4	Chronická toxicita .....	16
3.2	Fyzikální ohrožení .....	17
3.2.1	Potenciál hoření s rizikem popálení .....	17
3.2.2	Elektrostatický výboj .....	17
3.2.3	Zplodiny hoření .....	18
3.2.4	Reaktivita .....	18
4	ZÁKLADNÍ BAREVNÉ ANORGANICKÉ PIGMENTY .....	19
4.1	Sloučeniny chromu .....	20
4.1.1	Bezpečnostní profil chromu a olova .....	20
4.1.2	Pigmenty oxidu chromitého („chromoxidové“) .....	21
4.1.2.1	Hydratovaný oxid chromitý .....	21
4.1.2.2	Oxid chromitý .....	21
4.1.3	Chromanové pigmenty .....	23
4.1.3.1	Chromové žlutě .....	23
4.1.3.2	Chromové oranže a červeně .....	24
4.1.3.3	Molybdátová červeně .....	24
4.1.3.4	Chromové zeleně .....	25
4.1.3.5	Toxikologie a ochrana zdraví při práci .....	25
4.1.3.6	Environmentální aspekty .....	26

4.1.3.7	Klasifikace a značení .....	27
4.2	Kademnaté pigmenty .....	28
4.2.1	Bezpečnostní profil kadmia a selenu .....	28
4.2.2	Environmentální a toxikologické aspekty.....	29
4.2.3	Dostupnost na trhu .....	30
4.3	Ultramaríny .....	30
4.3.1	Použití .....	31
4.3.2	Toxikologie a environmentální aspekty.....	31
4.3.3	Dostupnost na trhu .....	32
5	BAREVNÉ KERAMICKÉ PIGMENTY .....	33
5.1	Spinelové pigmenty.....	33
5.2	Zirkonové pigmenty .....	34
5.3	Pigmenty rutilového typu .....	34
5.4	Environmentální aspekty.....	34
5.5	Dostupnost na trhu .....	35
6	LEGISLATIVA .....	36
6.1	Legislativa Evropské unie .....	36
6.1.1	Zatřídění.....	36
6.1.2	Značení.....	36
6.1.3	Bezpečnostní hodnotové listy (SBD).....	37
6.1.4	Aspekty průmyslové hygieny a ochrany bezpečnosti práce .....	38
6.1.5	Aspekty životního prostředí.....	39
6.1.6	Likvidace odpadů.....	39
6.1.7	Zdroje emisí .....	40
6.1.8	Nežádoucí, nechtěné uvolňování látek .....	40
6.1.9	Zodpovědná péče .....	40
6.1.10	Těžké kovy v potravinářských obalech .....	41

6.2	Legislativa v Evropské unii a ve světě .....	42
7	ZÁVĚR .....	44
8	LITERATURA .....	46
9	SEZNAM TABULEK .....	48



Děkuji prof. Ing. Petře Šulcové, Ph.D. za odbornou pomoc, rady a připomínky.  
Zároveň děkuji i své rodině, které mě během studia velmi podporovala.

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá barevnými anorganickými pigmenty, jež spadají do kategorie základních a keramických pigmentů z pohledu jejich ekologické a hygienické závadnosti. Konkrétně se zaměřuje na sloučeniny obsahující prvky s nejvyšším stupněm omezení a na prvky směřující k možnému omezení, které definovala společnost CIBA-Geigy. Podrobně jsou zde popsány pigmenty chromu, kadmia a ultramaríny. Z keramických pigmentů jsou to spinelové a zirkonové pigmenty a pigmenty rutilového typu.

Cílem literární rešerše je ověřit, zda jsou tyto pigmenty deklarovány v literatuře jako problematické a zda jsou vyráběny a dostupné na trhu. Práce se také zabývá obecným vlivem pigmentů na zdraví, dále danou legislativou.

### Klíčová slova:

Barevné anorganické pigmenty

Základní pigmenty

Keramické pigmenty

Ekologická a hygienická závadnost

Dostupnost na trhu

Zdraví

Legislativa

## **ABSTRACT**

This thesis deals with coloured inorganic pigments which fall into the category of basic and ceramic pigments in terms of their environmental and health hazard. Specifically, it focuses on compounds containing elements with the highest degree of limitation and on elements leading to possible limitations, which have been defined by CIBA-Geigy company. Chromium pigments, cadmium pigments and ultramarines are described in detail. From the ceramic pigments these are spinel and zircon pigments and pigments of rutile type.

The aim of this literary research is to verify whether they are declared in the literature as problematic and whether these pigments are manufactured and available at the market. This thesis is also concerned with general influence of pigments on health, then with given legislation.

### Key words:

Coloured inorganic pigments

Basic pigments

Ceramic pigments

Environmental and health hazard

Available at the market

Health

Legislation

# 1 ÚVOD

Pojem pigment vychází z latinského pigmentum. Vyjadřoval barvu, nebo barevnou látku, později znamenal barevné dekorování. Výraz pigment se také používá pro označení složek buněčných membrán. Teprve ve dvacátém století získal význam, jaký známe dnes a používáme jej v chemickém průmyslu.<sup>1</sup>

Pigmenty jsou práškové látky, které mají po rozptýlení ve vhodném prostředí krycí nebo vybarvovací schopnost. Mohou mít i další speciální vlastnosti - antikorozní, vysokou termickou a chemickou odolnost v případě keramických a smaltařských pigmentů, lesklé, perleťové a luminiscenční. Pigmenty se aplikují do prostředí zvaných pojiva, a to do organických nátěrových hmot nebo do anorganických pojiv jako silikáty, plasty, pryž, sklovina glazur a smaltů, stavební a keramické hmoty a jiné. Pigmenty se v pojivech nerozpouštějí, pouze se jemně dispergují, čímž pojivo s aplikovaným pigmentem tvoří heterogenní směs. Nanášením těchto heterogenních směsí na vhodné podklady, např. na keramické nebo kovové materiály, vznikají ochranné vrstvy, které prodlužují životnost výrobků a zefektivňují jejich použití, příznivě ovlivňují vzhled a rozšiřují možnosti použití různých materiálů. Z estetického hlediska pigmenty pozitivně ovlivňují životní i pracovní prostředí. Podobné účinky mají i barviva, jsou to však organické látky, které jsou na rozdíl od anorganických pigmentů dobře rozpustné v daném prostředí.<sup>1,2</sup>

Využití pigmentů a barviv lidstvem se datuje od jeho počátků, od doby kamenné. Člověk využíval snadno dostupné, převážně anorganické pigmenty jako jsou okry a hlinky, které po jemném roztlučení a smíšení s tukem používal jako první jednoduché malířské barvy. Lidé též využívali ke kresbě i zvířecí krev. Z rané historie jsou pravděpodobně nejznámějším příkladem jeskynní malby v Lascaux ve Francii a Altamire ve Španělsku. Realistické kresby zde zpodobňují většinou zvířata namalovaná s použitím dřevěného uhlí a barevných hlinek - okrů. Jejich vznik se klade do období končící starší doby kamenné (paleolitu). Na našem území jsou známy nálezy červeného hematitového prášku v okolí paleolitických ohnišť na vrchu Landek v Ostravě, jejichž stáří je 21 až 23 tisíc let.

K barvení různých materiálů se používaly také pigmenty organické, které vznikaly přirozenou přeměnou rostlinných nebo živočišných látek. V současnosti se vyrábějí převážně uměle, stejně jako pigmenty anorganické.<sup>1,2,3</sup>

Ačkoli se již ve starém Egyptě některé pigmenty, jako např. olovnatá běloba vyráběly synteticky, skutečné průmyslové výroby se datují před více než 200 lety. Kolem roku 1805 se největším objevem stala výroba chromové žlutě ( $\text{PbCrO}_4$ ). Tu na svých obrazech proslavil hlavně Vincent van Gogh. Po chromové žluti následovaly chromová oranž, červeň a oxid chromitý. Mezi nejdůležitější výrobce pigmentů se dnes řadí USA, Evropa a stále více také Čína.<sup>2</sup>

V 90. letech dvacátého století společnost CIBA-Geigy rozdělila prvky, které se vyskytují v anorganických pigmentech do tří skupin. V první skupině (s nejvyšším stupněm omezení) je: Pb,  $\text{Cr}^{6+}$ , Sb, Cd, Se, As. Druhá skupina (směřující k možnému omezení) obsahuje: Co, Cu, Ni,  $\text{Cr}^{3+}$ , Mn, Sr, Ba, Zn, V, Al. Třetí skupina (zcela bezproblémová) zahrnuje: Ti, Sn, Zr, Fe, Bi, Nb, Mo, W, Mg, Ca, lanthanoidy. Tato literární rešerše se zaměřuje na barevné základní a keramické anorganické pigmenty obsahující prvky z první a druhé skupiny z pohledu jejich ekologické a hygienické závadnosti.

## 2 DĚLENÍ A POUŽITÍ PIGMENTŮ

Pigmenty se podle způsobu výroby dělí do dvou skupin, na přírodní a syntetické. Přírodní pigmenty se vyrábějí mletím hornin a rozplavováním sedimentů. Syntetické pigmenty se vyrábějí uměle, většinou srážecími nebo termickými pochody.

Podle chemické povahy se pigmenty dělí do dvou základních skupin, pigmenty organické a pigmenty anorganické. Anorganické pigmenty jsou produkovány ve vyšší míře, z hlediska spotřeby mají větší význam, avšak význam a spotřeba organických pigmentů není též zanedbatelná. Anorganických pigmentů existuje vysoký počet, ale obecnější využití má pouze 20-30 z nich. Vyrábějí se ve velkém množství a jejich výroba patří k základním chemickým technologiím.<sup>1,2</sup> Další důležité dělení anorganických pigmentů vyplývá z jejich vlastností a využití. „Základní“ neboli „klasické“ pigmenty plní základní pigmentovou funkci – kryjí, resp. vybarvují. Základní pigmenty dále dělíme na bílé (kryjí) a barevné (kryjí a vybarvují). Další významnou skupinou jsou pigmenty „speciální“. Jsou nositelé různých speciálních vlastností a řadí se k nim pigmenty antikorozi, keramické a smaltařské, lesklé, perleťové a luminiscenční.<sup>6</sup> Anorganických pigmentů využívá průmysl nátěrových hmot, gumárenský, papírenský, kožedělný, keramický průmysl, stavebnictví, metalurgie, elektrotechnika, stavebnictví.

Chemické složení anorganických pigmentů je poměrně jednoduché. Jde o oxidy, sulfidy, sírany, chromany, fosforečnany, uhličitany atd. Jejich chemismus přípravy je poměrně jednoduchý. Při výrobě pigmentů je však třeba splnit vysoké nároky na jejich kvalitu. Tu určují jejich fyzikálně-optické vlastnosti, jako je krycí schopnost a barevnost. Chemické vlastnosti jako je obsah nečistot, reaktivita a technologické vlastnosti, jako je dispergovatelnost a velikost a tvar částic. Vlastní technologie výroby anorganických pigmentů tedy patří mezi nejnáročnější.<sup>1,2</sup>

## 3 Vliv na zdraví, toxikologie pigmentů a plniv

### 3.1 Toxicita

Toxicita (jedovatost) je velmi významnou vlastností pigmentů. Anorganické pigmenty mají nízký toxický potenciál, což ale nemusí platit pro ty, jež obsahují těžké kovy. Toxicita je také úzce spjata s jejich chemickou reaktivitou. Většina potencionálně zdraví nebezpečných pigmentů vykazuje velmi nízkou rozpustnost v tělních tekutinách, a proto i toxicita materiálů obsahujících tyto pigmenty se zdá na první pohled velmi nízká jak pro člověka, tak i pro životní prostředí. Nicméně v životním cyklu produktu se často vyskytuje slabý článek, který bývá na začátku nebo konci cyklu a který může mít za následek uvolnění nebezpečné látky. Například spalováním produktů, jež jsou barveny anorganickými pigmenty obsahující kadmium, nebo olovo, vzniká popílek, který může obsahovat těžké kovy. Ty se mohou dostat do spodních vod. Vedlejší produkty rizikové pro životní prostředí mohou také vznikat těžbou a úpravou rud těžkých kovů.

Silně toxické jsou olovnaté pigmenty a pigmenty obsahující chromany. Některé pigmenty obsahují složky, které jsou sice toxické (např. barnaté sloučeniny), ale pokud jsou ve formě kyselinově těžko rozpustné ( $\text{BaSO}_4$ ), procházejí lidským organismem bez účinku, lze je tedy považovat za netoxické. Avšak v kyselinách dobře rozpustný  $\text{BaCO}_3$  je toxický. Kadmiové pigmenty jsou v pigmentové podobě pokládány za více méně netoxické. Avšak při jejich výrobě se používá rozpustných solí, které jsou silně toxické. Proto je velmi důležité dodržování správných průmyslových postupů a bezpečnostních předpisů, které minimalizují potencionální rizika.<sup>2,5</sup>

#### 3.1.1 Akutní toxicita

Akutní toxicita látky vyjadřuje její škodlivé působení při jednorázovém či krátkodobém působení. Toxická látka může vniknout do těla cestou orální (úst) do trávicího traktu, kontaktem s pokožkou, nebo inhalací do dýchacích cest.

„Běžnou míru pro akutní toxicitu je hodnota  $\text{LD}_{50}$ , střední letální dávka. Hodnota  $\text{LD}_{50}$  je množství látky (při orální aplikaci obvykle v mg látky/kg tělesné hmotnosti pokusného zvířete), která vede po jednorázové aplikaci (orální, dermální nebo inhalační) ke smrti 50 % jedné skupiny pokusných zvířat (většinou se jedná o krysy). Vysoká hodnota  $\text{LD}_{50}$  odpovídá nízké toxicitě.“<sup>1</sup>

### 3.1.2 Dráždivé působení

Působení chemických látek na pokožku, oči a sliznice je laboratorně stanovováno hodnocením tkání po kontrolované expozici. Třídění látek na nedráždivé, dráždivé a leptavé vychází ze stupně a reverzibility poškození tkání a sliznic.

Iritace je lokalizovaná reakce po jednorázové expozici pokožky nebo oka. Charakteristické je zčervenání či otok, ale může dojít i k usmrcení buněk. Každé pozorování musí být zaprotokolováno.

Leptavé látky svým chemickým působením způsobují na místě kontaktu viditelná poškození nebo nevratné změny živé tkáně. Dráždivý efekt mohou zapříčinit i pomocné prostředky obsažené v obchodních produktech.

### 3.1.3 Toxicita po opakované aplikaci

Zkoumaná látka je opakovaně podávána po dobu 28 dnů, při subchronických studiích po dobu 90 dnů pokusným zvířatům. Zákon o chemických látkách platný v EU ukládá, že je-li látka s hodnotou *R* 48, což znamená nebezpečí vážného poškození zdraví při delší expozici, musí být označena větou *R* 48.<sup>1</sup> Od roku 2008, kdy Evropská unie přijala Nařízení (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí se postupně v zemích EU přechází z *R* a *S* vět na *H* a *P* věty. Nařízení vychází ze stávajících předpisů, ale vytváří nový odlišný systém klasifikace a označování nebezpečných látek a směsí. První novela vstoupila v platnost v prosinci 2010, druhá novela vstupuje v platnost postupně do poloviny roku 2015. Její pracovní název je Globálně harmonizovaný systém klasifikace a označování chemických látek a směsí (GSH). Předpokládá se, že systém bude používán i státy mimo EU, jako USA, Kanada, Japonsko a další.<sup>4</sup>

### 3.1.4 Chronická toxicita

Chronická toxicita vyjadřuje nepříznivé zdravotní efekty po opakované aplikaci chemické látky v průběhu celé doby života zvířat. Za chronickou toxicitu je považován i stav, kdy dojde ke zpožděnému nástupu toxického efektu.

Studie na chronickou toxicitu se u zvířat zaměřují na stanovení možného karcinogenního potenciálu látky. Karcinogenitou se rozumí schopnost dané látky vyvolat



v těle tvorbu zhoubných nádorů. Výzkumy ukazují, že řadu zhoubných nádorů způsobují genetické změny (mutace) v buněčném systému těla.

Riziko přináší nejen ohrožení expozicí prachu u jemně rozptýlených pigmentů, ale hrozí též riziko zdravotního poškození inhalací samotných pigmentů. A to i tehdy, jsou-li pigmenty ve formě inertních částic. Každý práškový materiál může vést k poškození plic. Proto je důležité při práci s těmito látkami používat doporučené ochranné pomůcky, jako jsou protiprachové masky, uzavřené systémy atd.

## **3.2 Fyzikální ohrožení**

Pigmenty lze obecně považovat za látky nerozpustné a inertní. Nejčastěji jde o jemně rozptýlené krystalické látky, které vykazují nízký potenciál fyzikálního ohrožení, jsou-li dodrženy běžné podmínky ochrany a bezpečnosti práce. Přesto je nutné brát v úvahu tyto možnosti fyzikálního ohrožení.

### **3.2.1 Potenciál hoření s rizikem popálení**

- Samoohřev (samovznícení)
- Deflagrace
- Výbuch prachu

K samovznícení může dojít při směšování a záhřevu monoazopigmentu s chromanem olovnatým. Dochází k rozpadu doutnáním. K procesu může dojít i při mletí nebo sušení rozprašováním, kdy se do organického pigmentu dostanou nežádoucí stopy těžkého kovu.

### **3.2.2 Elektrostatický výboj**

Pigmenty, jako jemně rozptýlené látky se mohou při procesech přenosu nebo výroby na povrchu elektrostaticky nabít, to může vést k tvorbě jisker a požárů. Nebezpečí lze vyloučit uzemněním zařízení sloužících k výrobě pigmentů. Zvláštní bezpečnostní opatření je třeba zajistit při zacházení s pigmenty v obalech z umělých hmot, též při plnění a vyprazdňování velkých zásobníků. Zvláště je toto důležité v přítomnosti par hořlavých rozpouštědel, např. z „flushovaných“ pigmentů nebo oxidovatelných prachů. Proto je vhodné dodávat pigmenty v antistaticky ošetřených obalových materiálech.

### **3.2.3 Zplodiny hoření**

Za určitých podmínek se mohou při požáru z některých pigmentů obsahujících kovy vytvářet těkavé oxidy kovů.

### **3.2.4 Reaktivita**

Většina pigmentů je inertních. Výjimku tvoří chroman olovnatý, který může reagovat jako oxidační činidlo s organickými pigmenty.<sup>1</sup>

## 4 ZÁKLADNÍ BAREVNÉ ANORGANICKÉ PIGMENTY

Existuje mnoho pestrých anorganických pigmentů a jejich použití je velmi široké a rozmanité. Od bílých pigmentů se liší tím, že nejen kryjí, ale také vybarvují prostředí, ve kterém jsou dispergovány. Barevný vjem pigmentu způsobuje odražení jen určité části spektra bílého denního světla, které odpovídá pouze danému barevnému odstínu a zbylou část spektra pigmenty absorbují. Dále záleží na optických vlastnostech předmětu a citlivosti lidského oka.<sup>6</sup>

Tabulka 1 obsahuje přehled základních barevných anorganických pigmentů, které obsahují potencionálně environmentálně problematické prvky.<sup>6</sup> Jsou to prvky přechodných kovů a to Cr v oxidačním stavu  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ , Pb a Cd. Jejich vlivem mohou být pigmenty ekologicky či hygienicky závadné.<sup>6,7</sup>

**Tab. 1** Základní barevné anorganické pigmenty s potencionálně problematickými prvky

Název pigmentu		Chemický vzorec	Název podle chemického názvosloví
Sloučeniny Chromu	Chromoxidová zeleň	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Oxid chromitý
	Chromoxidhydrátové zeleň	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Hydratovaný oxid chromitý
	Chromová žlut'	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	Chroman-síran diolovnatý
	Chromová oranž	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$	Oxid-chroman diolovnatý
	Chromová červeň	$\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbO}$	Dioxid-chroman triolovnatý
	Chromová zeleň	směs	Směs chromanové žlutí a železokyanidové modři
	Molybdenová červeň	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}$	Chroman-síran-molybdenan triolovnatý
Kademnaté	Kadmiová žlut'	$\text{CdS}$	Sulfid kademntý
	Kadmiová červeň	$\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$	Sulfid-selenid kademnatý
Ultramaríny	Ultramaríny	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$	Hlinito-křemičitany sodné

## 4.1 Sloučeniny chromu

Pro pigmentářské účely se používá řada chromanů, oxid chromitý a jeho hydráty.

### 4.1.1 Bezpečnostní profil chromu a olova

Šestimocný chrom ( $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ ) a olovo (Pb) jsou dvě složky sloučenin chromu, které jsou podle společnosti CIBA-Geigy hodnoceny jako prvky v anorganických pigmentech s největším stupněm omezení.

Chrom (CAS:7440-47-3) patří do skupiny přechodných kovů. Pro člověka je hodnocen jako karcinogen a při požití jako jed s gastrointestinálním účinkem. Jeho prach je ve vzduchu spontánně výbušný. Nebezpečí výbuchu nebo intenzivní reakce hrozí i s dalšími látkami.<sup>16</sup>

Olovo (CAS:7439-92-1) patří, stejně jako chrom, do skupiny přechodných kovů. U olova je podezření na karcinogenitu, byly zachyceny mutagenní účinky. Experimentálně byly prokázány teratogenní účinky a negativní vliv na reprodukci. Při požití a inhalaci člověkem vyvolává systémový efekt a způsobuje celou řadu závažných příznaků, včetně encefalopatie. V průmyslu je větší nebezpečí poškození inhalací, než požitím. Pokud je olovo ve formě prachu vystaveno teplu či ohni je hořlavé, nebo až výbušné. Intenzivní reakce hrozí i s některými látkami. Olovo je běžným kontaminantem vzduchu.<sup>17</sup>

#### **4.1.2 Pigmenty oxidu chromitého („chromoxidové“)**

Základem těchto pigmentů je oxid chromitý, nebo jeho hydráty v oxidačním stavu  $\text{Cr}^{3+}$ .

##### **4.1.2.1 Hydratovaný oxid chromitý**

Hydratovaný oxid chromitý je výjimečný svou modrozelenou barvou. Podle způsobu výroby se nazývá buď Guignetova zeleň, nebo srážená „chromoxidhydrátová“ zeleň. Jeho výhodou je sytější odstín a vyšší barvitost a kryvost než u oxidu chromitého, neodolává však vyšším teplotám a koncentrovaným kyselinám.

- **Dostupnost na trhu**

Přestože literatura uvádí, že pigmenty hydratovaného oxidu chromitého již nemají průmyslový význam<sup>6</sup>, například americká společnost Elementis nabízí tyto pigmenty ve vysoké kvalitě jako barviva do mýdel, kosmetiky a uměleckých barev. Použití schvaluje tzv. „Food and Drug Administration“ a CTFA.<sup>13</sup>

##### **4.1.2.2 Oxid chromitý**

Oxid chromitý neboli „chromoxidová“ zeleň (CAS:1308-38-9) je jeden z mála jednosložkových pigmentů. Má žlutozelený odstín, malou barvitost a střední kryvost. Odolává však vysokým teplotám, každému prostředí a je tedy velmi stálý. Výrobci nabízejí oxid

chromitý nejen v pigmentové kvalitě, ale také v technické kvalitě pro aplikace založené na jiných vlastnostech než vybarvovacích. Používá se tedy do nátěrů vystavených chemickým a tepelným vlivům a v hutnictví. Dále je využíván do tiskových barev, k barvení pryže, v keramice a ve sklářství. Vhodná přírodní naleziště oxidu chromitého nejsou známa.<sup>6,7</sup>

- **Environmentální aspekty**

Výchozí materiály pro výrobu oxidu chromitého jsou zásadité dichromany a anhydrid kyseliny chromové, tedy sloučeniny s chromem v oxidačním stavu VI+. Proto musí být dodržovány požadavky na ochranu zdraví při práci a manipulaci s šestimocným chromem. Další látka, která představuje určité ohrožení, je oxid siřičitý. Ten se v průběhu výroby používá jako redukční činidlo a následně se odstraňuje ze spalin. Odpadní voda z výroby může obsahovat malé množství nezreagovaných chromanů, jejichž separace a obnovení není ekonomické. Před vpuštěním do odvodňovacího systému se jejich množství sníží a zbytek se vysráží na hydroxid chromitý.<sup>7</sup>

Německá norma DIN 53780 stanovuje přípustné množství rozpustného šestimocného chromu ve vodě. Česká norma ISO 385615 určuje rozpustnost kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .<sup>8,9</sup>

- **Skladování a přeprava**

Pigmenty oxidu chromitého jsou stabilní i při vyšších teplotách a jsou nerozpustné ve vodě, nejsou tedy klasifikovány jako nebezpečné látky a nepodléhají mezinárodních dopravním předpisům. Pokud jsou skladovány v suchu, je jejich expirační doba prakticky neomezená.<sup>7</sup>

- **Toxikologické aspekty a ochrana zdraví při práci**

Při testování na potkanech, kdy dostávali až 5% oxidu chromitého v krmení, nebyly zjištěny toxikologické ani karcinogenní účinky. Tyto účinky nebyly potvrzeny také při lékařských studiích prováděných v chemických provozech. Nedráždí pokožku ani sliznice. Letální dávka LD<sub>50</sub> podávána orálně u potkanů je více jak  $10\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Oxid chromitý není uveden na tzv. MAK seznamu, který vydává německá „Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area“. Seznam udává hodnoty biologické tolerance a maximální koncentrace látek

na pracovišti. Znamená to tedy, že oxid chromitý je považován za inertní prach s hodnotou MAK  $3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Pro USA je to tzv. TLV seznam.

Podle národních a mezinárodních předpisů je povoleno využívat oxid chromitý jako barvivo do kosmetiky, hraček a do plastů, které přicházejí do kontaktu s potravinami. Podmínkou je dodržování limitů pro obsah těžkých kovů.<sup>7</sup>

- **Dostupnost na trhu**

Mezi největší a nejdůležitější výrobce na evropském trhu patří dříve švýcarská společnost Bayer AG, dnes německá Lanxess AG.<sup>10</sup> Ve Velké Británii a USA je to společnost Elementis. Mezi výrobce na světovém trhu patří NovoChrom v Rusku, ACCP v Kazachstánu a Nihon Denko v Japonsku.

Spotřeba oxidu chromitého pro pigmentové účely nebyla v poslední době zveřejněna, nicméně v roce 2002 byl odhad 50 000 tun.<sup>7</sup>

#### **4.1.3 Chromanové pigmenty**

Základní barevné chromanové pigmenty se skládají z různých poměrů složek, ale jejich společným základem jsou chromany olovnaté. Mezi nejvýznamnější patří chromová žluť a molybdenová oranž a červeň. Jejich barevný rozsah se pohybuje od světle citronově žluté, až k červené s nádechem do modra. Tyto pigmenty se používají především pro výrobu barev, nátěrů a do plastů. Jsou známy svými nádhernými odstíny a dobrou krycí schopností. Neustálé zlepšování jejich odolnosti vůči světlu, povětrnostním vlivům, teplotě a chemikáliím umožňuje speciální úprava.

Chromanové pigmenty mohou být také kombinovány s modrými pigmenty, s cílem získat vysoce kvalitní zelené odstíny. Toho je dosaženo kombinací chromových žlutí a železokyanidových modří. Výsledkem jsou tzv. chromové zeleně s vlastnostmi blízkými chromovým žlutím.

Pigmenty chromanů se dodávají ve formě pigmentových prášků nebo past.<sup>6,7</sup>

##### **4.1.3.1 Chromové žlutě**

Chromové žlutě (CAS:1344-37-2) jsou izomorfní směsi chromanu a síranu olovnatého.<sup>7</sup> Poměr těchto dvou složek se pohybuje od  $4\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$

až po  $\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$ . Se zvyšujícím se obsahem síranové složky je pigment světlejší a naopak. Čistý  $\text{PbCrO}_4$  pak poskytuje tmavě žlutou barvu.<sup>6</sup> Chromové žlutě jsou nerozpustné ve vodě. Rozpustnost kyselinami a zásadami lze snížit pomocí vysrážení inertních kovů na povrchu pigmentu.

Jejich použití je velmi široké, především do barev, nátěrů a plastů. Nejdůležitější průmyslové využití je v průmyslových a automobilových barvách.<sup>7</sup>

- **Dostupnost na trhu**

Chromové žlutě jsou vyráběny ve velkém měřítku. Důkazem jsou nadnárodní společnosti, které se zabývají výrobou chromových žlutí a jejich pobočky je možno nalézt i v České Republice. Příkladem je společnost DuPont, Bayer, ICI, BASF a Heubach.

V roce 1999 dosahovala světová produkce chromových žlutí hodnoty až 35 000 tun.

#### **4.1.3.2 Chromové oranže a červeně**

Pigmenty chromových oranží a chromových červení (CAS:1344-38-3) jsou tzv. zásadité chromany olovnaté. Přibližné složení chromové oranže je  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ , s chemickým názvem oxid-chroman diolovnatý. Chromová červeně odpovídá složení  $\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ , s chemickým názvem dioxid-chroman triolovnatý. Jejich výroba vychází ze zásaditých olovnatých solí (hydroxid-octanů) a v průběhu výroby se srážejí v alkalickém prostředí při vysokých teplotách.

- **Dostupnost na trhu**

Nyní již nepatří mezi technicky nebo ekonomicky významné pigmenty.

#### **4.1.3.3 Molybdátová červeně**

Tento směsný anorganický pigment červené barvy (CAS:12656-85-8) je tvořen mikrokrystalky chromanu, síranu a molybdenanu olovnatého o složení  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$ . Chemický název je chroman-síran-molybdenan triolovnatý. Jeho vlastnosti jsou obdobné jako vlastnosti chromanových oranží a červení. Barvitost a kryvost molybdátové červeně je však vyšší. Povrch pigmentu je také možno potáhnout oxidy kovů a dalšími látkami, které způsobí zkvalitnění vlastností. Například stálost lesku, odolnost vůči světlu a povětrnostním podmínkám, teplotě, odolnosti proti působení oxidu siřičitého



a snížení rozpustnosti olova v kyselinách.<sup>6,7</sup> Německá norma DIN ISO 6713 z roku 1985 stanovuje přípustné množství rozpustného olova kyselinami.

Použití molybdatové červeně je především pro barvy, barvení plastů a výrobu kombinovaných pigmentů.<sup>8</sup>

- **Dostupnost na trhu**

Od doby, kdy se omezuje výroba chromových oranžů a červení z důvodu jejich ekologického a hygienického zatížení, se důležitost molybdatových červení zvýšila. Dostupnost na trhu je zajištěna nadnárodními společnostmi Sherwin-Williams a Bayer. Obě dvě firmy mají své zastoupení i v České Republice.

Celková světová produkce molybdatové červeně dosahovala v roce 1999 hodnot 13 000 až 15 000 tun.<sup>7</sup>

#### **4.1.3.4 Chromové zeleně**

Pigmenty chromových zelení jsou představiteli směsných pigmentů chromových žlutí a železokyanidových modří. Chemické složení je možno vyjádřit vzorcem  $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$  (různým poměrem chromanové a síranové složky) a vzorcem železokyanidové modří  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ . Zastoupení železokyanidové složky je ve směsi o dost menší než chromanové složky, proto jsou vlastnosti pigmentu podobné spíše chromové žluti. Použití je také obdobné jako u chromové žluti, tedy jako pigmenty nátěrových hmot a plastů. Chromové zeleně se vyrábějí buď suchým, nebo mokřým mícháním.<sup>6,7</sup>

#### **4.1.3.5 Toxikologie a ochrana zdraví při práci**

Při manipulaci s chromanem olovnatým a pigmenty chromanu olovnatého na pracovišti je nutné přijmout adekvátní opatření a dodržovat bezpečnostní limity koncentrace. Obecné předpisy však existují jen pro materiály všeobecně obsahující olovo. „MAK“ seznam (maximální koncentrace látek na pracovišti) vydávaný německou „Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area“, ani „Occupation Exposure Limits“ vydávaný „European Agency for Safety and Health at Work“ neuvádí limity koncentrací na pracovišti speciálně pro chroman olovnatý, ani pro pigmenty chromanů olovnatých. Koncentrační limity pro olovo jsou uvedeny v tabulce 2.

**Tab. 2** Koncentrační limity pro materiály obsahující olovo<sup>7</sup>

<b>MAK (olovo)</b>		$< 0,1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$
<b>BAT (olovo v krvi)</b>	ženy < 45 let	$< 30 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dl}^{-1}$
	ostatní	$< 70 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dl}^{-1}$
<b>Kyselina delta-aminovuleová (moč)</b>	ženy < 45 let	$< 6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
	ostatní	$< 15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
<b>TLV-TWA (olovo)</b>		$< 0,15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$

„BAT“ seznam vydává také německá „Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area“ a jsou v něm uvedeny přípustné hodnoty biologických tolerancí. Nesporným důkazem dodržení „BAT“ limitů je, že hodnota koncentrace olova v krvi nepřekročí  $70 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dl}^{-1}$  (pro ženy pod 45 let  $30 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dl}^{-1}$ ). Směrnice rady 82/605/EEC pro EU z roku 1982 specifikuje maximální přípustnou koncentraci olova v ovzduší na méně jak  $0,15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

V případě sloučenin šestimocného chromu musí být splněny tzv. „TVL-TWA“ pro znečišťující tuhé látky. Tato hodnota je  $0,05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Obecně „TVL-TWA“ vyjadřuje prahovou hodnotu chemické látky, které může být zaměstnanec na pracovišti vystaven každý den po dobu svého pracovního života bez nepříznivého vlivu na zdraví. Tato hodnota je pouze orientační.

Chroman olovnatý a pigmenty chromanů olovnatých jsou klasifikovány jako karcinogenní (kategorie C3) a toxické pro reprodukci. Rozsáhlý epidemiologický výzkum však neprokázal karcinogenní účinky u nerozpustných pigmentů. Manipulace s těmito látkami je bezpečná v případě, že jsou dodržovány koncentrační limity, pravidla, hygiena a pracovní postupy.

#### 4.1.3.6 Environmentální aspekty

*Vzduch:* Emise prachu z výrobního závodu pro celkovou sumu olova a chromu nesmí překročit celkový hmotnostní průtok  $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

*Odpadní vody:* Podle německé právní úpravy jsou hmotnostní limity olova a chromu v odpadních vodách vztažené na roční produkci anorganických pigmentů s obsahem těchto kovů. Pro olovo je to hodnota  $0,04 \text{ kg}/t_{\text{prod}}$  a pro chrom  $0,03 \text{ kg}/t_{\text{prod}}$ . Toxicita pro ryby má

číslo 2. Evropské společenství považuje chroman olovnatý a jeho pigmenty za velmi toxické pro vodní organismy.

*Odpad:* Odpad s obsahem pigmentů chromanů olovnatých, který již není možné recyklovat, musí být uložen na speciální skládky podléhající řádné kontrole.<sup>7</sup>

Použití pigmentů s obsahem chromanu olovnatého se neustále snižuje. Důvodem jsou environmentální předpisy omezující výrobu a použití produktů těchto pigmentů. Jako náhrada se čím dál více používají méně toxické, žluté anorganické kovové oxidy, mezi něž patří i keramické pigmenty.<sup>5</sup>

#### 4.1.3.7 Klasifikace a značení

Pigmenty, které obsahují chroman olovnatý, musí být řádně označeny symboly a označením nebezpečnosti. Znak T znamená „toxické“ (lebka se zkříženými hnáty) a znak N vyjadřuje „nebezpečí pro životní prostředí“ (mrtvé ryby/strom). Dále musí být použity tzv. R (rizikové) a S (bezpečnostní) věty, pokud obsah olovo v přípravku přesahuje 0,5 %:

R61	Může poškodit plod v těle matky.
R33	Nebezpečí kumulativních účinků.
R40	Podezření na karcinogenní účinky.
R50/R53	Vysoce toxický pro vodní organismy/Může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.
R62	Možné nebezpečí poškození reprodukční schopnosti.
S53	Zamezte expozici – před použitím si obzauřete speciální instrukce.
S45	V případě nehody, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).
S60	Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny jako nebezpečný odpad.
S61	Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální nebo bezpečnostní listy. <sup>7</sup>

Od roku 2008, kdy Evropská unie přijala Nařízení (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí se postupně v zemích Evropské unie přechází z R a S vět na H a P věty. Přesto se v mnohé literatuře stále používá R a S vět.<sup>4</sup>

V zájmu zvýšit ochranu veřejného zdraví, byla 20. prosince 1994 vydána Směrnice Rady 94/60/ES, která specifikuje zvláštní omezení pro karcinogenní a teratogenní látky a jejich přípravky. V souladu se čtrnáctou změnou směrnice Rady 76/769/EHS nejsou pigmenty na bázi chromanu olovnatého určené pro soukromého spotřebitele a musí být označeny větou „Jen pro průmyslové účely“. Povlaky a nátěrové hmoty, jejichž celkový obsah olova překračuje 0,15 %, nesmí být použity na povrchy, které by mohly okusovat děti, a to podle směrnice Rady 1999/45/ES. Tyto směrnice jsou platné pro členské státy Evropské Unie.

Materiály s obsahem pigmentů chromanů olovnatých se nesmí používat jako obalový materiál, který přichází do styku s potravinami, nebo k barvení hraček.

V souladu s kódem IMDG, jež se týká námořní dopravy, musí být tyto pigmenty nebo přípravky obsahující chroman olovnatý označeny jako „látka znečišťující moře.“<sup>7</sup>

## **4.2 Kademnaté pigmenty**

Typickými představiteli kademnatých pigmentů jsou kadmiová žlutá a kadmiová červená. Kadmiová žlutá má chemický název sulfid kademnatý - CdS (CAS:68859-25-6). Kadmiová červená se chemicky nazývá sulfid-selenid kademnatý -  $Cd(S_{1-x}Se_x)$  a její CAS číslo je (CAS:58339-34-7).<sup>6</sup>

Historicky byly tyto pigmenty velmi významné díky svým velmi dobrým vlastnostem.<sup>5</sup> Dobrou stálostí na světle, tepelnou stálostí, velkou barvicí schopností a odolností vůči povětrnostním vlivům. Jsou odolné také proti zředěným kyselinám a hydroxidům. Základem kademnatých pigmentů je wurtzitová struktura. Nevýhodou je jejich poměrně vysoká cena.

Největší využití kademnatých pigmentů je při barvení plastů, další část se spotřebuje do nátěrových hmot. Malé procento se též spotřebuje při výrobě keramických glazur a smaltů.

### **4.2.1 Bezpečnostní profil kadmia a selenu**

Kadmium (Cd) a selen (Se) jsou dva prvky kadmiových pigmentů, které spadají do třídy prvků s největším stupněm omezení v rámci anorganických pigmentů, jež klasifikovala společnost CIBA-Geigy.

Kadmium (CAS:7440-43-9) má pro člověka nepříznivý karcinogenní, mutagenní a experimentálně prokázaný teratogenní efekt. Také nepříznivě ovlivňuje reprodukci. Nejen vdechování, ale i dalšími cestami příjmu působí selen jako jed.

Ke vznícení prachu kadmia dochází spontánně ve vzduchu a při vystavení teplu, ohni, oxidačním činidlům a některým dalším látkám je hořlavý a exploduje. Při zahřívání kadmiového prachu na vysoké teploty vzniká toxický kouř.<sup>16</sup>

Elementární selen (CAS:7782-49-2) se vyznačuje nízkou akutní systémovou toxicitou, ale prach a kouř může vážně podráždit dýchací cesty člověka. Selen je tedy jedovatý při vdechování a při podání intravenózně. Karcinogenita nebyla u selenu dokázána, ale jsou známé teratogenní i karcinogenní výsledky, jež byly stanoveny experimentálně. Působení selenu na člověka v pracovním prostředí má za následek řadu nepříznivých účinků. U experimentálních zvířat dochází až k poškození jater.

Přestože je pro člověka selen stopovým prvkem, konzumace rostlin s vysokým obsahem selenu může mít nepříznivý vliv na člověka i na zvířata. Selen intenzivně reaguje s mnohými látkami, například i oxidem chromitým. Anorganické sloučeniny selenu mohou způsobit kožní záněty. Sloučeniny selenu jsou také častými kontaminanty vzduchu.<sup>17</sup>

#### **4.2.2 Environmentální a toxikologické aspekty**

Až do poloviny minulého století se používaly kadmiové pigmenty s obsahem rtuti, ale pro jejich toxické vlastnosti dnes již nemají průmyslový význam.<sup>7</sup> Současné kadmiové pigmenty lze považovat prakticky za netoxické v jejich čisté a nerozpustné pigmentové podobě.<sup>6</sup> Tento úhel pohledu je však omezený. Během výroby kadmiových pigmentů kalcinací, při teplotě 500 až 700 °C, může dojít k úniku kadmia a síry do ovzduší. Proto je nutné věnovat zvýšenou pozornost snížení toxických těkavých látek při procesu výroby.<sup>5</sup> V dnešní době se klasifikace, omezení a požadavky na zničení produktů kadmiových pigmentů liší po celém světě.

Od roku 1950 byly kadmiové pigmenty používány především v průmyslu polymerů, kde je jejich použití téměř univerzální. Postupem času se ale z environmentálních důvodů začala jejich aplikace omezovat. V roce 1992 vydala Evropská Unie směrnici 91/338/EEC, která obsahuje omezení použití kadmia jako pigmentu při aplikaci do polymerů. V roce 1995

byla tato směrnice dále rozšířena. V Evropě mohou být dokonce kadmiové pigmenty přítomny v hračkách, za předpokladu, že výrobek splňuje příslušné limity.<sup>15</sup>

#### 4.2.3 Dostupnost na trhu

V průběhu posledních deseti let množství výrobců na trhu klesá. Důvodem jsou otázky životního prostředí. Na americkém trhu je pouze jeden hlavní výrobce a to Millennium Chemicals. V Evropě je zastoupení výrobců vyšší. Jsou to společnosti Johnson Matthey Colors Ltd. a James M. Brown Ltd v Anglii, General Quimica ve Španělsku a SLMC ve Francii. Dainichiseika a Mitsubishi jsou zástupci japonských firem.<sup>5</sup>

### 4.3 Ultramaríny

Přírodní minerál „lapis lazuli“, česky lazurit, je polodrahokam ceněný již od starověku pro svou krásnou modrou barvu. Naleziště jsou známá jen na pár místech na světě, s nejvyšší kvalitou v Afghánistánu a Chile. Názvem „ultramarín“ byl pojmenován pigment připravený broušením lazuritu a znamená „přes moře“. Jeho tmavě modré barvy v historii využívalo mnoho významných umělců, ale náklady za dopravu nerostu a následné zpracování byly tak vysoké, že ve své době přerostly i cenu zlata. V roce 1828 byla proto zahájena syntetická výroba ultramarínu.

Syntetické ultramaríny jsou anorganické práškové pigmenty.<sup>7</sup> Poměr složek ultramarínů kolísá v určitých mezích podle barvy. Proto i složení je obtížné vyjádřit.<sup>6</sup> Nejběžnějším pigmentem je modrý ultramarín (CAS:57455-37-5), jehož přibližný vzorec je  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$ . Náhradou sodného iontu jinými kovovými ionty (např. stříbrem, draslíkem, lithiem, mědí) lze docílit zabarvení do červena. Další barevné odstíny jsou nejčastěji fialové (CAS:12769-96-9) či červené (CAS:12769-96-9).<sup>6,7</sup> Fialový a červený odstín obsahuje navíc oxoniové a amonné ionty.<sup>6</sup>

Ultramaríny jsou odolné vůči vysokým teplotám, jsou světlostálé, ale reagují se všemi kyselinami. Při dostatečně nízkém pH kyseliny se pigment rozloží až na sodík, hlinité soli, síru, sirovodík a další. Většina těchto pigmentů je bez zápachu, jsou nehořlavé a nepodporují hoření.<sup>7</sup>

### 4.3.1 Použití

Ultramaríny se používají především pro barvení cementů a omítek ve stavebnictví. Další využití je do tiskových barev a fermežových nátěrových hmot. Přidáním malého množství ultramarínu se dříve tyto pigmenty využívaly i pro překrývání žlutého nádechu bílých nátěrů.<sup>6</sup>

Ultramaríny jsou stabilní a bezpečné pigmenty a díky tomu mají i široké použití do materiálů, jež přicházejí do kontaktu s dětmi a potravinami. Jsou nerozpustné ve vodě a organických rozpouštědlech, a proto je po celém světě povoleno je používat k barvení plastů, jež přicházejí do kontaktu s potravinami. Dále se používají do průmyslových barev, dekorativních a uměleckých barev a dalších. Tyto pigmenty také zlepšují bílé i barevné odstíny papírů. Jako detergenty se využívají k bělení textilií. Naprostá bezpečnost ultramarínů dovoluje jejich široké využití v kosmetice, ale i ve výrobcích pro děti. Aplikují se tedy do různých plastů, povrchových povlaků hraček. Dále do dětských barev a nátěrových hmot, barevných pastelek, papírů a dalších.

### 4.3.2 Toxikologie a environmentální aspekty

Bezpečnost ultramarínových pigmentů je odzkoušená lidstvem samotným. Člověk i životní prostředí je ultramarínům vystavováno tak dlouho, jako žádný jiný pigment a to bez hlášení nežádoucích účinků. V dřívějších dobách byly ultramaríny používány po celém světě jako bělicí přísada do cukru a do pracích prostředků. Pro bělení prádla se ultramaríny využívají do dnes. Z toho vyplývá, že požití pigmentů ultramarínů a styk ultramarínů s pokožkou je bezpečné. Jediné známé ohrožení je vývoj sirovodíku při jejich kontaktu s kyselinou.

Testy potvrdily, že akutní toxicita ( $LD_{50}$ ) po orálním podání je u potkanů a myší větší než  $10\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . U ryb toxicita ( $LC_{50}$ , pstruh duhový) přesahuje hodnotu  $32\,000\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Ultramaríny nepůsobí mutagenně, nedráždí a nesenzibilizují pokožku. Prahová hodnota ani přípustný expoziční limit není stanoven, proto se pigmenty ultramarínů v pracovním prostředí považují za nepříjemný prach s hodnotou TVL  $10\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Ultramaríny nejsou klasifikovány na jakémkoli národním nebo mezinárodním listu jako nebezpečná látka a nejsou považovány za nebezpečné pro likvidaci.

Jedné tuně vyrobeného pigmentu odpovídá vznik téměř 1 tuna plynného oxidu siřičitého a 0,3 tuny ve vodě rozpustných sodných sulfoxidů. Tyto vedlejší produkty musí být ekologicky likvidovány. V případě, že jsou rozpustné soli plně zoxidovány, mohou se vypouštět do pobřežních vod. Legislativa po celém světě vyžaduje snížení vypouštění oxidu siřičitého, což vyžaduje velké investice do zařízení a vedlo to k zániku mnoha výrobců. Nicméně zařízení je schopno dramaticky snížit emise. Největší světová továrna na výrobu ultramarínů snížila tímto způsobem emise oxidu siřičitého o více než 99,5 %. Proces je založen na přeměně  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$  pomocí katalyzátoru oxidu vanadičného a následná kondenzace  $\text{SO}_3$  vede ke vzniku koncentrované a čisté kyseliny sírové.

### **4.3.3 Dostupnost na trhu**

Ultramaríny lze rozdělit do dvou kategorií, podle jejich využití. První je použití při úpravě prádla v prádelnách, kdy jsou ultramaríny většinou v nižší kvalitě. Ty se vyrábějí v Čínské Lidové republice a v Indii. Do druhé kategorie spadají pigmenty ultramarínů ve vysoké kvalitě. Tři hlavní výrobci vysoce čistých ultramarínů jsou společnosti Holliday Pigments (Anglie, Francie), DKK (Japonsko) a Nubiola (Španělsko, Rumunsko, Indie, Kolumbie). V roce 2000 byla celosvětová produkce ultramarínů odhadnuta na 25 000 tun.<sup>7</sup>



## 5 BAREVNÉ KERAMICKÉ PIGMENTY

Keramické pigmenty jsou anorganické práškové látky. Mají za úkol, stejně jako základní pigmenty, vybarvovat nebo krýt prostředí, ve kterém jsou dispergovány. Řadí se ale mezi „speciální anorganické pigmenty“, jež jsou nositelé různých speciálních vlastností. V případě keramických pigmentů je to především vysoká teplotní stabilita a chemická odolnost vůči roztaveným sklovinám. Dalším požadavkem je barevná stabilita v průběhu výpalu glazury a dobrá odolnost vůči atmosféře ve vypalovacích glazovacích pecích.<sup>6</sup>

Z chemického hlediska jsou spinelové a zirkonové pigmenty a pigmenty rutilového typu směsné oxidy kovů. Jedná se o tuhé roztoky. To znamená, že různé oxidy kovů jsou homogenně rozptýleny v krystalové mřížce a tvoří novou sloučeninu.<sup>7</sup> Právě krystalová struktura určuje vlastnosti směsných oxidů kovů, jako je teplotní a chemická stálost, barevnost i další pigmentové vlastnosti.<sup>6</sup> Krystalová struktura je odvozena od nějakého vysoce stabilního, přírodního minerálu a může být typu spinel, rutil a další.<sup>6,7</sup> V dnešní době jsou některé z těchto minerálů považovány za polodrahokamy či drahokamy. V průmyslové výrobě se keramické pigmenty samozřejmě vyrábějí uměle, ale svou krystalickou strukturou odpovídají přírodním minerálům.

Příprava keramických pigmentů probíhá výpalem základních výchozích složek (oxidů) na vysoké teploty, v přítomnosti barvicích oxidů (nejčastěji přechodných prvků).

### 5.1 Spinelové pigmenty

Spinelové pigmenty zastávají nejvýznamnější skupinu keramických pigmentů. Jejich krystalová struktura je odvozena od přírodního minerálu spinelu -  $MgO \cdot Al_2O_3$ . Dělí se na spinelové pigmenty I. a II. Typu.

#### a) Spinelové pigmenty I. typu

Jejich obecný vzorec je  $M^{II}O \cdot M_2^{III}O_3$ . Při přípravě těchto pigmentů dochází k izomorfní záměně dvojmocného hořečnatého iontu ve spinelu za dvojmocný iont jiného prvku. Nejčastěji to je za Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Ca, Cu, Cd. Trojmocný hlinitý iont lze také zaměnit a to trojmocnými ionty jiných prvků, např. Fe, Cr a V. Vzniklé barvy spinelových pigmentů mohou být například modré, zelené, hnědé, bílé a černé.

## b) Spinelové pigmenty II. Typu

Obecný vzorec spinelových pigmentů II. typu je  $2M^{II}O \cdot M^{IV}O_2$ . Ion  $M^{IV}$  bývá nahrazován iontem prvku Ti či Sn. Dvojmocný hořečnatý ion se nahrazuje stejnými ionty prvků jako u I. typu spinelových pigmentů. Mezi základní barevné spinely II. typu patří pigmenty: oranžový  $2MnO \cdot SnO_2$ , hnědé  $2FeO \cdot TiO_2$  a  $2MnO \cdot TiO_2$ , a zelené  $2CoO \cdot TiO_2$  a  $2CoO \cdot SnO_2$ .

## 5.2 Zirkonové pigmenty

Pigmenty tohoto typu patří k nejkvalitnějším keramickým pigmentům. Jsou odvozeny od přírodního minerálu zirkonu, tj. přírodní křemičitan zirkoničitý a jejich základem je tedy uměle vyrobený křemičitan zirkoničitý –  $ZrSiO_4$ .

Zirkonové pigmenty se dělí do dvou skupin. První skupinou jsou tzv. poruchové pigmenty, u nichž se docílí zabarvení mikrokrystalků křemičitanu zirkoničitého pomocí přítomnosti poruch ve formě iontů některých přechodných prvků v zirkonové mřížce, často na místě zirkonia. Nejznámější dva pigmenty jsou modrý pigment  $Zr_{1-x}V_xSiO_4$  a žlutý pigment  $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$ .

Do druhé skupiny patří tzv. vměstkové pigmenty, neboli s barevnými vměstkami. Vměstky jsou částičky intenzivně barevných sloučenin, jež jsou začleněny do jinak bezbarvých mikrokrystalků křemičitanu zirkoničitého. Ten je jakoby obalí a vytvoří vysoce termicky a chemicky stabilní vrstvu. Nejznámějším a nepoužívanějším pigmentem této skupiny je růžový pigment  $ZrSiO_4 \cdot x \alpha\text{-Fe}_2O_3$  a oranžový pigment  $ZrSiO_4 \cdot xCd$  (S, Se).

## 5.3 Pigmenty rutilového typu

Tyto pigmenty jsou založeny na struktuře rutilu –  $TiO_2$ , ve kterém se menší část iontu titanu nahrazuje ionty barevných prvků. Mezi nejčastěji využívané pigmenty této skupiny patří nikl-rutilová žlut' ( $Ti_{0,58}Sb_{0,10}Ni_{0,05}O_2$ ) a chrom-rutilová žlut' ( $Ti_{0,090}Sb_{0,05}Cr_{0,05}O_2$ ). Lze však použít i další prvky pro vznik barevného efektu: Li, Cu, Mg, Zn, Mn, Cr, Ni, Al, Sb, Bi, V, Pb, As, Te, Mo, W a Cr v oxidačním stavu dvě a tři.<sup>6</sup>

## 5.4 Environmentální aspekty

Ve většině případů jsou pigmenty směsných oxidů kovů inertní sloučeniny bez obsahu biologicky dostupných nebo rozložitelných látek. Proto je většina těchto pigmentů

považována za netoxické. V souladu s bezpečnostními předpisy se tedy využívají do výrobků, jež přicházejí do kontaktu s jídlem a do dětských hraček.<sup>7</sup> Některé z keramických pigmentů se také čím dál více využívají místo některých environmentálně problematických pigmentů, například pigmentů chromanu olovnatého.<sup>5</sup>

## **5.5 Dostupnost na trhu**

Statistické údaje jsou k dispozici jen sporadicky. V roce 1999 byl odhad světové poptávky po smíšených pigmentech na bázi oxidů kovů 15 až 20 tisíc tun. Ve stejném časovém období byl celosvětový obrat zhruba 228 milionů eur.<sup>7</sup> V České Republice se výrobou keramických pigmentů zabývá společnost Torrecid Glazura s.r.o. z Roudnice nad Labem, která se snaží snížit negativní vlivy výrobních technologií na životní prostředí a obdržela certifikát „Zelená firma“. Její působíště je především na trzích střední a východní Evropy, ale také v USA.<sup>11</sup> Mezi hlavní evropské výrobce se řadí BASF, CERDEC, Ciba a Heubach. V USA je to společnost Engelhard a Ferro.<sup>7</sup>

## 6 LEGISLATIVA

### 6.1 Legislativa Evropské unie

V rámci ochrany veřejnosti, zaměstnanců i okolního světa před nebezpečnými chemickými látkami kladou Evropské směrnice (67/54/8/EHS - Směrnice o nebezpečných látkách, 88/379/EHS - Směrnice o nebezpečných přípravcích) na dodavatele chemikálií tyto požadavky:

- stanovit nebezpečí, která mohou vycházet z každé dodané chemikálie;
- vypracovat doporučení k bezpečnosti práce pro uživatele;
- zabalit produkty pro bezpečné užívání;
- manipulovat s látkami při skladování a dopravě v souladu s hrozícím nebezpečím.

#### 6.1.1 Zatřídění

Dodavatel chemických látek a přípravků je povinen podle směrnic stanovit ohrožení, která mohou z jeho produktů vzniknout. Platí tyto způsoby:

- a) užitím EU komisí již zatříděných a v Dodatku 1 směrnice pro nebezpečné látky uvedených látek (právní zatřídění/princip seznamu);
- b) vlastním zatříděním za užití všech dostupných informací, pokud není látka ještě uvedena v Dodatku 1 (definiční princip).

#### 6.1.2 Značení

Po zatřídění produktu a jeho přiřazení k některému označení nebezpečí, musí být všechny zásobníky označeny podle daného nebezpečí. Jsou přesně stanovené údaje k charakterizaci nebezpečných chemikálií, které musí dodavatel zajistit. Též je dána i velikost označení, které je odvislé od velikosti použitého obalu.

Nádoby s chemikáliemi jsou označeny těmito údaji:

- jméno, adresa, telefonní číslo dodavatele v rámci EU zodpovědného za uvádění výrobku na trh;
- chemický název (u přípravku uvést názvy nebezpečných složek) podle dodatku 1 Směrnice o nebezpečných látkách nebo mezinárodně uznávané označení, pokud není chemikálie obsažena v dodatku 1;

- označení nebezpečí, eventuelně označení spolu s odpovídajícími symboly;
- pokyny k ohrožení (věty R) podle zařídění (ač tyto pokyny jsou v anglickém jazyce označovány jako věty ohrožení, popisují ohrožení, vlastní určité látce);
- doporučení k bezpečnosti práce (věty S), týkající se bezpečného zacházení;
- číslo EHS pro jednotlivé nebezpečné látky (pokud je uvedeno);
- pojem „označení EHS“, pokud je látka uvedena v dodatku 1 ke směrnicím pro nebezpečné látky.

### **6.1.3 Bezpečnostní hodnotové listy (SBD)**

Pro všechny nebezpečné látky a přípravky platí, že dodavatel musí zákazníkovi před první dodávkou nebo zároveň s ní poskytnout bezpečnostní hodnotové listy, a to nezávisle na druhu zásilky. Dodavatel je povinen, pokud dojde k novým dostupným informacím o nebezpečných látkách, které zákazník odebral v posledních 12ti měsících, přepracovat bezpečnostní hodnotový list a takovým zákazníkům jej zaslat.

Přesto, že neexistuje žádný závazný formát pro SDB, potřebná data musí být uvedena pod 16ti specifickými nadpisy. Jde o tyto údaje:

- popis produktu, jeho dodavatele;
- údaje o složení;
- popis ohrožení;
- opatření první pomoci;
- manipulace a skladování;
- úprava expozice a ochrany osob;
- fyzikální a chemické vlastnosti;
- odolnost a reaktivita;
- toxikologické a ekotoxikologické údaje;
- způsob likvidace;
- požadavky na dopravu;
- zákonné požadavky;
- veškeré ostatní informace, které usnadní bezpečné užívání produktu.

Uvnitř Evropské unie musí být bezpečnostní hodnotový list a označení sepsány v jazyce příjemce.

#### 6.1.4 Aspekty průmyslové hygieny a ochrany bezpečnosti práce

Jedním ze základních principů průmyslové hygieny je formální program, v němž se identifikují jednotlivá nebezpečí spojená s chemickými látkami a chemickými reakcemi. Též se zabývá opatřeními k ochraně zdraví a bezpečnosti práce a vyškolením personálu.

V programu je zohledněna manipulace s průmyslovými chemikáliemi, týká se též pigmentů. Pozornost je věnována problému, jak omezit přímý kontakt pracovníků se škodlivými látkami na nezbytně nutné minimum, eventuálně ho zcela vyloučit. Na základě stanovení specifických ohrožení jsou stanovena kontrolní opatření pro minimalizaci rizik.

Opatření odpovídají příslušnému riziku a druhu expozice. Jde o tři typy opatření: stavebně technická, technologicky postupová, užívání prostředků osobní bezpečnosti. Na úrovni řízení je vypracován program pro kontrolu účinnosti kontrolních opatření. Řízení managementu i personálu zahrnují pracovní hygienu a opatření k ochraně bezpečnosti práce. Technologicko-technické kontroly sledují prostorové oddělení nebezpečných technologických kroků, účinnou ventilaci, zajištění zvláště vymezených prostor pro stravování, převlékání, osobní hygienu včetně možnosti sprchování. Vypracováním bezpečnostních pracovních postupů se zabývají administrativní a prováděcí kontroly, které též dozírají na vzdělávání a školení pracovníků. Prostředky pro osobní ochranu v průmyslových odvětvích pigmentů jsou užívány v případě potřeby a jsou přizpůsobeny příslušnému riziku. Výběr vhodných opatření popisuje Směrnice EU.

Při práci v prašném prostředí se musí používat respirátory, které jsou účinnou ochranou proti prachu. Pokud představuje chemické složení prachu určité riziko, například pigmenty obsahující olovo nebo kadmium, je nezbytné používat masky s vysokou účinností a tím ochránit dýchací ústrojí. Mezi pracovní vybavení patří pracovní rukavice, kombinézy, bezpečnostní obuv, ochranné štíty nebo speciální brýle pro ochranu očí, speciální pomůcky pro ochranu sluchu, dýchací přístroje a zařízení k ochraně pokožky. Při volbě adekvátních ochranných pomůcek a zařízení k ochraně bezpečnosti práce musí být brány v úvahu bezpečnostní hodnotové listy dodavatelů.

Je pokládáno za důležité, a to nejen u nás, ale i v dalších zemích, sestavení vhodných pravidel pro práci (pracovní postupy „good working practices“) a pro potřeby osobní hygieny. V prostorách výkonu práce nesmí pracovníci konzumovat potraviny ani nápoje, je zakázáno kouření a používání kosmetiky. Nesmí zde být též instalovány automaty na nápoje, požitiviny

či tabákové výrobky. Pracovní oděv i ostatní používané ochranné pomůcky musí být odložené a uschované odděleně od vycházkového oblečení.

Nebezpečné materiály mohou skladovat a manipulovat s nimi pouze školení pracovníci a to ve zvláště označených oblastech a prostorách. Nezbytné je i zajištění důkladného úklidu a čistoty v těchto oblastech. Pracovníci musí být v rámci pravidelných školení seznamováni s možnými riziky a též vedeni k dodržování zásad pracovní hygieny.<sup>1</sup>

### **6.1.5 Aspekty životního prostředí**

Při zacházení se všemi chemikáliemi, jakož i s pigmenty, je nezbytné respektovat všechny aspekty životního prostředí. Což znamená odborně správnou likvidaci odpadů, kontrolu a sledování zdrojů emisí, přiměřené postupy ke kontrole a metody, které zamezují neúmyslnému uvolnění materiálů potenciálně nebezpečných pro životní prostředí.

Pigmenty jsou inertní a nerozpustné látky, které sice představují pouze nízké či žádné zatížení pro životní prostředí. Přesto, jak již bylo řečeno v kapitole o toxicitě, v životním cyklu produktu se často vyskytuje slabý článek, který bývá na začátku nebo konci cyklu a který může mít za následek uvolnění nebezpečné látky. Proto se průmyslová odvětví, která pracují s pigmenty, zabývají ochranou a zachováním zdravých životních podmínek prostředí a pružně reagují na nové i měnící se přepisy k ochraně životního prostředí.<sup>1,5</sup>

### **6.1.6 Likvidace odpadů**

Za odpad je považován každý materiál, který již nemůže být znovu užít nebo znovu zhodnocen v procesu výroby. V některých státech Evropské unie je nutné provést důkaz, že odpad nemůže být znovu zhodnocen, aby mohlo být uděleno povolení k jeho umístění na skládce (depozici).“ Podle současných předpisů pro celou Evropskou unii je úprava, skladování, likvidace a doprava odpadů přes hranice povolena v případě, že není možné zamezení vzniku ani zhodnocení odpadů. Pak mohou být tyto látky umístěny na skládce (depozici). Mezi nejčastější odpady patří znečištěné produkty, čisticí materiály po nechtěném výstupu látek, kal vzniklý úpravou odpadních vod, uchované laboratorní vzorky, použité obalové materiály, oplachovací kapaliny z čištění zařízení a objektů.

Likvidace kalu z odpadních vod závisí na složení kalu a jeho fluátu. Přípustná složení a fyzikální podmínky podléhají pro každou likvidační metodu předpisům národních, celostátních, eventuálně regionálních orgánů pro správu odpadů. Zařazení odpadů z pigmentů

je odvislé na jejich složení a fyzikálních vlastnostech, též na látkách „eluovatelných“ z vody. Na základě vlastností a místních předpisů může být uděleno schválení určité likvidační metody či spálení odpadu. Pokud nejsou v bezpečnostních hodnotových listech dostatečné údaje nebo se vyskytnou problémy, musí být od firem dodávajících pigmenty vyžádány přesnější informace o likvidaci či dalším zhodnocení.<sup>1</sup>

### **6.1.7 Zdroje emisí**

Při výrobě pigmentů musí být vždy zvažovány zdroje emisí, taktéž při výrobě finálních produktů, kde jsou pigmenty výchozí látkou. Může se jednat o emise zahrnující páry oxidu uhličitého z výroby flushovaných past i mlecích procesů, též mohou vznikat prachové částice vzniklé výrobou a zpracováním.

Zdroje emisí jsou kontrolovány optimálními dostupnými technologiemi nebo řízením technologického procesu. Podléhají schvalovacímu řízení kontrolních orgánů technického dozoru. V odůvodněných případech je objekt (zařízení) sledován. Ve všech typech zařízení musí být expozice personálu prachem nebo oxidem uhličitým pod povolenými mezními hodnotami. Dodržování předpisů musí být dokladováno.<sup>1</sup>

### **6.1.8 Nežádoucí, nechtěné uvolňování látek**

Vzhledem k ochraně životního prostředí musí být uvolněný pigment zachycován. Jak již bylo zmíněno, pigmenty nejsou ve většině případů považovány za nebezpečné látky, avšak mohou být zatříděny jako škodlivina pro svoji barvu nebo vzhledem k možnému obsahu určitých kovů. Proto platí povinnost hlášení na základě spolkových předpisů či předpisů jednotlivých zemí. Je důležité, aby byli s odpovídajícími předpisy obeznámeni výrobci i uživatelé. Zachyceny a odstraněny podle údajů obsažených v bezpečnostních hodnotových listech a podle odpovídajících předpisů musí být vystupující látky i látky, které zůstaly po čištění.<sup>1</sup>

### **6.1.9 Zodpovědná péče**

Evropský průmysl pigmentů iniciuje a plně podporuje “zodpovědnou péči Evropské rady chemického průmyslu (CECIF)“. Pro firmy je “zodpovědná péče“ závazkem k nepřetržitému zlepšování opatření ve prospěch zdraví, bezpečnosti práce a ochrany životního prostředí. Při plnění těchto závazků mají firmy oporu ve směrnicích, návodech a správních kódech, vypracovaných národními svazy chemie.



Již na počátku každého výzkumu je nezbytné mít na zřeteli všechny aspekty ochrany životního prostředí a zásady bezpečnost práce. Velmi důležitá je bezpečná doprava chemických látek i chemických produktů, zvláštní zřetel je věnován látkám nebezpečným.

Jde o dva aspekty:

- zabránění nehodám a úrazům, důležitý je výběr přepravečů a jejich proškolení
- omezení škod a následků, pokud k nehodě dojde

Těmito aspekty se zabývá program CEFIC-ICE (ICE = Mezinárodní chemické životní prostředí). Část programu, v němž jde o podporu při nehodách s chemickými látkami, rozvíjí pomocný systém podle principu německého TUIS (Systém dopravy, nehod, informací a pomocných výkonů a služeb). Správcovství produktů (Product Stewardship), které je nutné považovat za aplikaci „Zodpovědné péče“ na produkty, zahrnuje vývoj, aplikaci a likvidaci produktů. V souladu s vodítky k zajištění jakosti zřizují výrobci pigmentů „Systém totálního řízení a správy jakosti“.<sup>1</sup>

#### **6.1.10 Těžké kovy v potravinářských obalech**

Pro aplikace v potravinářských obalech jsou v různých zemích stanoveny mezní hodnoty pro stopy určitých těžkých kovů.

V Evropě není zatím žádná jednotná legislativa, proto se země Belgie, Dánsko, Německo, Francie, Velká Británie, Holandsko, Itálie, Irsko, Lucembursko, Norsko, Rakousko, Švédsko, Švýcarsko a Španělsko sjednotily v usnesení Rady Evropy na společných mezních normách pro těžké kovy:<sup>1,15</sup>

As	0,01 %	Cd	0,01 %
Ba	0,01 %	Cr	0,1 %
Pb	0,01 %	Se	0,01 %
Sb	0,05 %		

## **6.2 Legislativa v Evropské unii a ve světě**

Tabulka 3 zobrazuje přehled environmentálních předpisů a předpisů týkajících se zdraví v souvislosti s barvivy a pigmenty. Shrnutí se zabývá USA, Japonskem a Evropskou unií, protože právě oni jsou hlavními výrobci barviv a pigmentů.<sup>18</sup>

**Tab. 3** Základní legislativa USA, Japonska a EU

<b>Aspekt</b>	<b>USA</b>	<b>Japonsko</b>	<b>EU</b>
<b>Chemická kontrola</b>	Toxic substances Control Act (1976)	Chemical Substances Control Law (1974)	Directive 79/831/EEC (6th Amendment) Directive 92/32/EEC (7th Amendment)
<b>Bezpečnost práce</b>	Occupational Safety and Health Act (1970) Hazard Communication Standard (1987)	Labor Safety and Sanitation Law (1979)	Directive 89/391/EEC Directive 80/1107/EEC Directive 88/642/EEC
<b>Kvalita vzduchu</b>	Clean Air Act (1970 and amendments)	Air Pollution Control Law (1970)	Directive 92/72/EEC Directive 84/360/EEC
<b>Kvalita vody</b>	Federál Water Pollution Control Act (1972) Safe Drinking Water Act (1974) Pollution Prevention Act (1990)	Water Pollution Control Law (1971) Sewage Law (1958) Marine Pollution Prevention Law (1976)	Directive 76/464/EEC Directive 91/271/EEC
<b>Nebezpečný odpad</b>	Resource Conservation and Recovery Act (1976) Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (1980) Emergency Planning and Community Right-to-Know Act (1986)	Waste Management Law (1970) Agricultural Land Soil Pollution Prevention Law (1970)	Directive 91/689/EEC

## 7 ZÁVĚR

V bakalářské práci jsou shrnuty informace o barevných anorganických pigmentech, které spadají do kategorie základních a keramických pigmentů z pohledu jejich ekologické a hygienické závadnosti. Konkrétně se zaměřuje na sloučeniny obsahující prvky s nejvyšším stupněm omezení a na prvky směřující k možnému omezení, které definovala společnost CIBA-Geigy. Podrobně jsou zde popsány pigmenty chromu, kadmia a ultramaríny. Z keramických pigmentů jsou to spinelové a zirkonové pigmenty a pigmenty rutilového typu.

V průběhu práce bylo ověřováno, zda jsou tyto pigmenty deklarovány v literatuře jako problematické a zda jsou vyráběny a jsou-li dostupné na trhu. Dále byl zjišťován vliv pigmentů na zdraví. V závěru práce je pozornost věnována dané legislativě.

V odborné literatuře se uvádí, že anorganické pigmenty jsou inertní sloučeniny a mají nízký toxický potenciál, což je spojeno s jejich velmi nízkou rozpustností v kyselinách. Toto tvrzení ale nemusí platit pro všechny pigmenty, zvláště ne pro ty, jež obsahují těžké kovy. Většina anorganických pigmentů vykazuje velmi nízkou rozpustnost v tělních tekutinách, a proto i toxicita materiálů obsahujících tyto pigmenty se zdá na první pohled velmi nízká jak pro člověka, tak i pro životní prostředí. Nicméně v životním cyklu produktů se často vyskytuje slabý článek, který bývá na začátku nebo konci cyklu a který může mít za následek uvolnění nebezpečné látky.

Největší toxicitu a environmentální zatížení představují chromanové pigmenty a to z důvodu obsahu olova a šestimocného chromu. Proto je pro bezpečnou manipulaci s chromanem olovnatým a pigmenty chromanu olovnatého na pracovišti nutné přijmout adekvátní opatření a dodržovat bezpečnostní limity koncentrace. Chroman olovnatý a pigmenty chromanů olovnatých jsou klasifikovány jako karcinogenní (kategorie C3) a toxické pro reprodukci. Jistou výjimku mezi chromanovými pigmenty tvoří molybdenová červeň, jejíž rozpustnost v kyselinách není tak velká, a proto nepředstavuje vysoká hygienická a ekologická zatížení. Ačkoli se výroba chromanových pigmentů omezuje, jejich produkce se stále počítá na desítky tisíc tun ročně.

Pigmenty oxidu chromitého, jež obsahují trojmocný chrom, nejsou uváděny jako zdraví nebezpečné látky. Využívají se i pro barvení dětských hraček, kosmetiky a pro barvení plastů, které přicházejí do kontaktu s potravinami. Klasifikace kademnatých pigmentů se liší

po celém světě. V čisté a nerozpustné pigmentové podobě jsou prakticky netoxické, ale na začátku a konci výroby může dojít k úniku toxických těkavých látek, čímž se stávají environmentálně nevýhodné. Posledním členem základních barevných pigmentů jsou ultramaríny, jež jsou stabilní a bezpečné sloučeniny a díky tomu se mimo jiné používají v kosmetice a do materiálů, které přicházejí do kontaktu s dětmi a potravinami. Jejich nevýhodou je nutnost snižování emisí oxidu siřičitého, který vzniká v průběhu výroby ultramarínů, což obnáší velké ekonomické investice.

Keramické pigmenty jsou ve většině případů inertní sloučeniny bez obsahu biologicky dostupných nebo rozložitelných látek. Proto je většina těchto pigmentů považována za netoxické. V souladu s bezpečnostními předpisy se tedy využívají do výrobků, jež přicházejí do kontaktu s jídlem a do dětských hraček. V České Republice se výrobou keramických pigmentů zabývá společnost Torrecid Glazura s.r.o. z Roudnice nad Labem.

Legislativou týkající se anorganických pigmentů se zabývá řada institucí nejen v Evropské unii, ale i ve světě. Bezpečnostní předpisy zabývající se konkrétně anorganickými pigmenty často nejsou vytvořeny a je tedy většinou nutné se řídit pravidly vztahujícími se na jednotlivé problematické prvky, skupiny prvků či ionty v anorganických pigmentech.

Základní barevné anorganické a keramické pigmenty jsou dostupné na evropském i světovém trhu. Na světovém trhu převažuje USA, Japonsko a v menší míře Čína a Rusko. Jako náhrada za environmentálně problematické pigmenty se čím dál více používají méně toxické, anorganické kovové oxidy, mezi něž patří i pigmenty keramické. Při zacházení se všemi chemikáliemi, jakož i s pigmenty, je nezbytné respektovat všechny aspekty životního prostředí a aspekty průmyslové hygieny a ochrany bezpečnosti práce.

## 8 LITERATURA

1. Kalendová, A.: *Technologie nátěrových hmot I. Pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2003.
2. Šulcová, P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2008.
3. [http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty\\_barviva.html](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html) (staženo dne 5.7.2013)
4. <http://www.szu.cz/tema/pracovni-prostredi/navrh-narizeni-ghs-o-klasifikaci-a-oznacovani-latek-a-smesi-1> (staženo dne 3.4.2013)
5. Swiler, D.; R.: Pigments, Inorganic, v knize: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
6. Trojan, M.; Kalenda, P.; Šolc, Z.: *Technologie anorganických pigmentů*, VŠCHT v Pardubicích, Pardubice, 1991.
7. Buxbaum G.; Pfaff, G. (Ed.): *Industrial Inorganic Pigments*, 3. vydání, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
8. [http://www.technicke-normy-csn.cz/385615-csn-iso-6145-4\\_4\\_15173.html](http://www.technicke-normy-csn.cz/385615-csn-iso-6145-4_4_15173.html) (staženo dne 1.7.20103)
9. <http://www.din-normy.cz/detail/edin/53780/1.1.2013> (staženo dne 1.7.2013)
10. <http://imaterialy.dumabyt.cz/Materialy/Zelezite-pigmenty-do-betonu.html> (staženo dne 2.7.2013)
11. Šolc, Z.; Trojan, M.: *Speciální anorganické pigmenty I*, VŠCHT v Pardubicích, Pardubice, 1987.
12. <http://www.glazura.cz/cs/> (staženo dne 1.7.2013)
13. <http://www.elementis-chromium.com/Chromium/esweb.nsf/pages/chromicoxide?opendocument> (staženo dne 2.7.2013)
14. Precheza a.s.: *Bezpečnostní list FEPREN G*, Nábřeží Dr. E. Beneše 24, 751 62 Přerov, 1.8.2012.
15. Smith, H, M. (Ed.): *High Performance Pigment*, Wiley-WCH, Weinheim, 2002.
16. Lewis, R., J.: *Sax's Dangerous Properties of Industrial Industrial Materials*, 8. vydání, sv. 2, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
17. Lewis, R., J.: *Sax's Dangerous Properties of Industrial Industrial Materials*, 8. vydání, sv. 3, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.

- 18.** Reife, A.; Freeman, H., S. (Ed.): *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.

## 9 SEZNAM TABULEK

Tab. 1 <i>Základní barevné anorganické pigmenty s potenciálně problematickými prvky</i> .....	20
Tab. 2 <i>Koncentrační limity pro materiály obsahující olovo<sup>7</sup></i> .....	26
Tab. 3 <i>Základní legislativa USA, Japonska a EU</i> .....	43