UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DE PIGMENTOS CERÂMICOS À BASE DOS ÓXIDOS BINÁRIOS DE CÉRIO-PRASEODÍMIO E CÉRIO-TÉRBIO.

Lisete Maria Luiz Furtado

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

SÃO PAULO
1991

ESTUDO DE PIGMENTOS CERÂMICOS À BASE DOS ÓXIDOS BINÁRIOS DE CÉRIO-PRASEODÍMIO E CÉRIO-TÉRBIO

LISETE MARIA LUIZ FURTADO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Inorgânica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma - IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Miuaco Kawashita Kuya - IQ-USP

Prof. Dr. Fernando Tadeu Pedroso Lellis - Elclor

SÃO PAULO, SP

07 DE MARÇO DE 1991

A

Armando Sérgio Furtado, meu marido.

Frederico e Isabela Luiz Furtado, meus filhos.

Vicente Luiz Filho e Olga Pigosso Luiz, meus pais.

AGRADECIMENTOS:

A quem me deu força e iluminou
em todos os momentos.

Meu Deus.

Ao meu orientador Prof. Dr. Henrique Eisi Toma, pela confiança em mim depositada, pelas oportunidades que me proporcionou, pela liberdade de trabalho, carinho e segurança que demonstrou nestes anos.

À minha família, especialmente a meu marido Armando Sérgio Furtado, que se doou por completo para o meu crescer e a meus filhos, Frederico e Isabela, que tão pequeninos souberam me encher de amor, mesmo eu estando ausente.

Aos meus pais, Vicente Luiz Filho e Olga Pigosso Luiz, que sempre acreditaram em mim e, redobrando o seu amor sempre estiveram presentes no cuidado de meus filhos, nos momentos de aflição e nas horas de grande alegria.

A todos os meus familiares: avó, cunhados, cunhadas, sobrinhos, tios e primos; especialmente aos meus irmãos, Beatriz, César, Rosana e Valéria, pelos gestos e palavras maravilhosas que dedicaram a mim e aos meus.

À família de Edison Antônio Luiz Roncel, Elizabeth, Fabiana e Thiago, que tão bem me receberam em minha estada em Ribeirão Preto, sempre amigos e solidários.

A todos os colegas do bloco 2 inferior, particularmente aos amigos do grupo, Isaura, Rosana, Ana, Koiti, Fábio, Flávio, Denise,Marco, Izilda, Herenilton; pelas discussões, bate papos, risos, alegrias e contratempos que passamos juntos.

À técnica de laboratório Genifer Fernandes dos Santos,pelos serviços prestados, dedicação e amizade que demonstrou em

todos os instantes.

A todos os funcionários do bloco 2 inferior, em especial a Ivone, pelo cafézinho tão cheio de carinho.

A todos os professores que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

Às amigas da Secretaria de Pós-Graduação; especial atenção a Maria do Carmo Neves e Rosimeri dos Santos, pelo estímulo, sorrisos, atenção e instruções que jamais esquecerei.

Ao Prf. Dr. Oswaldo Antônio Serra e familiares, na acolhida tão carinhosa em Ribeirão Preto e momentos de discussão tão valiosos.

Às amigas Regina e Jô, do IPT, onde foram realizados os difratogramas, para cuja execução não mediram esforços.

Ao Prof. Dr. Ivo Giolito e à Beth pelas curvas DTA e pelas amáveis atenções.

À Empresa Solvay do Brasil, pelas amostras enviadas; grata em especial ao Fernando Tadeu Pedroso Lellis, pelas sugestões.

A todos os artistas e ceramistas que me acompanham e que como eu transformam os óxidos em arte e beleza.

Ao Prof. Dr. Antônio Soares Amora e Helena de Figueiredo Amora, pelas correções e os momentos agradáveis do nosso convívio.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE:

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO: 1
I.1-Objetivos. 2
I.2-Pigmentos cerâmicos. 3
-histórico. 3
-foto montagem de objetos cerâmicos mostrando formas e cores. 7
-classificação dos pigmentos: solúveis e insolúveis. 10
TABELA I.2.1-Listagem de alguns óxidos colorantes e a correspondente cor obtida após a queima da mistura fundente/óxido. 11
TABELA I.2.2-Listagem de alguns espinélios comercialmente preparados. 12
-considerações sobre a geologia e processamentos de minerais onde encontram-se as terras raras. 13
TABELA I.2.3-Distribuição das terras raras na monazita brasileira. 15
ESQUEMA I.2.4 - Tratamento alcalino da monazita 16
ESQUEMA I.2.5 - Tratamento ácido da monazita. 16
-considerações sobre matriz vítrea. 17
TABELA I.2.6-Listagem de alguns óxidos importantes nas composições de vidro, matérias primas e a função. 19
TABELA I.2.7-Tipos comerciais de vidros e composições. 20
-considerações gerais de estado sólido. 21

II - METODOLOGIA: 23
II.1-Preparação do pigmento. 24
II.1.a - Preparação dos cloretos: $MCl_3 . xH_2O$ sendo M= Ce(III),Pr(III),Tb(III). 24
II.1.b - Preparação dos oxalatos mistos: $Ce_x^{III}M_y^{III}(C_2O_4)_3$ sendo M=Pr(III),Tb(III) 25
II.1.c - Preparação dos óxidos mistos: $Ce_x M_y O_z$ sendo M= Pr,Tb. 25
FIGURA II.1.c - Curva de tratamento térmico efetuado para os oxalatos de Ce-Pr e Ce-Tb. 26
II.2-Difração de raio X. 27
II.3-Susceptibilidade magnética. 27
FIGURA II.3.1- Arranjo utilizado no experimento de susceptibilidade magnética para os pigmentos de Ce-Pr e Ce-Tb. 28
II.4-Preparação dos filmes gelatinizados. 27
TABELA II.4.1-Quantidades de pigmento,PVA e bórax,utilizados na preparação dos filmes. 30
II.5-Espectroscopia. 29
II.6-Comportamento térmico. 29

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO: 31
III.1-Pigmentos. 32
TABELA III.1.1-Número de moles de Ce,Pr,Tb utilizados na preparação dos pigmentos. 33
III.2-Difração de raio X. 32
III.2.A-Relativo ao pigmento $Ce_xPr_yO_z$. 32
FIGURA III.2.A.1- Difratogramas para as amostras IV,VI,VII,VIII e IX ,relativos ao pigmento de Ce-Pr. 35
FIGURA III.2.A.2- Difratograma do Pr_6O_{11}. 36

TABELA III.2.A.3- Dados cristalográficos relativos ao Pr_6O_{11}. 37
TABELA III.2.A.4- Ficha cristalográfica relativa ao CeO_2. 38
FIGURA III.2.A.5- Estrutura da fluorita. 39
TABELA III.2.A.6- Dados cristalográficos dos pigmentos $Ce_x Pr_y O_z$. 40
FIGURA III.2.A.7- Sobreposição dos difratogramas do Pr_6O_{11} e amostra IX. 42
III.2.B-Relativo aos pigmentos de $Ce_xTb_yO_z$. 40
FIGURA III.2.B.1- Difratogramas para as amostras X,XI,XII,XIII e XIV, relativos ao pigmento de Ce-Tb. 44
TABELA III.2.B.2- Dados cristalográficos dos pigmentos $Ce_xTb_yO_z$. 45
III.3-Susceptibilidade magnética. 43
-expressão III.3.a: para o cálculo da susceptibilidade por grama. 46
-expressão III.3.b: para o cálculo do momento magnético teórico. 47
-expressão III.3.c: para o cálculo da susceptibilidade molar. 47
-expressão III.3.d: para o cálculo do momento magnético experimental. 47
TABELA III.3.1- Dados referentes ao experimento de susceptibilidade magnética, a 22°C, para os pigmentos à base de Ce-Pr. 48
TABELA III.3.2- Dados referentes ao experimento de susceptibilidade magnética, a 22°C, para os pigmentos à base de Ce-Tb. 49
III.3.A- Relativo aos pigmentos $Ce_xPr_yO_z$, para as amostras I,V e VIII. 50
III.3.B- Relativo aos pigmentos $Ce_xTb_yO_z$, para as amostras X,XII e XIV. 50

III.4-Filmes gelatinizados. 51
III.4.A- Relativo aos pigmentos $Ce_xPr_YO_z$. 51
III.4.B- Relativo aos pigmentos $Ce_xTb_yO_z$. 52
III.5-Espectros de absorção. 52
III.5.A-Relativo aos pigmentos $Ce_xPr_yO_z$. 52
FIGURA III.5.A.1-Espectro de absorção para as amostras IV,VI,VIII e IX. 53
FIGURA III.5.A.2.a- Espectro de absorção diferença e decomposição para a amostra VI. 55
FIGURA III.5.A.2.b- Espectro de absorção diferença e decomposição para a amostra VIII. 56
FIGURA III.5.A.2.c- Espectro de absorção diferença e decomposição para a amostra IX. 57
TABELA III.5.A.3- Valores dos máximos de frequência observados, relativo aos pigmentos à base de Ce-Pr. 58
FIGURA III.5.A.4- Esquema dos orbitais moleculares. 60
TABELA III.5.A.5- Valores da eletronegatividade óptica para a transição $2t_{2g} \longrightarrow f$ para Pr (IV). 61
III.5.B-Relativo aos pigmentos $Ce_xTb_yO_z$. 62
FIGURA III.5.B.1-Espectro de absorção e decomposição para a amostra XI. 63
TABELA III.5.B.2- Valores da eletronegatividade óptica para as transições $2t_{2g} \rightarrow f$ e $t_{1g} \rightarrow f$ para Tb(IV). 64
III.6-Comportamento térmico. 65
FIGURA III.6.1-Curva DTA para a amostra VI. 67

IV.- CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS: 68
IV.A-Relativo aos pigmentos $Ce_{1-x}Pr_xO_2$. 69
IV.B-Relativo aos pigmentos $Ce_xTb_yO_z$. 69
-Perspectivas futuras. 70

V. - APÊNDICE A: 72
-cálculo de vidrado plúmbico. 73
-cálculo de vidrado misto. 74

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS: 75

RESUMO 87
-Resumo. 88
CURRICULUM VITAE 90

STUDIES OF BINARY CERIUM(IV)-PRASEODYMIUM(IV) AND CERIUM(IV)-TERBIUM(IV) OXIDES AS PIGMENTS FOR CERAMIC APPLICATIONS

Lisete Maria Luiz Furtado
Dissertation Thesis
Instituto de Quimica - Univ. São Paulo - 1991.

ABSTRACT

Studies concerning pigments in ceramics are of great interest in technology involving glass, glaze and glassy materials. In this work we have investigated a series of pigments of general composition $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ and $Ce_xTb_yO_2$, exhibiting redish and brown colors, respectively, and high temperature stability. The pigments were obtained by dissolving appropriate amounts of the pure lanthanide oxides in acids and precipitating the rare earths as as mixed oxalates, which were isolated and calcined under air, at 1000°C.

X-Ray powder diffratograms were consistent with a cubic structure for the pigments. A decrease of the lattice parameter as a function of the amount of the Pr or Tb ions in the CeO_2 matrix was observed, indicating substitution isomorphism in the series of mixed oxides.

Magnetic susceptibility measurements, using Gouy method, indicated the presence of Pr(IV) ions in the $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ pigments, for x < 0.5, and of Terbium predominantly as Tb(III) ions in the Ce-Tb mixed oxides.

A new method, based on suspension of solid samples in PVA-STB gels (STB = sodium tetradecaborate), was employed for the measurements of the electronic spectra of the pigments. The spectral resolution obtained in this way was found to be superior to those based on reflectance, and Nujol/Fluorolube mulls. The absorption spectra was deconvoluted into two bands,

around 370 and 470 nm, ascribed to oxigen-to-Pr(IV) or Tb(IV), p $\longrightarrow$ f charge transfer transitions.

The thermal behaviour the pigments was investigated by the calcination of the oxalates in the temperature range of 500 to 1200°C, from 10 to 60 minutes. The color of the solids is intensified with the rise of temperature, suggesting that the formation of the pigments involves ion migration in the lattice.

Attempts of using the mixed oxides in glassy ceramics were successful, suggesting a promising use as thermal stable pigments for high temperature applications.

I - INTRODUÇÃO:

I.1 - Objetivos:

A pesquisa e estudo na área de pigmentos com utilização de recursos nacionais é de primordial importância nos tempos atuais, pois, se de um lado faz uso de nossas matérias primas, por outro,cria um espaço de contribuição própria, ampliando tal área extremamente atrativa para o capital, devido às imensas possibilidades econômicas que oferece.

Neste sentido, estamos pesquisando uma série de pigmentos avermelhados, formados por óxidos mistos de terras raras,baseados no sistema CeO_2-Pr_6O_{11}. O tema em questão foi despertado pelo recente interesse de setores produtivos no País, por derivados de terras raras, que fazem parte do conjunto de matérias primas nacionais consideradas estratégicas. Ao lado do interesse aplicado, o sistema apresentava-se propício para estudo e pesquisa na área de espectroscopia e de sólidos inorgânicos.

Os pigmentos derivados de óxidos mistos de Ce(IV) e Pr(IV) apresentaram:

a) coloração bastante acentuada;

b) alta estabilidade térmica;

c) alta estabilidade em matrizes orgânicas; e

d) padrão colorante.

Pode-se dizer então que, tais atributos lhe conferem um caráter de grande aplicabilidade como colorante no setor industrial.

Ainda que em caráter exploratório, nosso interesse também se voltou para o sistema Cério-Térbio devido a coloração castanha apresentada.

Na realização dos estudos espectroscópicos dos materiais sólidos, devemos destacar o desenvolvimento de um método alternativo, em relação à técnica de reflectância.[1,2] O método experimental empregado consiste na obtenção de filmes de álcool polivinílico gelatinizados com bórax, misturados aos pigmentos em diversas concentrações. Esses filmes apresentam homogeneidade e alta transmitância, para medidas quantitativas de absorção óptica, dispensando qualquer instrumentação adicional específica, como no caso do uso de reflectância. Ainda como parte deste trabalho, realizamos um estudo detalhado de caracterização por difração de raio X, e de susceptibilidade magnética, sempre associado ao comportamento térmico do sistema.

I.2 - Pigmentos cerâmicos:

Tratar de pigmentos leva-nos a refletir sôbre sistemas coloridos estáveis a temperaturas e pressões adequadas aoseu uso.

A história tem mostrado que desde épocas bastante remotas pigmentos são utilizados pelo homem.[3] Em tempos pré-históricos pigmentos naturais orgânicos ou inorgânicos

foram usados para pinturas em cavernas, do próprio corpo e de utensílios.Essas pinturas contêm uma simbologia e, "lidos" em conjunto expressa-nos uma mensagem.[4-6]

A evolução do homem o leva-o a necessitar de armas, vestimentas, objetos, etc; cada qual valorizado pelo próprio ambiente social. Os objetos passam a ser idealizados, conformados e coloridos para atenderem a uma necessidade.

Nesse sentido, configura-se uma nova situação, onde da observação dos fenômenos naturais o homem começa a perceber que determinados materiais perdiam a cor com o calor e o tempo, ou estas eram intensificadas, ou ainda ocorriam mudanças na coloração. Essa é uma questão fundamental, pois permitiu ao homem o desenvolvimento de seu espírito científico e criativo.Com o passar do tempo, a extração de pigmentos naturais acabou se voltando para utilização em comestíveis, medicamentos, cosméticos, têxteis, tintas, etc.

Os pigmentos estáveis à temperatura ambiente e a temperaturas mais altas[6-9] são de grande importância comercial e artística. A fim de ampliar a compreensão nesta área, escolhemos o caminho da análise histórica, através de um longo trabalho de observação de objetos cerâmicos, em museus, antiquários, livros e revistas; podemos apresentar então o que representa a síntese desta coleta de dados.

No curso da história as civilizações apresentam a utilização de pigmentos onde cores e texturas se manifestam

de modo bem característico.

Num primeiro momento podemos dizer que existe uma tendência no uso de tons vermelhos e negros, seguidas de azul brilhante e de púrpuras, em achados de épocas pré-dinásticas do Egito.[6,10] Tais variações cromáticas foram provenientes da utilização de compostos de ferro, cobre, manganês, etc. e perduraram por longo tempo.

Na Grécia,[6,11] os pigmentos eram preparados com tecnologia bastante avançada, pois se trata de um povo que deu grande ênfase à decoração. Os pigmentos negros de ferro-manganês eram de grande valor artístico. O vermelho, o marrom e o creme também entram em destaque. O branco obtido pelo uso de caolim ou argila (isentos de óxido de ferro), mais tarde preparados com estanho e titânio.

Os verdes, os amarelos, o azul escuro e o azul turquesa eram característicos de Roma.[6,12]

Já no Oriente, a China,[6,13] mesmo recebendo grande influência ocidental, foi capaz de marcar seu estilo. A rica variedade de colorações marca a época deste povo culturalmente tão protegido por suas leis religiosas. Achados de 2500 A.C. já apresentavam colorações avermelhada, púrpura, marrom e negra.

A Pérsia[6] destacava-se pelo desenho e pelas colorações,tais como azuis, marrons e púrpuras.

Na Europa[6,14-22] podemos destacar o dourado marcando

época, luxo e riqueza, seguido de variações cromáticas azuladas, esverdeadas e amareladas.

A seguir mostramos a foto motagem de uma série de objetos cerâmicos cujas variações cromáticas e formas marcam-lhe o estilo o tempo e o espaço.

Essa dinâmica cromática, de maneira distinta porém relacionada, processa-se até o momento atual, com destaque para o fato de que os compostos de metais de transição e terras raras passaram a ter papel essencial, como agentes colorantes.

A constituição e as propriedades de pigmentos à base de metais de transição serão aqui brevemente discutidas.

Os óxidos e os sais metálicos são as matérias primas essenciais na obtenção de pigmentos cerâmicos, os quais por sua vez são os agentes colorantes de massas, vidrados, vidros e esmaltes.

A obtenção de matizes, tons e textura dependerá da composição, temperatura, granulometria e homogeneidade com que os óxidos e os sais são tratados.[9,23-27]

Temperaturas altas, utilizadas na preparação dos pigmentos e nas composições do tipo espinélio ($RO:R_2O_3$), tão bem discutidas por Seger[28], garantem grande estabilidade aos pigmentos.

Pode-se genericamente classificá-los em dois tipos:

1.Bilha de Creta,1900-1700 A.C.,
(Museu Heraklion-Creta).
2.Cuia de Ciprus,1500 A.C.,
(Museu Nicholas-Un. de Sidney).
3.Tijela do século I,gaulesa,
(Museu Britânico,Londres).
4.Ânfora da Eretia,Grécia,440 A.C.,
(Museu Nacional,Atenas).
5.Pote de Hacilar,Turquia,5000 A.C.,
(Museu Ashmolean, Oxford).
6.Prato egípcio do século I,
(Museu Victória e Albert,Londres).
7.Vaso peruano-período clássico,
(Museu Britânico, Londres).

1.Prato chinês-Dinastia T'ang (618-906),
(Galeria de Arte,Bristol).
2.Vaso em celadon-Dinastia Sung (960-1279),
(Museu Victória e Albert,Londres).
3.Vaso em porcelana-Dinastia Ming (1368-1644),
(Museu Victória e Albert,Londres).
4.Vaso de porcelana,do século XVIII,
(Fundação Percival David-Un. Londres).
5.Caixa para chá,do século XVII,
(Galeria Suntory,Tókio).

1.Painél alemão do século XVI,
(Museu Nacional Alemão,Nuremberg).
2.Placa circular italiana, do século XVI,
(Museu Nacional-Palazzo Bargello,Florença).
3.Vasos decorados,França,século XVIII,
(Museu Nacional de Cerâmica,Sevres).
4.Vaso,França,século XVIII,
(Coleção Wallace,Londres).
5.Figura de Ceres,Itália,século XVIII,
(Museu Britânico,Londres).

1

2

3.
4
5

a- pigmentos solúveis:

Sais metálicos de fácil decomposição a baixas temperaturas: oxalatos, acetatos, cloretos. Os nitratos são pouco usados, devido aos gases tóxicos despreendidos no tratamento térmico, bem como os sulfatos. Os sais são tratados com glicerina ou outro veículo oleoso; sendo assim, aplicados sobre o corpo cerâmico, para posteriormente receberem a capa vítrea, podendo ainda ser tratados com fundente e depois aplicados sobre superfície vítrea.[9]

b- pigmentos insolúveis:

São óxidos ou mistura de óxidos metálicos colorantes, cromóforos que necessitam de um fundente para poderem ser aplicados sobre a superfície do corpo cerâmico.[9,23-28] Alguns óxidos e as cores obtidas estão listados na tabela I.2.1.

Excelentes cromóforos são os espinélios.[24] Estes agentes colorantes tem fórmula geral RO: R_2O_3, onde

RO= MgO, ZnO, NiO, CoO, CdO, MnO, FeO, e

R_2O_3= Cr_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3, etc. Alguns espinélios coloridos são listados na tabela I.2.2.

A mistura dos óxidos e posterior calcinação exige elevadas temperaturas e tempo bastante prolongado para a obtenção de um pigmento estável ou corante.[9,27,29-32] Já os métodos de coprecipitação seguido de calcinação são recomendados, pois garantem o contacto íntimo entre os

TABELA I.2.1 - LISTAGEM DE ALGUNS ÓXIDOS COLORANTES E A CORRESPONDENTE COR OBTIDA APÓS A QUEIMA DA MISTURA FUNDENTE/ÓXIDO.

óxido	cor
Fe_2O_3	amarelo, marrom
CoO	azuis
CuO	verde, verde-azulado, vermelho
MnO_2	violeta, marrom
Cr_2O_3	verde
NiO_2	verde, cinza

TABELA I.2.2 - LISTAGEM DE ALGUNS ESPINÉLIOS COMERCIALMENTE PREPARADOS.

espinélio	cor do cristal
$CoAl_2O_4$	azul profundo
$CuAl_2O_4$	verde maçã
$MnAl_2O_4$	castanho
$MgCr_2O_4$	verde azeitona
$MnCr_2O_4$	marrom escuro
$CoFe_2O_4$	preto
$CuFe_2O_4$	marrom escuro
$NiFe_2O_4$	preto

elementos, completando-se assim a reação pirogquímica que garantirá a resistência e a estabilidade da cor.[27] Outros pigmentos podem ser preparados tais como: silicatos, fosfatos, fluoretos, antimoniatos, uranatos e pigmentos coloidais.[9,24]

Já o uso das terras raras como pigmentos cerâmicos torna-se limitado quanto às variações cromáticas, mas de grande importância por estabilizarem as matrízes vítreas.[33]

Pigmentos à base de Zircônia-Praseodímio[33] já foram preparados e apresentam coloração amarelada, sendo um bom substituto para os pigmentos à base de Estanho-Vanádio[33] ou de antimônio.[9]

Diante do fato de este trabalho tratar de pigmentos à base de Cério-Praseodímio e Cério-Térbio, cabe-nos fazer algumas considerações sobre a geologia e os processamentos dos minerais em que se encontram tais elementos químicos.

Costuma-se classificar as terras raras em,[34]

- leves: do La - Nd

-pesada: Gd - Lu

ou,

- grupo cérico: La - Eu

- grupo ítrico: Gd - Lu (incluíndo o Y)

Na natureza aparecem frequentemente associadas em um mesmo mineral. Como fonte de terras céricas destacam-se: monasita, bastnaesita e cerita; as terras ítricas estão predominantemente na xenotima e gadolinita.[34-37]

No Brasil a produção de terras raras provém em maior parte da monazita (fosfato anidro da terras raras), ocorrendo em associação mineralógica com a zirconita, ilmenita e rutilo, na areia monazítica, encontrada em depósitos de praia, ao longo da costa marítima, e em determinados trechos de rios no interior; tais depósitos estendem-se desde litoral do RN até o RJ.[38]

Na tabela I.2.3 tem-se a distribuição das terras raras na monazita brasileira.[39]

A extração das terras raras das areias monazíticas envolve inicialmente separação hidrogravimétrica, para eliminar a sílica e o quartzo; ação eletrostática separa os condutores (ilmenita e rutilo) dos não condutores (monazita e zirconita) e posterior tratamento magnético isola a monazita da zirconita. A monazita, a partir daí, sofrendo tratamento ácido ou alcalino terá as terras raraspresentes na forma de concentrados.

Os esquemas I.2.4 e I.2.5 mostram o tratamento alcalino e ácido respectivamente.[34]

O concentrado de terras raras pode ser separado envolvendo processos:[34,40-46]

1- cristalização fracionada;

2- preciptação fracionada;

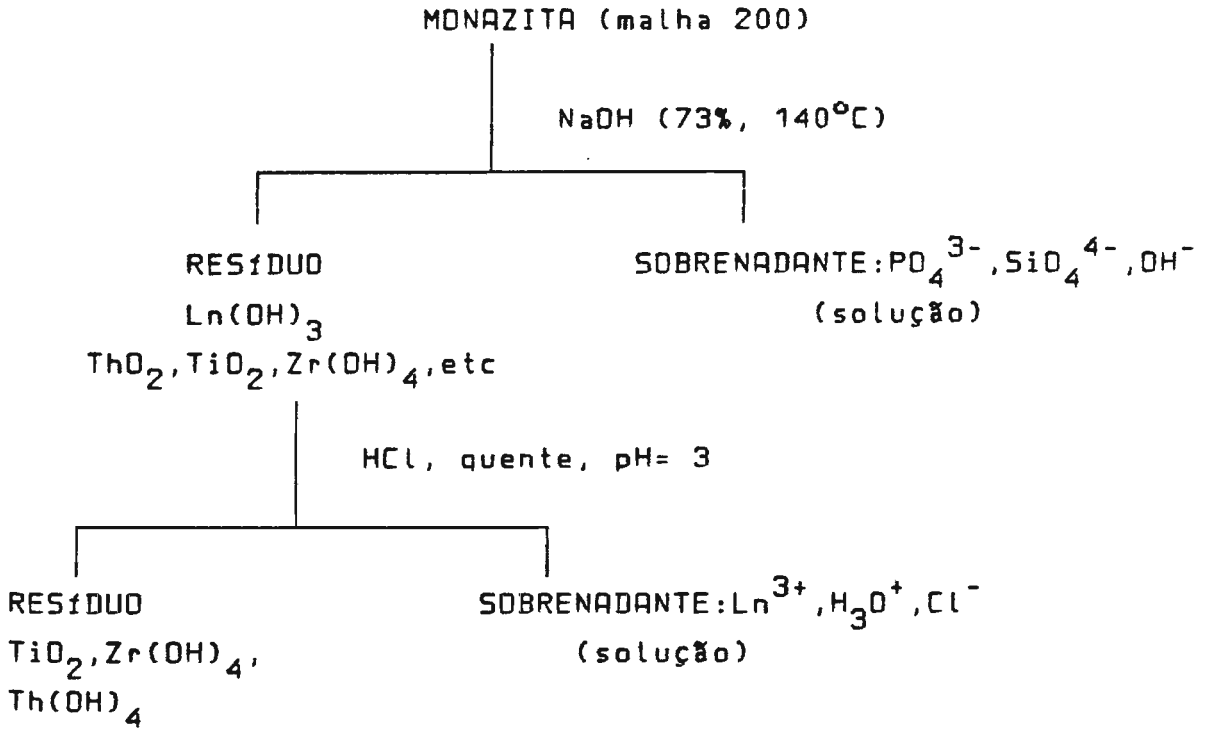
3- decomposição térmica;

4- troca iônica;

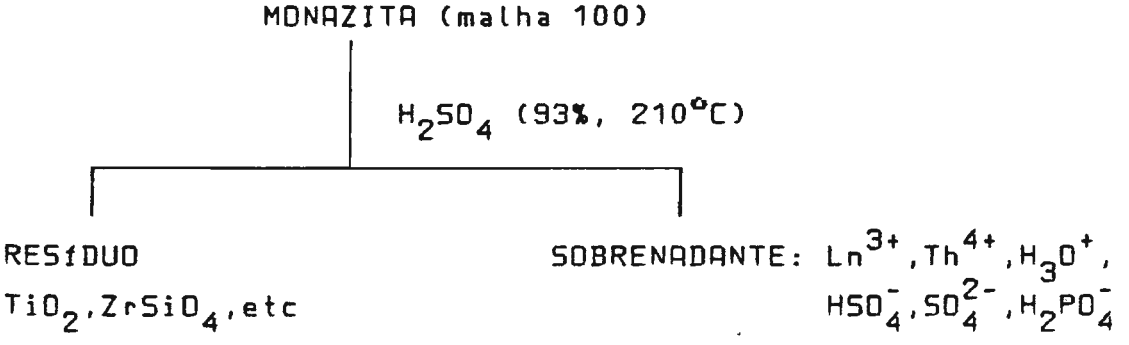
TABELA I.2.3 - DISTRIBUIÇÃO DAS TERRAS RARAS NA MONAZITA BRASILEIRA.[39]

SIMBOLO	PORCENTAGEM COMO ÓXIDO MONAZITA BRASILEIRA
La	22,4
Ce	47,6
Pr	4,9
Nd	18,3
Sm	2,2
Eu	0,049
Gd	1,66
Y	1,37
Dy	0,45
Tb	0,15
Ho	0,047
Er	0,06
Tm	0,0034
Yb	?
Lu	?

ESQUEMA I.2.4. - TRATAMENTO ALCALINO DA MONAZITA[34]



ESQUEMA I.2.5 - TRATAMENTO ÁCIDO DA MONAZITA[34]



5- extração por solventes;

6- Oxidação ou redução seletiva; e

7- propriedades físicas diferentes.

A partir do concentrado de terra rara, pode-se chegar aos óxidos, utilizando-se métodos térmicos em atmosféra oxidante.

Todas as terras raras formam sesquióxidos, no entanto Cério, Praseodímio e Térbio apresentam variações na estequiometria até os correspondentes dióxidos.

Vários textos descrevem o comportamento desses óxidos não extequiométricos: CeO_x, PrO_y, TbO_z discutidos em termos estruturais.[47-54]

Genericamente os pigmentos atuam distintamente na matriz vítrea, dependendo da sua composição, e da difusão e solubilização do pigmento.[29-33,55,56]

Diante deste fato podemos fazer algumas considerações sobre a matriz vítrea.

Os vidros são estruturas amorfas, ou com certa cristalinidade a pequenas distâncias.[24,57,58] São compostos por elementos formadores de rede (Si,B,Ge,P) e modificadores de rede (metais alcalinos, alcalinos terrosos, Pb, Zn, Al, etc).[57,58] Tais modificadores de rede podem abaixar o ponto de fusão (álcalis em vidros de sílica), elevar o ponto de fusão, aumentar a resistência ao ataque químico; enfim, alterar as propriedades da matriz.

Os silicatos, boratos ou borossilicatos são as matrizes

vítreas mais utilizadas.

As composições são formuladas a partir dos óxidos, mas utilizam-se materiais diversos como: carbonatos, silicatos, nitratos, sulfatos, etc.[6,9,24,27]

A tabela I.2.6 lista os materiais mais utilizados e sua função.

A tabela I.2.7 lista composições para tipos comerciais de vidros. [24]

A cobertura vítrea do corpo cerâmico, devidamente calculada para que tenha boa aderência e resistência, é chamada de vidrado cerâmico. Trata-se da formação de silicatos que ancoram nos poros do corpo cerâmico. Tais silicatos podem ser formados sobre a superfície do corpo cerâmico quando se processar a reação térmica (vidrado crú) ou previamente gerados (frita).Inúmeros textos discutem cálculos de vidrados segundo as fórmulas de Seger.[6,23-28]

No apêndice A tem-se breve discussão sobre o assunto.

A preparação dos pigmentos envolve casos especiais de reações químicas de transporte, onde os parâmetros físicos diretamente relacionados são a P e a T, e os fatores pureza, dimensão, uniformidade e demais propriedades físicas de partículas e cristais -- podem ser relacionados com a natureza física e química de sólidos finamente divididos. Sendo assim algumas considerações sobre reações de estado sólido serão discutidas.[57]

TABELA I.2.6 - LISTAGEM DE ALGUNS ÓXIDOS IMPORTANTES NAS COMPOSIÇÕES DE VIDROS.

ÓXIDO	MATÉRIA PRIMA	FUNÇÃO
SiO_2	quartzo, feldspato $\begin{matrix} Na_2O \\ K_2O \end{matrix} . Al_2O_3 . 6SiO_2$ caolim $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$.	-formador de rede -aumenta ponto de fusão
B_2O_3	ácido bórico, bórax anidro, bórax hidratado, colemanila.	-formador de rede -fundente
Na_2O	carbonato de sódio, hidróxido de sódio, sulfato de sódio, nitrato de sódio, feldspato.	-modificador de rede -fundente
CaO	carbonato de calcio, gesso (sulfato de calcio hidratado), dolomita.	-modificador de rede -opacificante
Al_2O_3	feldspato, hidróxido de alumínio, corindon, sienita nefelínica, caolim, alumina hidratada ou calcinada.	-controla a resistência química e a devitrificação.
K_2O	feldspato, carbonato de potássio, nitrato de potássio.	-modificador de rede -fundente
MgO	carbonato de magnésio (magnesita), dolomita, talco.	-modificador de rede -opacificante
PbO	litargírio.	-modificador de rede -fundente

TABELA I.2 7 - Tipos comerciais de vidro.[24]

COMPOSIÇÕES

TIPO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	B_2O_3	MgO	PbO	OUTROS
PIREX	81	2		4	12			
VASILHAMES	74	1	5	15		4		
PRATOS	73	1	13	13				
JANELA	72	1	10	14				
FIBRA	54	14	16		10	4		
CRISTAIS	67			6			17	K_2O 10
VIDRO ÓPTICO	70			8	10			BaO 2 K_2O 8

Define-se como sistema heterogêneo aquele constituído de duas ou mais fases distintas separadas por uma surperfície ou por interfases, tratando-se de fases em diferentes estados de agregação.

Considerando um sistema heterogêneo, teremos várias equações químicas; genericamente:

- reação $A \longrightarrow B + C$: fase sólida inicial que origina dois produtos.

- reação $A + B \longrightarrow C$ e $A + B \longrightarrow C + D$, sendo o sistema inicial formado por dois sólidos e originando um e dois produtos respectivamente.

Em sistemas heterogêneos a classificação pode ser feita levando-se em conta a formação e movimentação do contorno de fase, o estado e o número de fases envolvidas na transformação, bem como a estrutura do material sólido, o de partida e o obtido.

Um mecânismo de reação do sistema pode ser descrito através de estados individuais intermediários, ao longo da evolução do processo. A escolha de um mecanismo de reação é tarefa difícil e que requer aproximações experimentais complexas.

Podem-se citar como fatores que influenciam na velocidade da reação entre sólidos; os seguintes:

a) a área de contacto entre os reagentes sólidos e suas áreas de superfície; neste caso os sólidos de partida devem

apresentar um grau de cominuição bastante alto e o contato íntimo entre as partículas é imprescindível;

b) a velocidade de nucleação do produto; aqui a nucleação é favorecida quando a estrutura de um dos reagentes fôr semelhante à do produto; caso em que podem ocorrer reações topotática (interações no seio dos sólidos) e reações epitáticas (interações na interface dos sólidos) consideráveis; e

c) a velocidade de difusão dos íons nas várias fases existentes.

Para reações no estado sólido, os conceitos baseados em concentração, como para líquidos e gases, tem pouco significado, sendo, portanto, necessário estabelecer um modelo em nível atômico dos processos elementares da rede cristalina, baseados na natureza e nas propriedades das imperfeições da rede cristalina; sendo, tais defeitos, responsáveis pela movimentação dos átomos e efetivação da reação.

II - METODOLOGIA:

II.1 - Preparação do pigmento:

II.1.a - Preparação dos cloretos $MCl_3.xH_2O$ sendo M= Ce(III), Pr(III), Tb(III).

A partir de

CeO_2 (GF Smith 99,9% - USA)

Pr_6O_{11} (Solvay do Brasil 99,9%)

Tb_4O_7 (obtido pelo Prof. O. A. Serra 99% - USP - Ribeirão Preto)

Dissolvidos na menor porção possível de HCl concentrado, a quente e com agitação obtiveram-se os cloretos hidratados por evaporação do HCl até pH= 3.

A maior dificuldade está relacionada com a solubilização do CeO_2 que exigiu muitas horas de aquecimento e adição de algumas gotas de H_2O_2.

Após alcançado o pH adequado, completa-se o volume com água deionizada, obtendo-se as concentrações 0,24M para a solução de Cério e 0,1M para as soluções de Praseodímio e Térbio. Relativo à solução de Cério pode ocorrer a formação do $Ce(OH)_4$, que deve ser coletado, redissolvido e reintregado à solução.

Pode-se, portanto, apresentar as seguintes equações:

$$CeO_2 \xrightarrow[H_2O_2]{HCl\ ,\ \Delta} CeCl_3 \cdot xH_2O + O_2 + Cl_2$$

$$Pr_6O_{11} \xrightarrow{HCl,\Delta} 6PrCl_3 \cdot yH_2O$$

$$Tb_4O_7 \xrightarrow{HCl,\Delta} 4TbCl_3 \cdot zH_2O$$

II.1.b - Preparação dos oxalatos mistos $Ce_x^{III}M_y^{III}(C_2O_4)_3$, sendo M= Pr(III), Tb(III).

A partir da mistura dos cloretos, como descrito anteriormente, mantendo-se constante o número de moles de Cério e variando-se o número de moles de M, foram obtidas diversas amostras dos oxalatos de Ce(III)/M (sendo M= Pr(III), Tb(III)). Efetuou-se a coprecipitação utilizando-se ácido oxálico 0,1M. O composto coprecipitado na forma de oxalato foi separado por filtração, permanecendo em estufa por 2 horas.

II.1.c - Preparação dos óxidos mistos $Ce_xM_yO_z$, sendo M= Pr, Tb.

Os oxalatos de Cério-Praseodímio e Cério-Térbio, posteriormente desagregados e acondicionados em cadinhos de porcelana, receberam tratamento térmico até 1000ºC a uma taxa de aquecimento de 6,5ºC min^{-1}, com patamar de 1 hora a 1000ºC.

A figura II.1.c mostra o gráfico do tratamento térmico efetuado.

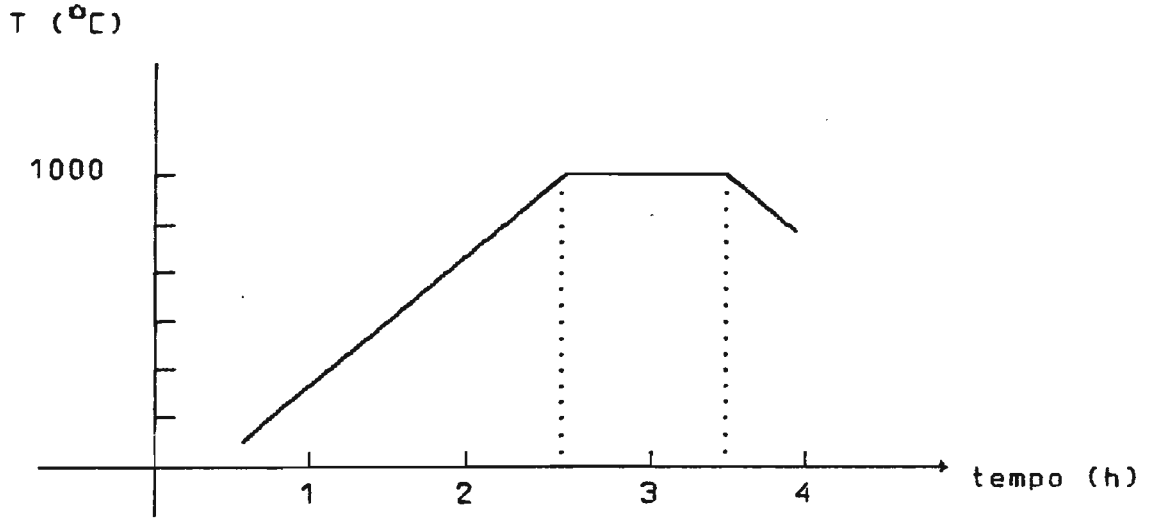


FIGURA II.1.c - Curva de tratamento térmico efetuado para os oxalatos de Cério-Praseodímio e Cério-Térbio, sendo de duas horas e meia o ciclo de queima até 1000°C e patamar de uma hora, com posterior resfriamento efetuado com mufla fechada.

II.2 - Difração de raio x:

Os difratogramas foram obtidos no Instituto de Pesquisas Tecnológicas, utilizando-se Difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex, nas condições: i= 20mA, v= 40KV, TC1s, radiação de cobre (λ= 1,54 Å).

Os valores das distâncias interplanares foram calculados com base na equação de Bragg,[59]

$$n.\lambda = 2d.sen\theta$$

II.3 - Susceptibilidade magnética:

As medidas magnéticas foram efetuadas em balança analítica Mettler H51, utilizando-se o método de Gouy, com dispositivo de pesagem externa,[60] como mostra o arranjo da figura II.3.1. O imã permanente empregado tem um campo de aproximadamente 4000 G.

II.4 - Preparação dos filmes gelatinizados:

A uma massa conhecida de pigmento finamente dividido adicionou-se uma quantidade determinada de PVA (álcool polivinílico), preparado em banho-maria, sendo utilizados 9,1g de PVA (Hoechst) para 100ml de água.[61]

Após homogenização total do sistema, em almofariz, efetuou-se a reação de gelatinização, adicionando-se gotas de

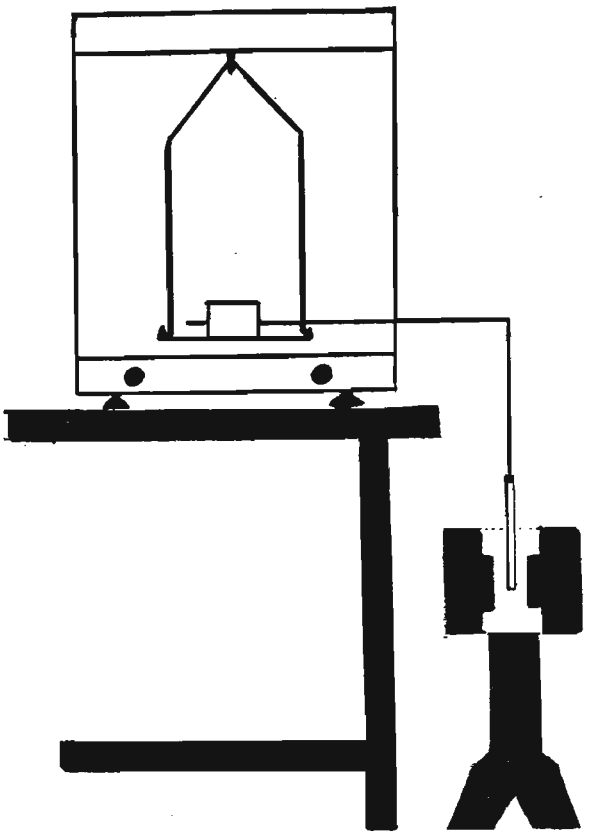


FIGURA II.3.1 - Arranjo utilizado no experimento de susceptibilidade magnética, para os pigmentos de Cério-Praseodímio e Cério-Térbio. A amostra encontra-se no capilar, que sofre efeito do campo gerado pelo imã magnético (4000 G) e as variações de massa são registradas em balança analítica Mettler H51.

solução 1M de bórax. Conformam-se pequenas esferas gelatinosas, que subsequentemente são transformadas em filmes através de prensagem cuidadosa entre lâminas de quartzo para a eliminação de bolhas de ar.

Na tabela II.4.1 tem-se as quantidades de pigmento, PVA, e bórax e utilizados.

II.5 - Espectroscopia:

Espectros de absorção foram obtidos utilizando-se o equipamento Hewlett Parckard HP-8452A, à temperatura ambiente. Os dados espectroscópicos são processados por um microcomputador acoplado diretamente ao HP.

II.6 - Comportamento térmico:

Curva de análise térmica diferencial obtida para o pigmento à base de Cério-Praseodímio, realizada em aparelhagem Perkin-Elmer modelo 1700, sendo o tratamento térmico efetuado ao ar e a velocidade de aquecimento de 20°C $min.^{-1}$

TABELA II.4 1-QUANTIDADES DE PIGMENTO, PVA E BÓRAX UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS FILMES GELATINIZADOS.

	massa de pigmento	massa de solução de PVA (8,4% em massa)	volume de bórax
filmes $Ce_xPr_yO_z$	$0,6 \times 10^{-3}$ g	$3,5 \times 10^{-1}$ g	0,4ml
filme $Ce_xTb_yO_z$	$0,6 \times 10^{-3}$ g	$6,2 \times 10^{-1}$ g	0,6ml

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO:

III.1 - Pigmentos:

A tabela III.1.1 mostra as composições dos pigmentos preparados, considerando o número de moles das terras raras utilizadas (Ce, Pr, Tb).

A cor dos pigmentos $Ce_xPr_yO_z$ (amostras de I a IX) varia de marrom alaranjado (para composições com menor teor de praseodímio) até marrom avermelhado escuro (para aquelas com maior teor de praseodímio). A olho nu muitas vêzes o tom do pigmento torna-se parcialmente indefinido, mas sem dúvida quando este é tratado com uma matriz vítrea, à base de monossilicato de chumbo (apêndice A) obtém-se vidro marrom avermelhado, cujas matizes podem ser obtidas variando-se a porcentagem do pigmento. Neste caso foi observado que o pigmento obtido tem um poder refratário bastante acentuado, pois matrizes vítreas preparadas no laboratório, com baixo ponto de fusão (800°C), passaram a fundir a 1000°C com a introdução de 5% do pigmento preparado.

As amostras de pigmento $Ce_xTb_yO_z$ (amostras de X a XIV) variam do castanho claro ao escuro. Já em matrizes vítreas de monossilicato de chumbo apresentaram coloração amarelada.

TABELA III.1.1 - NÚMERO DE MOLS DE Ce, Pr, Tb UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS PIGMENTOS.

amostra	número de mols		
	Ce x 10^{-3}	Pr x 10^{-3}	Tb x 10^{-3}
I	1,200	0,010	
II	1,200	0,070	
III	1,200	0,100	
IV	1,200	0,147	
V	1,200	0,200	
VI	1,200	1,029	
VII	1,200	1,470	
VIII	1,200	2,205	
IX	1,200	2,900	
X	1,200		0,010
XI	1,200		0,070
XII	1,200		0,100
XIII	1,200		0,150
XIV	1,200		0,200

III.2 - Difração de raio X:

III.2.A - Relativo ao pigmento $Ce_xPr_yO_z$:

Os difratogramas obtidos para as amostras IV ,VI, VII, VIII e IX são mostrados na figura III.2.A.1, cujas % molares de Pr são respectivamente 11%, 46%, 55%, 65% e 71%.

Para efeito de comparação, o difratograma obtido para o Pr_6O_{11}, preparado pela calcinação do oxalato de praseodímio (III) a 1000°C por 1 hora é mostrado na figura III.2.A.2. A tabela III.2.A.3 mostra os dados cristalográficos obtidos para o Pr_6O_{11} a partir do difratograma da figura III.2.A.2.

Na análise dos difratogramas (figura III.2.A.1) o padrão observado é semelhante ao apresentado pelo CeO_2[62] na tabela III.2.A.4(estrutura de fluorita[63]- figura III.2.A.5), e é indicativo de um sistema cúbico.Podemos notar, entretanto, que o padrão inicial de 5 picos é alterado para amostras com elevados teores de Praseodímio,como na amostra IX (71% de Pr), onde se observam 10 picos.

A tabela III.2.A.6 lista os dados cristalográficos obtidos dos difratogramas das amostras IV (11% Pr),VI(46% Pr), VII (55% Pr), VIII (65% Pr) e IX (71% Pr); com base na relação:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \qquad a = d.(h^2+k^2+l^2)^{1/2} \quad [64]$$

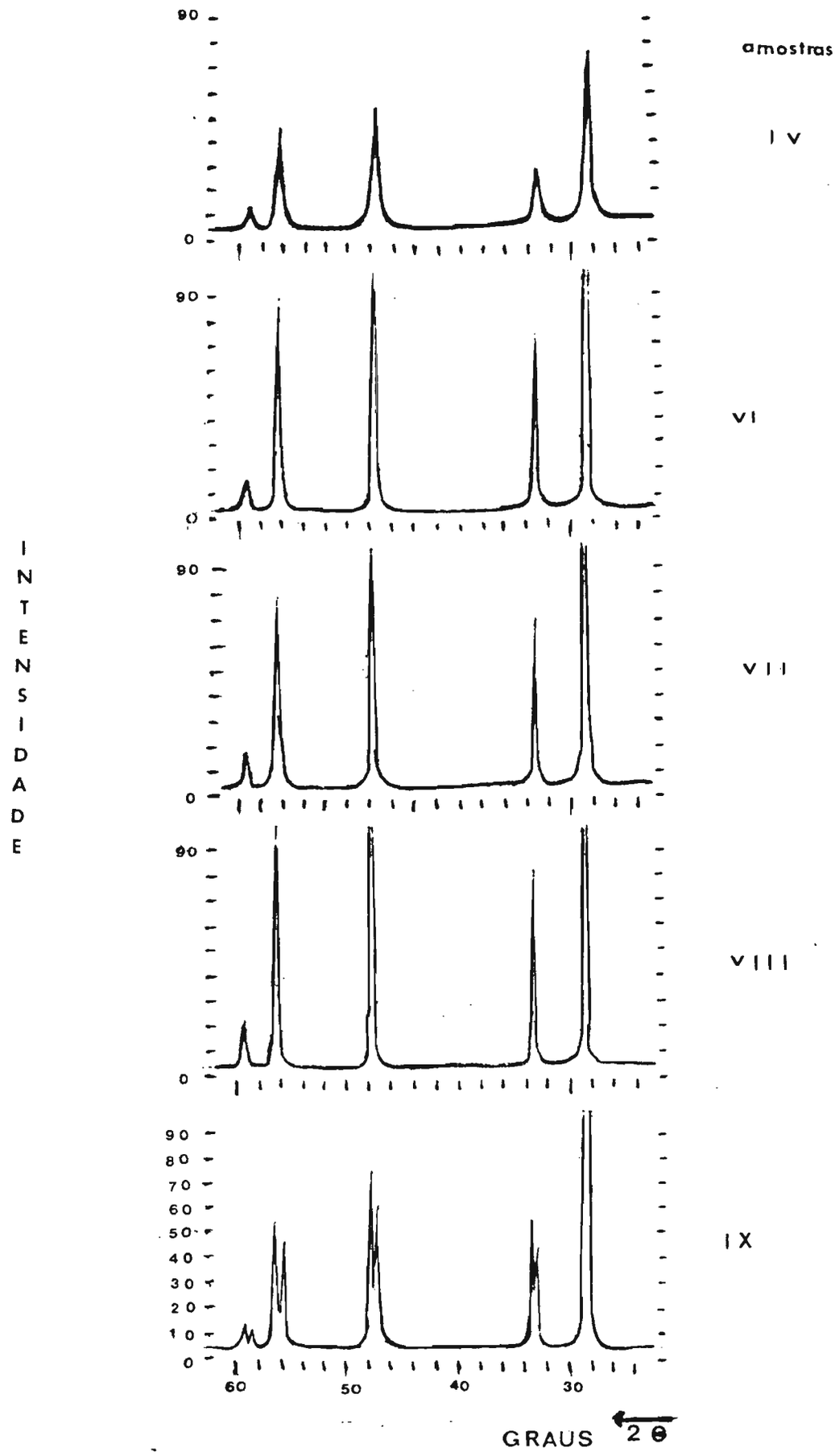


FIGURA III.2.A.1 - Difratogramas para as amostras IV, VI, VII, VIII e IX de pigmento à base de Cério-Praseodímio.

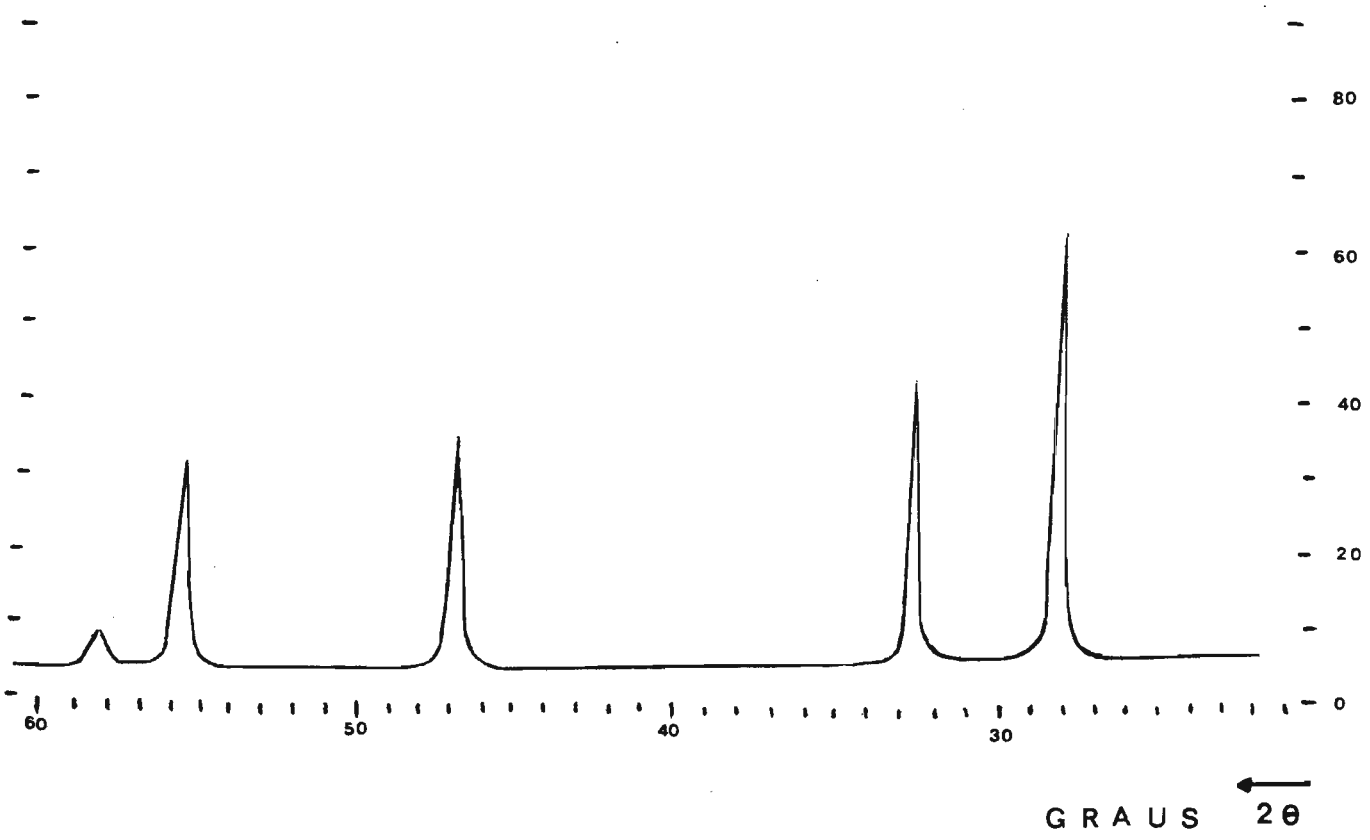


FIGURA III.2.A.2 - Difratograma para o Pr_6O_{11} preparado a partir da calcinação a 1000°C do oxalato de praseodímio precipitado.

TABELA III.2.A.3 - DADOS CRISTALOGRAFICOS PARA Pr_6O_{11}, EXTRAIDOS DO DIFRATOGRAMA DA FIGURA III.2.A.2.

Pr_6O_{11}				
picos	2θ	d Å	hkl	a Å
1	28,2	3,1609	111	5,4748
2	32,7	2,7353	200	5,4706
3	46,9	1,9352	220	5,4736
4	55,7	1,6481	311	5,4661
5	58,4	1,5784	222	5,4670
				$\bar{a}$=5,4704

TABELA III.2.A.4 - FICHA CRISTALOGRAFICA RELATIVA AO CeO_2.[62]

d 4-0606	3.12	1.91	1.63	3.124	CeO_2
I/I₁ 4-0593	100	51	44	100	Cerium Oxide (Cerianite)

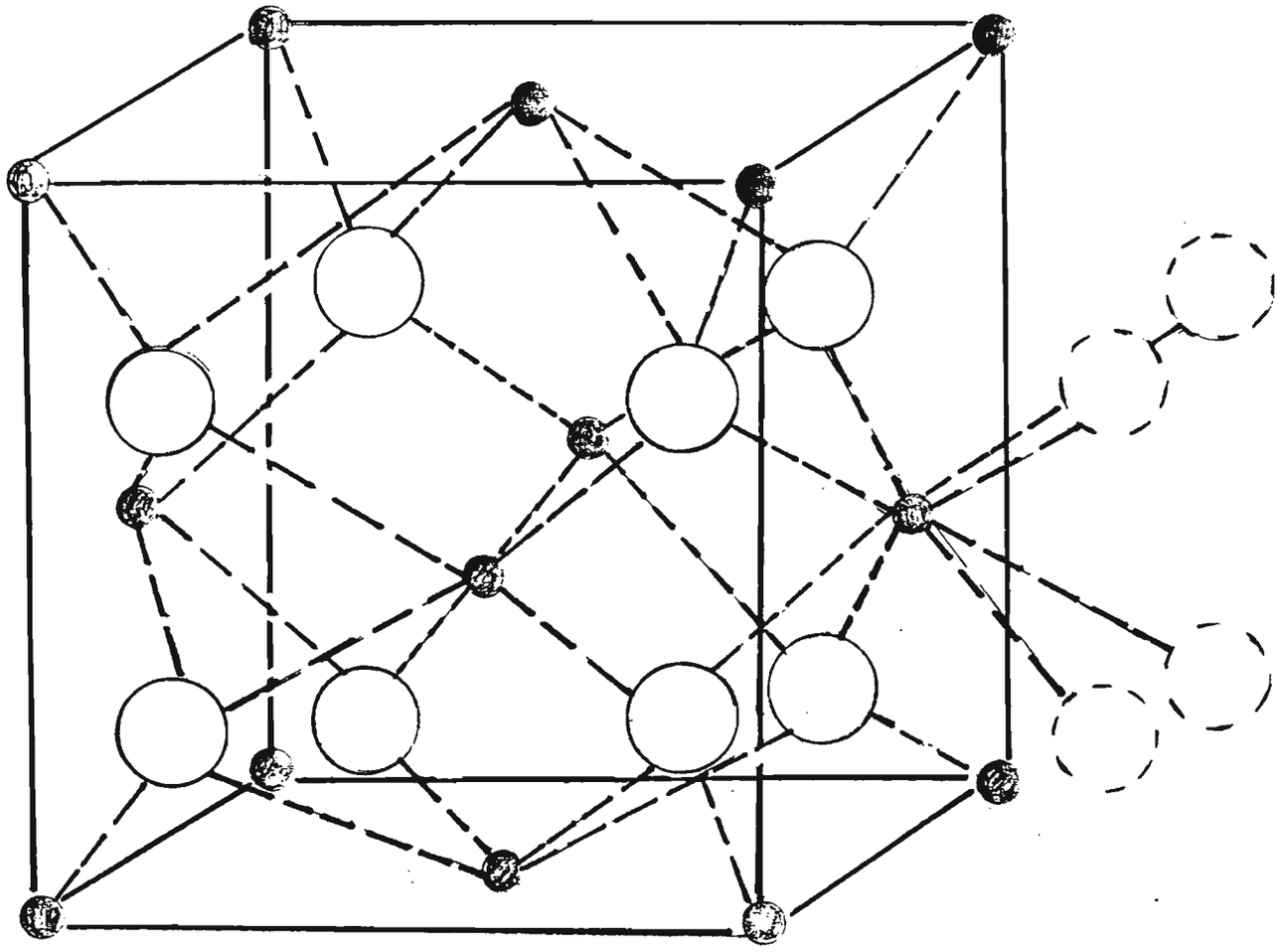
Rad. $CuK\alpha_1$ λ 1.5405 Filter Ni
Dia. Cut off Coll.
I/I₁ G. C. Diffractometer d corr. abs.?
Ref. Swanson and Tatge, J. Res. Nat. Bur. Stds., 44, (1949)

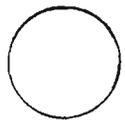
Sys. Cubic S.G. O_h^5 - Fm3m
a_o 5.4110 b_o c_o A C
α β γ Z 4
Ref. Ibid.

εα nωβ εγ Sign
2V D_x 7.216 mp Color
Ref. Ibid.

Sample 99.99% pure, with traces of Pr and Cu
At 26°C
To replace 1-0800, 2-1306

d Å	I/I₁	hkl	d Å	I/I₁	hkl
3.124	100	111			
2.706	29	200			
1.913	51	220			
1.632	44	311			
1.562	5	222			
1.353	5	400			
1.241	15	331			
1.210	6	420			
1.1044	12	422			
1.0412	9	511			
0.9565	5	440			
.9146	13	531			
.9018	7	600			
.8556	7	620			
.8251	6	533			
.6158	5	622			





F^-

Ca^{2+}

FIGURA III.2.A.5 - Estrutura da fluorita: cada íon Ca^{2+} tem número de coordenação 8, porém cada F^- está coordenado com somente quatro íons positivos adjacentes.

TABELA III.2.A.6 - DADOS CRISTALOGRÁFICOS DOS PIGMENTOS $Ce_xPr_yO_z$, EXTRAÍDOS DOS DIFRATOGRAMAS DA FIGURA III.2.A.1.

amostra	Picos	2θ	hkl	d Å	I	a Å
IV (11% Pr)	1	28,70	111	3,1068	forte	5,3811
	2	33,20	200	2,6952	fraco	5,3904
	3	47,60	220	1,9081	médio	5,3969
	4	56,50	311	1,6268	médio	5,3955
	5	52,20	222	1,5589	fraco	5,4002
						$\bar{a}$=5,3928
VI (46% Pr)	1	28,80	111	3,0962	forte	5,3628
	2	33,25	200	2,6913	médio	5,3826
	3	47,70	220	1,9043	forte	5,3862
	4	56,60	311	1,6242	forte	5,3869
	5	59,25	222	1,5577	fraco	5,3860
						$\bar{a}$=5,3809
VII (55% Pr)	1	28,80	111	3,0962	forte	5,3628
	2	33,30	200	2,6874	médio	5,3748
	3	47,70	220	1,9043	forte	5,3862
	4	56,65	311	1,6229	forte	5,3826
	5	59,40	222	1,5541	fraco	5,3836
						$\bar{a}$=5,3780
VIII (65% Pr)	1	28,80	111	3,0962	forte	5,3628
	2	33,35	200	2,6835	forte	5,3670
	3	47,70	220	1,9043	forte	5,3862
	4	56,70	311	1,6215	forte	5,3779
	5	59,35	222	1,5553	fraco	5,3877
						$\bar{a}$=5,3763
IX (71% Pr)	1	28,40	111	3,1389	forte	5,4367
	2	28,80	111	3,1068	forte	5,3811
	3	33,00	200	2,7191	médio	5,4389
	4	33,30	200	2,6952	médio	5,3904
	5	47,20	220	1,9272	médio	5,4509
	6	47,80	220	1,9062	médio	5,3915
	7	56,00	311	1,6442	médio	5,4532
	8	56,70	311	1,6281	médio	5,3997
	9	58,65	222	1,5759	fraco	5,4591
	0	59,40	222	1,5553	fraco	5,3877
		(picos 1, 3, 5, 7 e 9)				$\bar{a}$=5,4478
		(picos 2, 4, 6, 8 e 10)				$\bar{a}$=5,3901

sendo: a = parâmetro de cela

d = distância interplanar

h,k,l = índices de Miller

Os dados revelam que nas amostras IV (11% Pr),VI(46% Pr), VII (55% Pr), VIII (65% Pr) o Praseodímio é incorporado integralmente na matriz de CeO_2.

O valor de a= 5,4110 Å do CeO_2 diminui para a= 5,3928 Å; 5,3809 Å; 5,3780 Å; 5,3763 Å nas amostras IV (11% Pr), VI(46% Pr), VII (55% Pr), VIII (65% Pr) respectivamente confirmando a substituição dos íons Ce(IV) pelos íons Pr(IV), que são ligeiramente menores.[65]

Portanto, a calcinação do oxalato, conduz à formação de Pr(IV) estabilizado na matriz isomorfa de CeO_2, comportando-se como uma solução sólida de PrO_2 e CeO_2, podendo, portanto, o pigmento ser formulado como $Ce_{1-x}Pr_xO_2$,sendo x= 0,11; 0,46; 0,55; 0,65 para as amostras IV, VI,VII e VIII respectivamente.

Já na amostra IX (71% Pr) tem-se um conjunto de picos que mantêm semelhanças com os da matriz de CeO_2, o outro conjunto adicional é bastante semelhante ao observado para o Pr_6O_{11}. Na figura III.2.A.7 tem-se a sobreposição dos difratogramas: do Pr_6O_{11} e a amostra IX. O aparecimento dos picos de Pr_6O_{11} indica que a capacidade de substituição isomórfica na matriz de CeO_2 é saturada, formando duas fases distintas, de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ e de Pr_6O_{11}, sendo o valor calculado de a= 5,3901 Å para a fase $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ e a=5,4478 Å para o

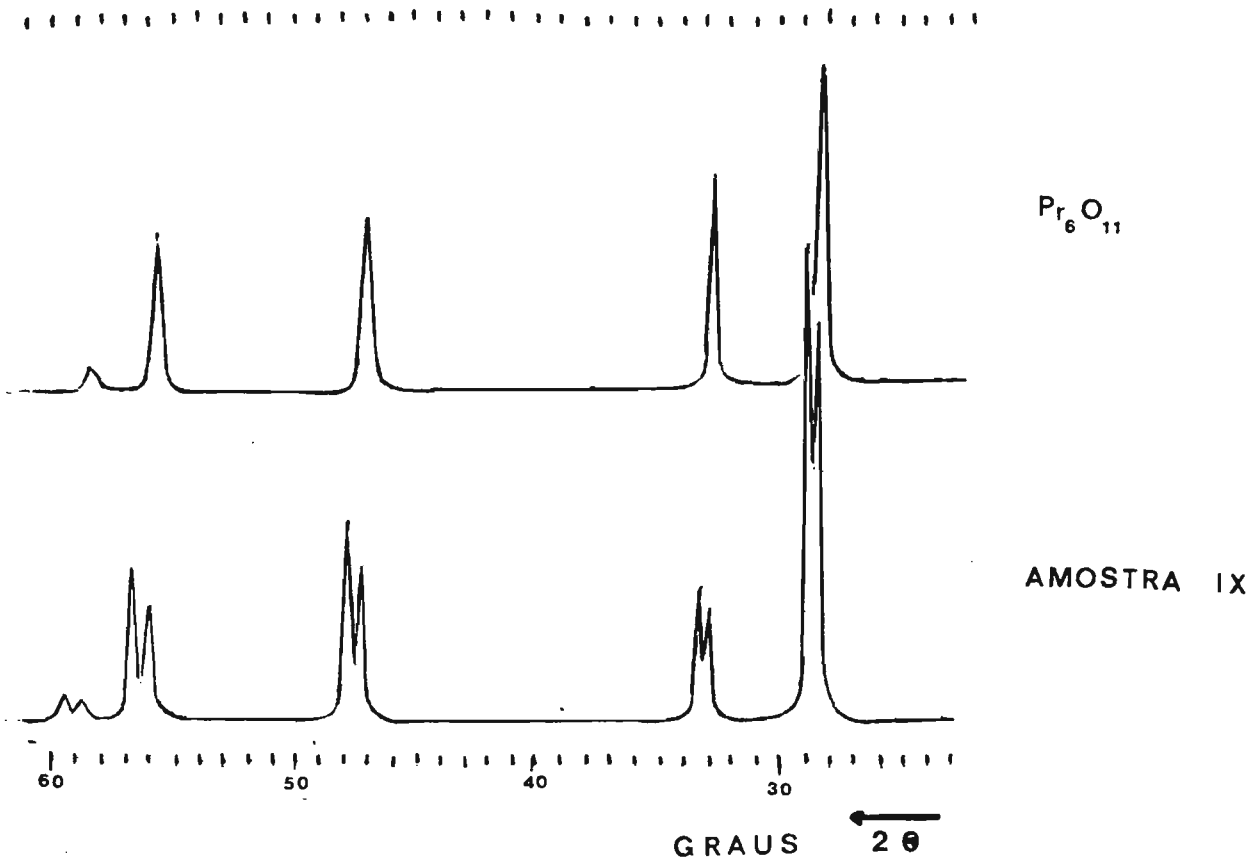


FIGURA III.2.A.7 - Sobreposição dos difratogramas do Pr_6O_{11} e a amostra IX (71% Pr).

Pr_6O_{11}; de acordo com o valor calculado por McCullough.[66]

III.2.B - Relativo aos pigmentos de $Ce_xTb_yO_z$:

Os difratogramas obtidos para as amostras X (1% Tb), XI (5% Tb), XII (8% Tb), XIII (11% Tb) e XIV (14% Tb) são mostrados na figura III.2.B.1, onde se pode observar a semelhança relativa ao CeO_2 (tabela III. 2 .A.4), sendo indicativo de um sistema cúbico.

A tabela III.2.B.2, lista os dados cristalográficos relativo aos difratogramas das amostras X (1% Tb), XI (5% Tb), XII (8% Tb), XIII (11% Tb) e XIV (14% Tb).

A análise do parâmetro cristalino $\bar{a}$= 5,3937 Å; 5,3742 Å; 5,3691 Å; 5,3622 Å nas amostras X (1% Tb), XI(5% Tb), XII (8% Tb) e XIV (14% Tb) nos mostra que tal diminuição implica na substituição dos íons Ce(IV) pelos íons Tb(IV), que são bem menores.

III.3 - Susceptibilidade magnética:

O uso do método de Gouy permite-nos medir indiretamente a susceptibilidade magnética, através de pesagens da amostra com campo e sem campo.[67]

Para o cálculo da susceptibilidade por grama utiliza-se a expressão:

$$\varkappa.m=\beta(\Delta-\delta)+\varkappa.v \qquad \text{(III.3.a)}$$

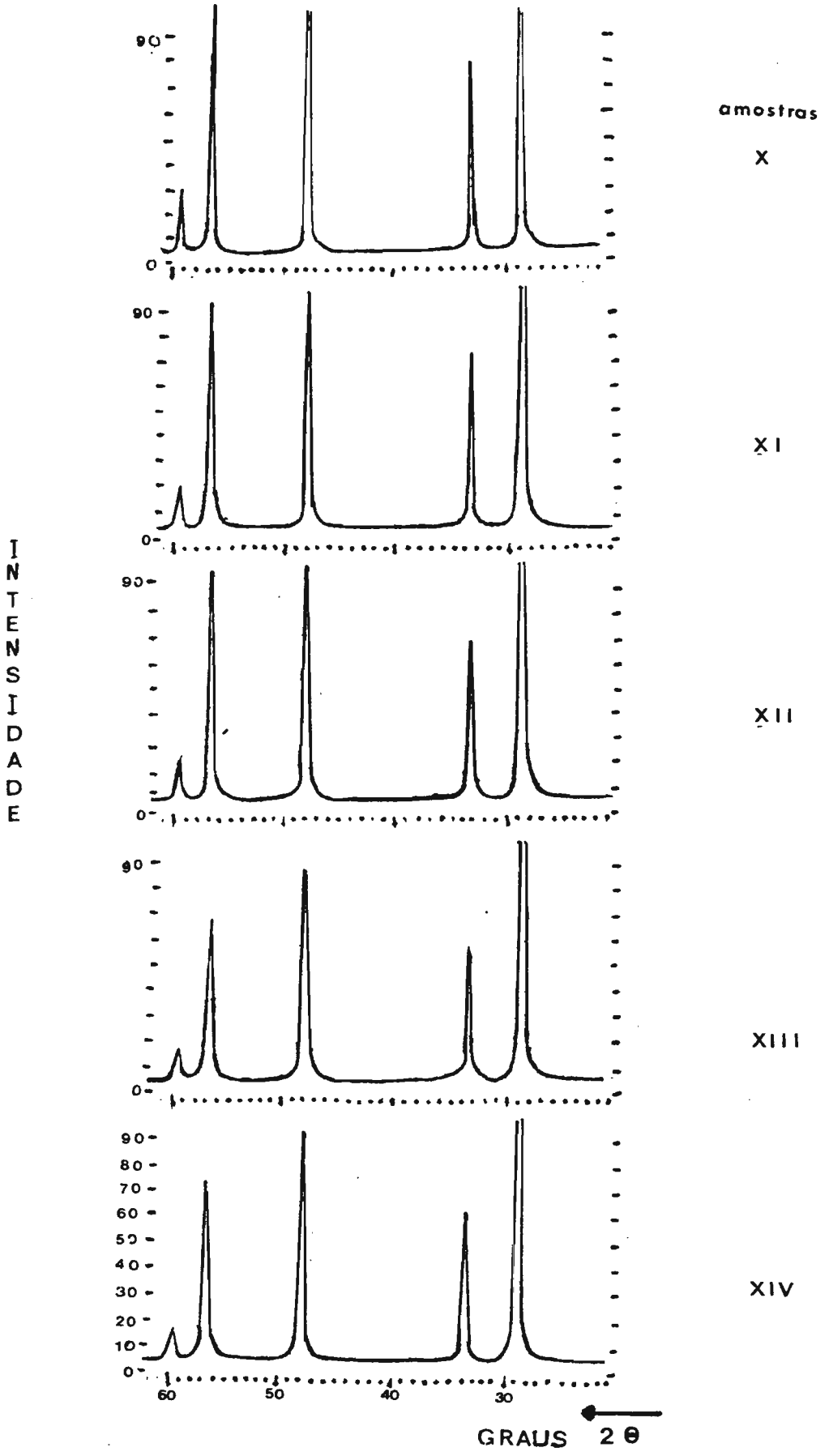


FIGURA III.2.B.1 - Difratogramas para as amostras X, XI, XII, XIII e XIV do pigmento à base de Cério-Térbio.

TABELA III.2.B.2 - DADOS CRISTALOGRÁFICOS DOS PIGMENTOS $Ce_xTb_yO_z$.

amostra	picos	2θ	hkl	d Å	I	a Å
X (1% Tb)	1	28.70	111	3.1068	forte	5,3812
	2	33.20	200	2.6952	forte	5.3905
	3	47.60	220	1,9081	forte	5.3969
	4	56.45	311	1,6281	forte	5,3998
	5	59,20	222	1,5589	fraca	5,4001
						$\bar{a}$=5,3937
XI (5% Tb)	1	28.80	111	3.0962	forte	5.3628
	2	33.35	200	2.6835	forte	5.3670
	3	47.80	220	1,9006	forte	5,3756
	4	56,65	311	1,6229	forte	5,3824
	5	59,40	222	1,5540	fraco	5,3833
						$\bar{a}$=5,3742
XII (8% Tb)	1	28,80	111	3,0962	forte	5,3628
	2	33,40	200	2,6796	médio	5,3591
	3	47,85	220	1,8987	forte	5,3703
	4	56,70	311	1,6215	forte	5,3780
	5	59,50	222	1,5517	fraco	5,3753
						$\bar{a}$=5,3691
XIII (11% Tb)	1	28,80	111	3,0962	forte	5,3628
	2	33,30	200	2,6874	médio	5,3748
	3	47,80	220	1,9006	forte	5,3756
	4	56.60	311	1.6242	médio	5.3867
	5	59,35	222	1,5553	fraco	5.3877
						$\bar{a}$=5,3775
XIV (14% Tb)	1	28,80	111	3,0962	forte	5,3628
	2	33,50	200	2,6718	médio	5,3435
	3	47,95	220	1,8950	forte	5,3598
	4	56.80	311	1.6189	médio	5,3694
	5	59.50	222	1,5517	fraco	5,3753
						$\bar{a}$=5,3622

onde,

χ = susceptibilidade por grama

m = massa de amostra utilizada

β = constante de calibração (0,63296 x 10^{-3})

Δ = variação da massa do tubo cheio com campo e sem campo

δ = variação da massa do tubo vazio com campo e sem campo

χ_o = susceptibilidade do ar (0,02900 x 10^{-6})

v = volume do tubo (0,07224 ml)

O padrão utilizado para a calibração foi o $Hg[Co(SCN)_4]$, sendo sua susceptibilidade por grama, a 20°, de 16,44 x 10^{-6}cgs.

Para o cálculo do momento magnético,devemos levar em conta para as terras raras os termos S,L e J.[68,69]

$$\mu=g[J(J+1)]^{1/2} \quad (III.3.b)$$

sendo,

$$g= \frac{1+J(J+1)-L(L+1)+S(S+1)}{2J(J+1)}$$

e ainda utilizando $\varkappa_M$ = susceptibilidade molar

$$\varkappa_M = \varkappa \cdot \text{Mol} \cdot \%\ \text{atômica}^{-1} \qquad \text{(III.3.c)}$$

e

$$\mu = 2{,}83(\varkappa_M . T)^{1/2} \qquad \text{(III.3.d)}$$

onde,

T = temperatura (K)

As medidas realizadas revelaram que os pigmentos são paramagnéticos.

Como o Ce(IV) ($4f^0$) não apresenta elétrons desemparelhados, o paramagnetismo pode ser associado à presença de íons de Pr(IV) ($4f^1$), ou alternativamente à existência de Pr(III) ($4f^2$) para os pigmentos à base de Cério-Praseodímio; e para os pigmentos à base de Cério-Térbio à presença de Tb(IV) ($4f^7$) ou Tb(III) ($4f^8$).

Portanto, o cálculo da susceptibilidade molar será relativo à % molar de Pr e à % molar de Tb em cada amostra.

As tabelas III.3.1 e III.3.2 listam as amostras experimentadas a 22°C, à % molar de Pr (tabela III.3.1) e à % molar de Tb (tabela III.3.2) presentes em cada amostra, as massas de pigmento utilizados no experimento, a variação de massa com campo e sem campo, o valor da susceptibilidade magnética transformada em unidades molares (expressão III.3.c) e o momento magnético (expressão III.3.d).

TABELA III.3.1 - DADOS REFERENTES AO EXPERIMENTO DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA, A 22°C, PARA OS PIGMENTOS À BASE DE CÉRIO-PRASEODÍMIO.

amostra	% molar de Pr	massa de pigmento (g)	Δ	$\chi_m \cdot 10^{-3}$	μ
I	1%	0,11436	0,00003	2,59721	2,48
V	14%	0,10276	0,00043	2,68626	2,52
VIII	65%	0,15217	0,00191	2,18238	2,27

TABELA III.3.2 - DADOS REFERENTES AO EXPERIMENTO DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA, A 22°C, PARA OS PIGMENTOS À BASE DE CÉRIO-TÉRBIO.

amostra	% molar de Pr	massa de pigmento (g)	Δ	$\chi_\mu \cdot 10^{-3}$	μ
X	1%	0,14273	0,00050	3,54718	9,16
XII	8%	0,12940	0,00343	3,33624	8,88
XIV	14%	0,14474	0,00646	3,20854	8,71

III.3.A - Relativo aos pigmentos $Ce_xPr_yO_z$ para as amostras I (1% Pr). V (14% Pr). VIII (65% Pr)

O momento magnético calculado a partir da expressão III.3.b, será:

Pr^{3+}	$4f^2$	$^3H_4$	g= 4/5	μ_t = 3,58 BM
Pr^{4+}	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	g= 6/7	μ_t = 2,54 BM

De acordo com os dados da tabela III.3.1 o momento magnético observado, convertido em unidades molares, para as amostras I, V e VIII de 2,48; 2,52; 2,27 respectivamente, é concordante com o esperado para íons de Pr(IV) (μ=2,54) e permite descartar a presença de íons de Pr(III). A pequena variação do momento magnético com a concentração de Pr(IV) indica um baixo grau de acoplamento de spin na rede cristalina.

III.3.B - Relativo aos pigmentos $Ce_xTb_yO_z$ para as amostras X (1% Tb), XII (8% Tb), XIV (14% Tb)

O momento magnético calculado a partir da expressão III.3.b, será:

Tb^{4+}	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	g= 2	μ_t = 7,94 BM
Tb^{3+}	$4f^8$	$^7F_6$	g= 3/2	μ_t = 9,72 BM

De acordo com os dados da tabela III.3.2, o momento magnético observado para as amostras X, , XII e XIV , respectivamentede 9,16 , 8,88 , 8,71 , comparado ao momento magnético teórico permite-nos constatar a presença de Tb(III) (μ=9,72).

III.4 - Filmes gelatinizados:

III.4.A - Relativo aos pigmentos $Ce_xPr_yO_z$:

Em geral, a utilização de filmes de PVA-bórax permitiu obter espectros eletrônicos com boa definição de formato de banda. Contudo, para os filmes gelatinizados, preparados como citado anteriormente, observou-se maior opacidade quando os pigmentos apresentavam teores baixos de Praseodímio, amostras I (1% Pr), II (5% Pr) e III (8% Pr), atingindo o máximo no caso de amostras puras de CeO_2. Este fato é interessante, pois sugere um possível uso do CeO_2 como agente opacificante, para matrizes orgânicas, tintas e matrizes vítreas.

Experimentos comparativos, usando Nujol (parafina líquida) ou Fluorolube (fluorocarbonetos) como meio suporte para

formação do filme revelaram resultados bastante inferiores aos obtidos pela técnica de PVA gelatinizado. Nos líquidos tradicionalmente usados na chamada técnica de "mull",[70] os pigmentos acabam-se depositando rapidamente, acumulando-se em vários pontos e diminuindo a homogeneidade aparente da mistura. No método de filme gelatinizado, obtém-se uma boa consistência e transparência, o que possibilita estudos quantitativos.

III.4.B - Relativo aos pigmentos $Ce_xTb_yO_z$:

Os filmes gelatinizados preparados com o pigmento à base de Cério-Térbio (na mesma concentração dos filmes de Cério-Praseodímio) apresentaram grande opacidade.

Diante deste fato foram realizados vários experimentos diluindo-se o pigmento em maior quantidade de PVA; praticamente o dobro da utilizada nos filmes de Cério-Praseodímio.

III.5 - Espectros de absorção:

III.5.A - Relativo aos pigmentos $Ce_xPr_yO_z$:

A figura III.5.A.1 mostra o espectro de absorção para as amostras IV (11% Pr), VI (46% Pr), VIII (65% Pr) e IX (71% Pr), onde pode ser constatada a proporcionalidade das absorbâncias devido à concentração de Pr(IV) na mistura com CeO_2.

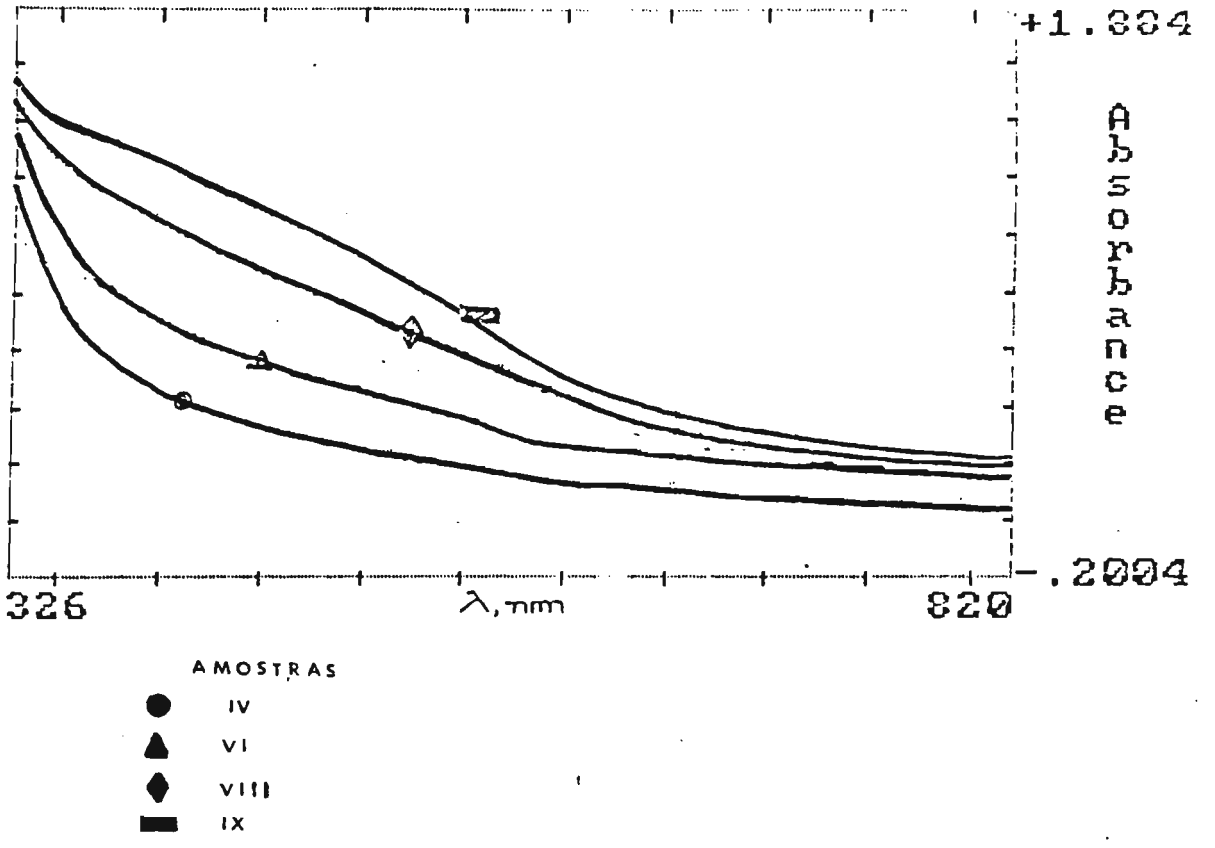


FIGURA III.5.A.1 - Espectro de absorção para as amostras IV, VI, VIII, e IX relativo aos pigmentos à base de Cério-Praseodímio.

Os espectros diferença obtidos em relação à amostra mais diluída, para efeitos de compensação de linha base, podem ser observados nas figuras III.5.A.2.a-c para a série escolhida: amostras VI (46% Pr), VIII (65% Pr) e IX (71% Pr), juntamente com a decomposição em termos de funções bigaussianas.

A análise dos espectros diferença revela a existência de duas bandas, relativamente intensas na região do visível As bandas apresentam certa similaridade de contorno, mas com um aumento bem acentuado da absorbância para as amostras. A tabela III.5.A.3 mostra a listagem dos dois máximos observados e as respectivas frequências em cm^{-1}.

Os espectros mostram uma tendência de deslocamento para a região do vermelho, bem mais acentuado para as duas últimas amostras que tratam de alta concentração de Pr(IV) e sugerem mudanças estruturais sistemáticas nos pigmentos. Portanto o pigmento formulado como $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ pode ser considerado para as amostras IV e VI sendo x= 0,11 e 0,46 respectivamente.

Essas bandas foram observadas anteriormente em alguns trabalhos preliminares com o PrO_2, tendo sido atribuídas a transições de transferência de carga dos orbitais moleculares preenchidos do oxigênio, para os orbitais f vazios da terra rara.[71]

O estudo referente aos orbitais moleculares levou-nos a considerar o cromóforo cúbico com simetria O_h sendo o número de coordenação 8, diante do fato do pigmento formado ser

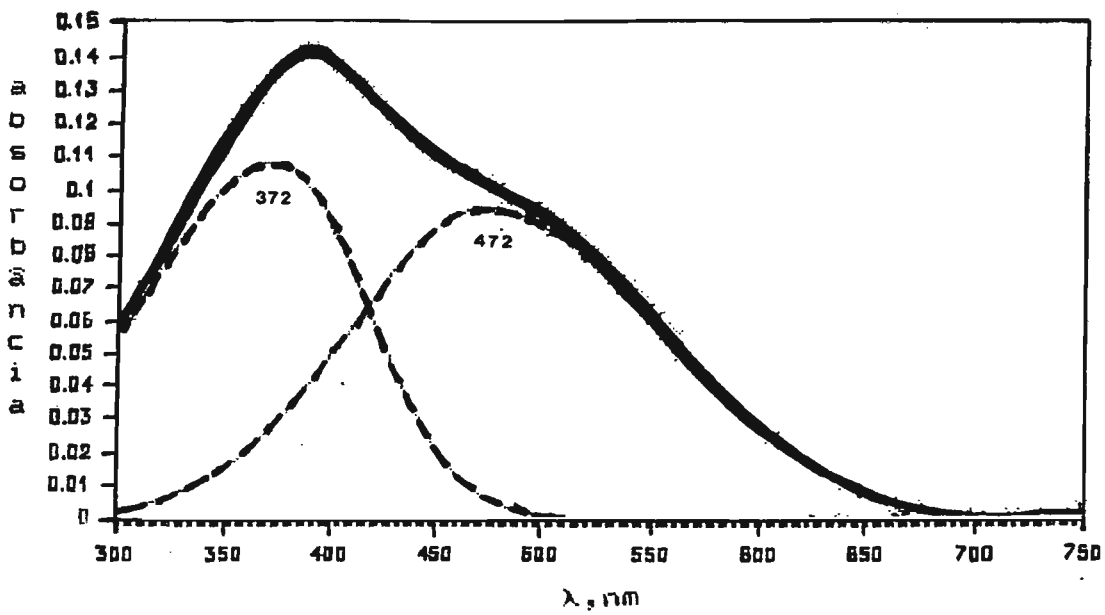


FIGURA III.5.A.2.a - Espectro de absorção diferença e decomposição para a amostra VI(46% Pr).

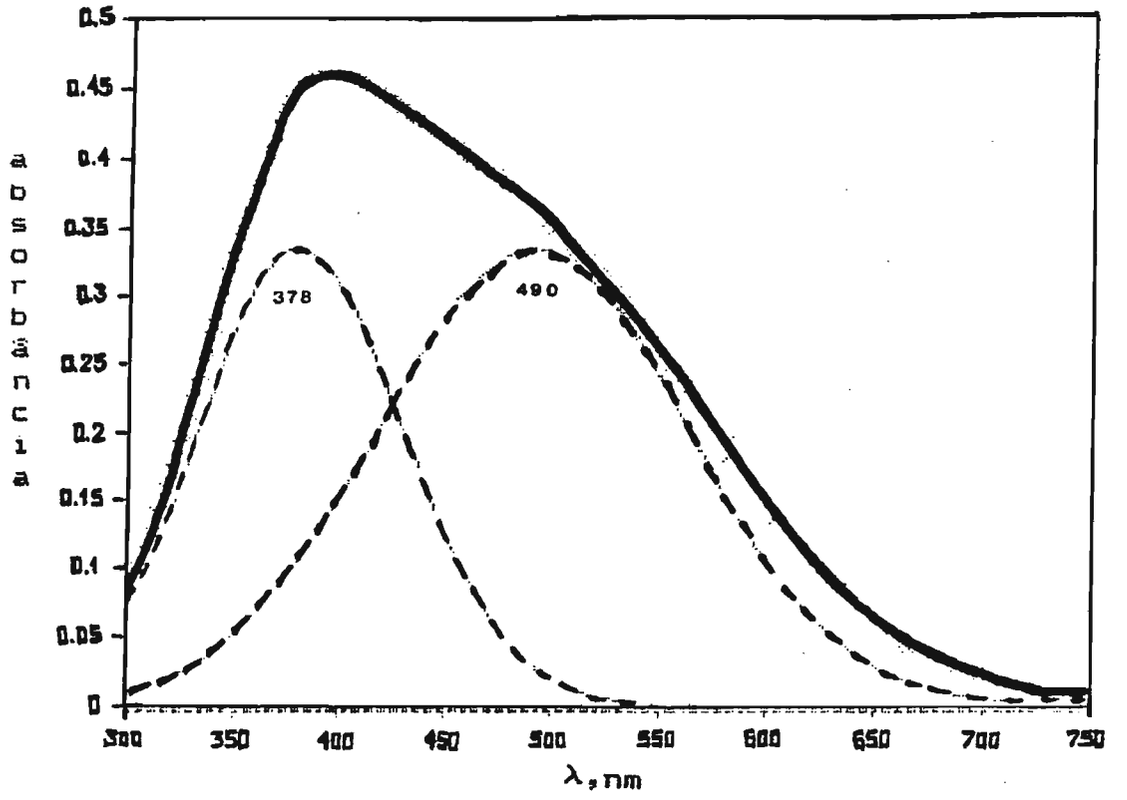


FIGURA III.5.A.2.b. - Espectro de absorção diferença e decomposição para a amostra VIII(65% Pr)

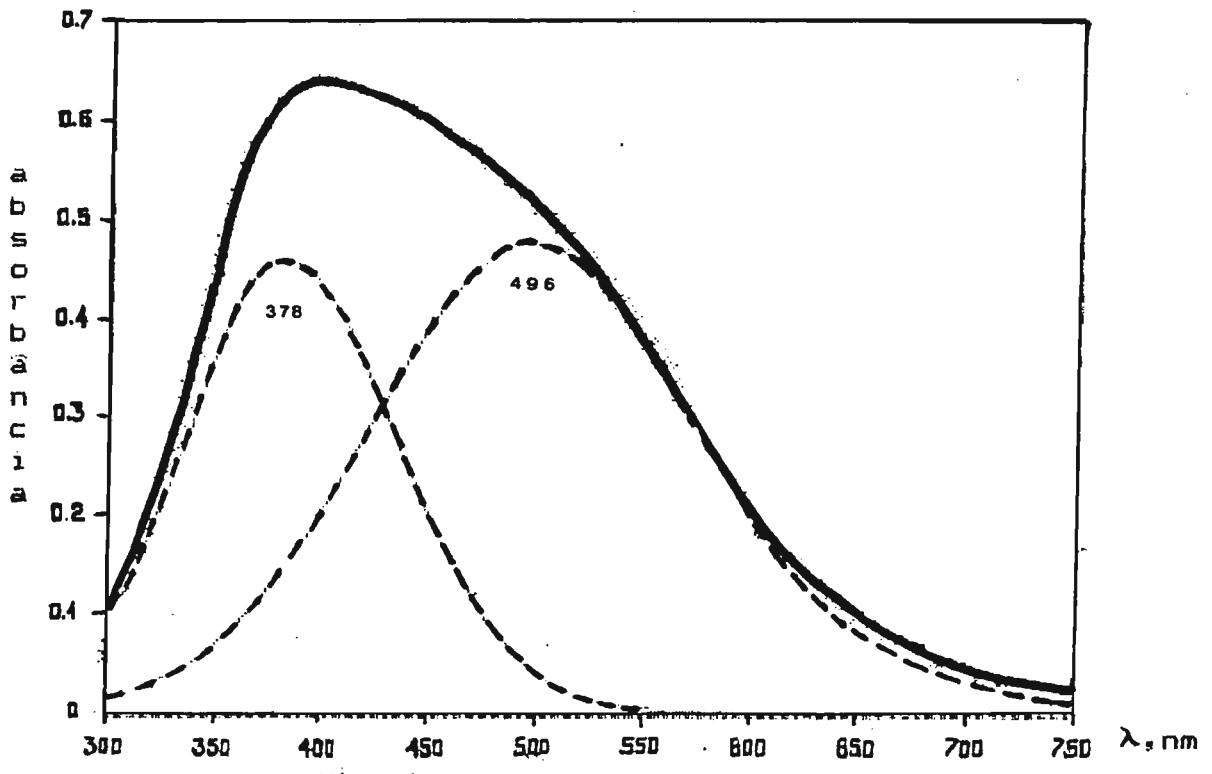


FIGURA III.5.A.2.c. - Espectro de absorção diferença e decomposição para a amostra IX (71% Pr).

TABELA III.5.A.3 - VALORES DOS MAXIMOS DE FREQUENCIA OBSERVADOS, RELATIVO AOS PIGMENTOS À BASE DE CÉRIO-PRASEODÍMIO.

amostra	frequência cm^{-1} 1º máximo	frequência cm^{-1} 2º máximo
VI	21.186	26.881
VIII	20.408	26.455
IX	20.161	26.455

isomorfo com o material de partida CeO_2 que apresenta estrutura da fluorita (CaF_2).

No tratamento para o desdobramento dos orbitais P_σ e P_π dos oxigênios foi considerada a dedução das representações de simetria dos orbitais σ e π, para um complexo tetraédrico (NC=4), seguida da duplicação do mesmo aplicado na simetria O_h (NC=8). O resultado obtido, de acordo com Hoefdraaf[1,2] leva-nos a construção do esquema mostrado na figura III.5.A.4.

De acordo com esse esquema e levando em conta as regras de seleção para transições eletrônicas, podemos atribuir ao primeiro máximo observado nos espectros uma transição de transferência de carga do oxigênio para o Pr(IV) $2t_{2g} \Longrightarrow f$ e ao segundo máximo uma transição $t_{1g} \longrightarrow f$. As transições esperadas para os orbitais f do Ce(IV) devem cair na região do ultravioleta.

Outro dado importante a ser considerado é a eletronegatividade óptica, sendo considerada a eletronegatividade para O^{-2} = 3,2 e aplicando a equação $\sigma=[\varkappa_{opt}(O)-\varkappa_{uncorr}(M)]\times 30.000\ cm^{-1}$ [70,71] onde $\varkappa_{opt}$ é a eletronegatividade óptica do ligante e $\varkappa_{uncorr}$ é a eletronegatividade óptica do metal e σ a frequência da primeira banda de transferência de carga, obtemos $\varkappa_{uncorr}$ para Pr (IV)=2,5, listados na tabela III.5.A.5.

Portanto, o valor para a posição da primeira banda é bastante razoável, dado o valor teórico de $\varkappa_{uncorr}$ para

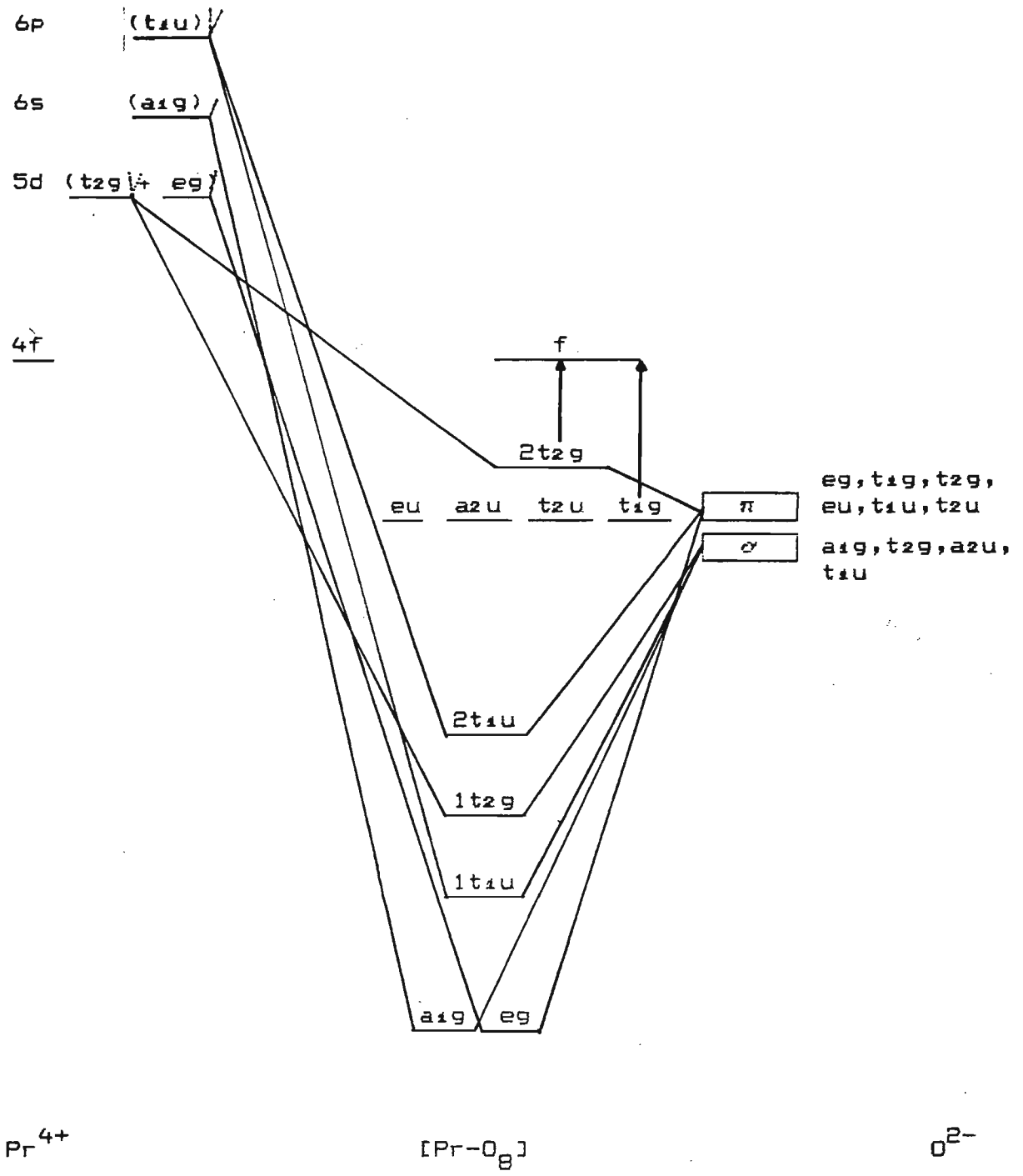


FIGURA III.5.A.4 - Esquema dos orbitais moleculares.

TABELA III.5.A.5 - VALORES DA ELETRONEGATIVIDADE ÓPTICA PARA TRANSIÇÃO $2t_{2g} \longrightarrow f$ PARA Pr(IV), RELATIVO ÀS AMOSTRAS VI, VIII e IX.

σ cm^{-1}	$\chi_{opt}(O^{2-})$	χ_{uncorr} (PrIV)
21.186	3,2	2,5
20.408	3,2	2,5
20.161	3,2	2,5

Pr (IV)= 2,6 segundo Jorgensen.[71]

III.5.B - Relativo aos pigmentos $Ce_xTb_yO_z$:

Os espectros de absorção para as amostras à base de Cério-Térbio não apresentaram a proporcionalidade relativa ao aumento da concentração de térbio. Diante deste fato, consideramos o espectro de absorção para a amostra XI (5% Tb), que pode ser observado na figura III.5.B.1, bem como a decomposição em termos de funções bigaussianas. A análise deste espectro revela a existência de 2 bandas pouco intensas na região do visível, uma a 19.608 cm^{-1} (560nm) e a outra a 25.641cm^{-1} (390nm).

Levando em conta o tratamento realizado para o sistema Cério-Praseodímio, por analogia atribuímos o primeiro máximo observado nos espectros a uma transição de transferência de carga do oxigênio para o Tb(IV): $2t_{2g} \longrightarrow f$ e ao segundo máximo,uma transição $t_{1g} \longrightarrow f$.

Os valores da eletronegatividade óptica para transições $2t_{2g} \longrightarrow f$ e $t_{1g} \longrightarrow f$ para o Tb(IV) estão representados na tabela III.5.B.2.

A análise desses dados levam-nos a aceitar o valor calculado de x_{uncorr}= 2,55 para a primeira transição eletrônica, estando de acordo com valor calculado por Jorgensen.[71]

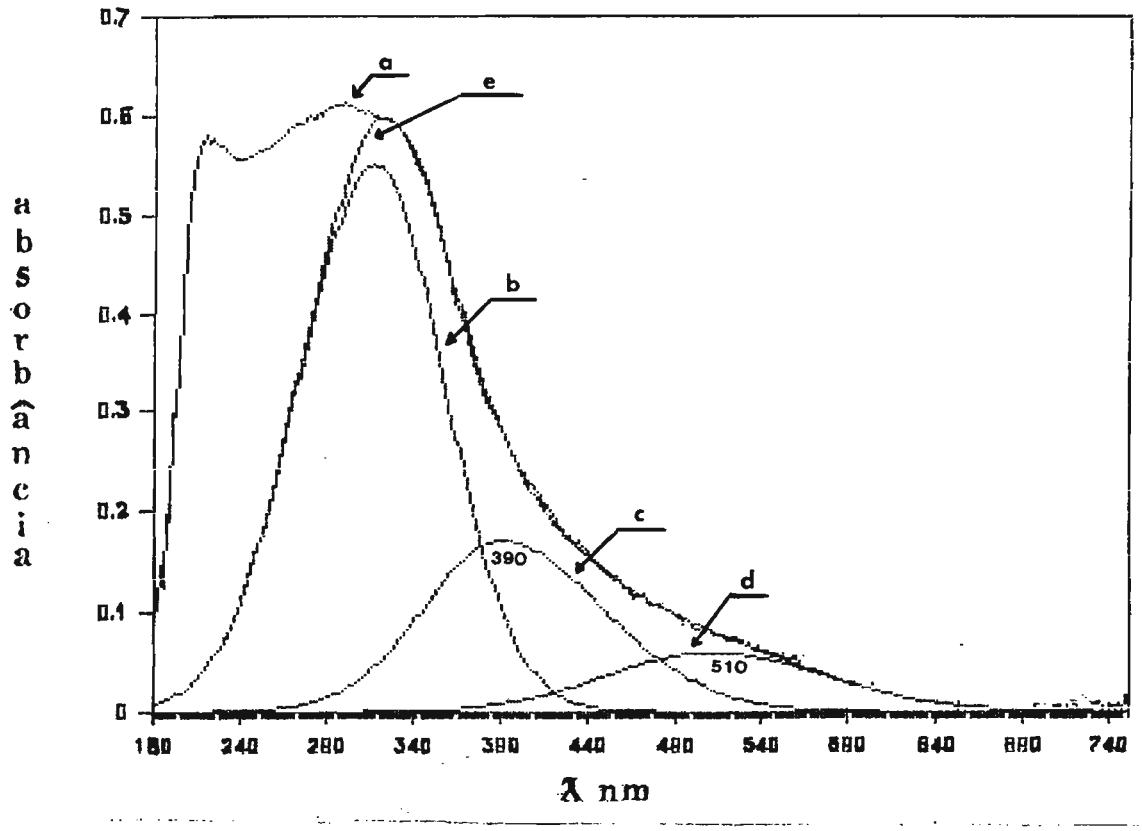


FIGURA III.5.B.1 - a. Espectro de absorção para a amostra XI, relativo ao pigmento à base de Cério-Térbio.

b,c,d. Decomposição por gaussianas.

e. Curva somatória de b,c,d.

TABELA III.5.B.2 - VALORES DA ELETRONEGATIVIDADE OPTICA PARA AS TRANSIÇÕES $2t_{2g} \longrightarrow f$ E $t_{1g} \longrightarrow f$ Tb(IV), RELATIVA À AMOSTRA XI.

σ cm^{-1}	$\chi_{opt}(O^{2-})$	χ_{uncorr}(TbIV)
19.608	3,20	2,55
25.641	3,20	2,34

III.6 - Comportamento térmico:

Para o estudo da extensão da reação

$$\frac{(1-x)}{2}\ Ce_2[(C_2O_4]_3 + \frac{x}{2}\ Pr_2[(C_2O_4)]_3 \xrightarrow{O_2} Ce_{1-x}Pr_xO_2 + 6CO_2$$

as misturas com x= 0,01; 0,05; 0,08; 0,11, 0,14

foram tratadas

variando-se o tempo, para uma temperatura de 1000°C, conforme relacionado abaixo:

a) calcinação do pigmento a 1000°C por uma hora;

b) calcinação do pigmento a 1000°C por cinco horas e

c) calcinação do pigmento a 1000°C por 10 min.

Neste último caso, deixou-se a mufla alcançar 1000°C e depois efetuou-se a introdução do pigmento e este permaneceu em mufla fechada por 10 minutos, seguido de resfriamento com porta aberta. O tratamento conduziu a pigmentos bem mais claros que os preparados pelos outros métodos, variando a coloração de amarelados ocre para o marrom claro.

Já o tratamento com calcinação por 5 horas a 1000°C conduz a pigmentos de coloração ligeiramente mais intensa que no tratamento a 1000°C por 1 hora.

O fato de o pigmento apresentar maior poder colorante, relativo ao tempo mantido à temperatura de 1000°C, sugere o envolvimento de fenômenos de transporte, que depende da maior facilidade do ion para migrar no retículo de CeO_2.

Diante das condições em estudo estarem relacionadas com a

calcinação do oxalato de Cério-Praseodímio (relação de moles 1:1) a 1000°C obtivemos a curva de analise térmica diferencial que pode ser vista na figura III.6.1. A análise da curva DTA podemos observar o primeiro pico (endotérmico) relativo à perda de água e um segundo pico (exotérmico) bastante intenso aos 425°C relativo à decomposição do oxalato.

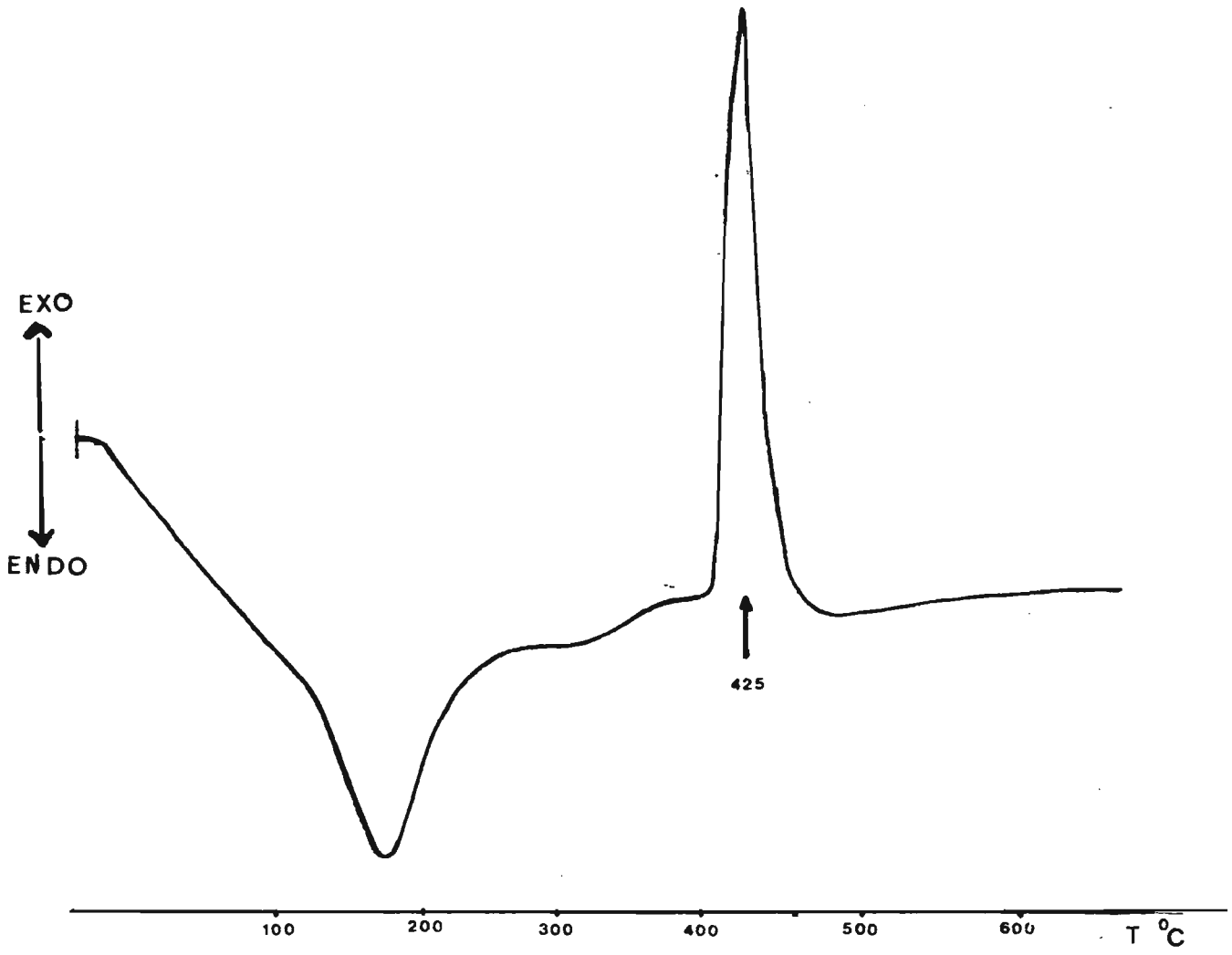


FIGURA III.6.1 - Curva DTA para a amostra VI (46% Pr), sendo a velocidade de aquecimento de 20°C . min^{-1} na presença de ar.

IV - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS:

IV.A - Relativo aos pigmentos $Ce_{1-x}Pr_xO_2$:

Os óxidos mistos de Ce(IV) e Pr(IV) formam pigmentos com substituição isomórfica, que podem ser obtidos a partir da calcinação de misturas de oxalatos de Ce(III) e Pr(III), a 1000°C, em atmosfera normal, sendo a fórmula geral do pigmento $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ para $x < 0,5$ de acordo com os resultados de Jorgensen.

Esses pigmentos são termoestáveis e podem ser aplicados em matrizes orgânicas e matrizes cerâmicas.

A coloração bastante intensa dos pigmentos é proveniente de transições de transferência de carga, ao contrário dos óxidos de terras raras trivalentes, onde predominam transições f-f de baixa intensidade.

O caráter paramagnético dos pigmentos é associado à presença de Pr(IV), com baixo grau de acoplamento de spin na rede cristalina.

A matriz cúbica de CeO_2 tem papel importante na estabilização do Pr(IV). Acima da proporção 1:1 de Pr:Ce, o praseodímio dá origem a uma nova fase cristalina, composta por Pr_6O_{11}.

IV.B - Relativo aos pigmentos $Ce_xTb_yO_z$:

A calcinação do oxalato de Ce(III) e Tb(III), a 1000°C em atmosfera normal, gera um pigmento de coloração castanha

relativa à presença de Tb(IV).

A matriz de CeO_2 não estabiliza quantitativamente Tb(IV), os dados de susceptibilidade magnética indicam predominância de Tb(III) em concordância com as observações de Kordis e Eyring.[72,73]

Perspectivas futuras:

O estudo de pigmentos voltado para fins industriais e artísticos é de primordial importância devida à sua aplicabilidade. Particularmente o uso de sistemas coloridos em cerâmica está fundamentalmente voltado para a área de revestimentos, ocupando nosso País hoje um lugar de destaque no mercado internacional.

Mas é de suma importância o estudo de determinados compostos e suas interligações em sistemas vítreos, sejam dopantes binários ou ternários.

O estudo das propriedades de microcristalitos distribuídos dentro de uma matriz vítrea oferecem uma série de aplicações tecnológicas, tais como porcelanas odontológicas, vidros ópticos, fibras, etc.

Vários centros de pesquisa desenvolvem técnicas para o estudo de vidros com propriedades específicas, sejam géis de sílica, utilizados como isolante térmico, sejam vidros com microcristais semicondutores, por possuirem propriedades ópticas intensas e por terem uma resposta rápida quando

iluminados com luz tendo aplicação como componentes de computadores, sejam lâmpadas especiais tendo matrizes vítreas dopadas com terras raras.

Destaco estes pontos, por me parecerem de primordial importância à pesquisa aplicada e por estar ciente da importância e da necessidade de avanços nesta área.

V - APENDICE A

Cálculo do vidrado (fórmulas de Seger)[6,23-28]

O vidrado pode ser formado por três espécies de óxidos.

RO: óxido básico - PbO, Na_2O, K_2O, Li_2O, CaO, MgO, BaO, ZnO, etc.

RO_2: óxido ácido - SiO_2, B_2O_3.

R_2O_3: óxido neutro - Al_2O_3.

Vidrados para temperaturas até 1000°C pode-se estipular os seguintes equivalentes.

Grupo RO: a soma dos equivalentes deve ser 1.

Grupo RO_2: variar de 1,0 a 1,5.

Grupo R_2O_3: 10% do grupo RO_2.

Ex 1: monossilicato de chumbo (900°C).

1PbO 1SiO_2

1 x mol PbO = 223,2g de PbO

1 x mol SiO_2 = 60g de SiO_2

Composição: 78,8% de PbO

21,2% de SiO_2

Ex 2: vidrado misto (1000°C)

0,85 PbO 0,12 Al_2O_3 1,2 SiO_2

0,15 Na_2O

0,05 CaO

1,00

0,85 PbO —— 0,85 x 223,2 = 189,72

0,15 Na_2CO_3 —— 0,15 x 106 = 15,9

0,05 $CaCO_3$ —— 0,05 x 100 = 5,0

Para a introdução do Al_2O_3 pode-se usar caolim de fórmula $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (mol = 258).

Logo:

0,12 Al_2O_3 0,24 SiO_2 0,24 H_2O

0,12 x 258 = 30,96

com isso já estarão adicionados 0,24 moles de SiO_2. Portanto o restante será adicionado como SiO_2 (quartzo). 0,96 x 60 = 57,6

Composição do vidrado:

PbO	63,4%
Na_2CO_3	5,3%
$CaCO_3$	1,7%
caolim	10,3%
quartzo	19,3%

VI - REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:

(1) Hoefdraad, H.E.; J. Inorg. Nucl. Chem., (1975), 37, 1917.

(2) Blasse, G.; Structure and Bonding,(1976), 26, 43.

(3) Chiti, J.F.; Histório De La Cerâmica, Ediciones del Taller Condorhuasi, Buenos Aires, (1975).

(4) Hennessy, J.B.; "Prehistoric Near East" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, cap. I, 12, (1979).

(5) Charleston, R.J.; "Prehistoric Europe" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited , Londom, cap. I, 27, (1979).

(6) Newcomb, R.Jr.; Ceramic Whitewares, Pitman Publishing Co., New York., (1949).

(7) Abreu, S.F; Recursos Minerais do Brasil, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, (1973).

(8) Orna, M.V.; J. Chem. Educ., (1980), 57, 267.

(9) Artigas, L.J.; Esmaltes Y Colores, Editorial Gustavo Gili S.A., Barcelona.

(10) Fehérvári, G; "The Lands of Island" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, Cap. III, 69, (1979).

(11) Corbettt, P.E.; "Greece" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, cap. I, 29, (1979).

(12) Charleston, R.J.; "Rome" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group limited, London, cap. I, 36, (1979).

(13) Ayers, J.G., "The Far East" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, cap. II, 42, (1979).

(14) Megaw, A.H.; "Byzantine Pottery" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, cap. IV, 100,(1979).

(15) Liverani, G.; "Medieval Pottery - Italy" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, cap. IV, 109, (1979).

(16) Gicomotti, J.; "Medieval Pottery - France" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, cap. IV, 110, (1979).

(17) Hurts, J.G.; "Medieval Pottery - England to 1550" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, cap. IV, 111, (1979).

(18) Dreier, F.A.; "Medieval Pottery - Germany and Northen Europe" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, cap. IV, 115, (1979).

(19) Liverani, G.; "Renaissance Pottery - Italy" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, cap. IV, 116, (1979).

(20) Giacometti, J.; : Renaissance Pottery - France" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, cap IV, 18, (1979).

(21) Charlesten, R.J.; "Renaissance Pottery - England to 1430" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, cap. IV, 122, U(1979).

(22) Dreier, F.A.; "Renaissance Pottery - Germany and Northen Europe" in World Ceramics, The Hamlyn Publishing Group Limited,London, cap. IV, 127, (1979).

(23) Otero, J.G.; Tratado Practico de Cerâmica, Editor José Montesó, Barcelona, (1950).

(24) Norton, F.H.; Introdução à Tecnologia Cerâmica, tradução Jefferson Vieira de Souza, Edgard Blücher Ltda, São Paulo (1973).

(25) Norton, F.H.;Ceramics for the artist potter, Addison-Wesley Publishing Co., (1956).

(26) Norton, F.H.; Fine Ceramics, McGraw-Hill Book Co., New York (1970).

(27) Parmelee, C.W.; Ceramic Glazes, Cahners Publishing Co., Inc., Boston, (1973).

(28) Seger, H.A.; Underglaze Colors and Their Preparation, Collected Writings, Vol. 2, The Chemical Publishing Co., Easton, Pa., (1902).

(29) Seabright, C.A. and Draker, H.C.; Bull. Amer. Cer. Soc., (1961), 40, 1.

(30) Henry, P.; Bull. Amer. Cer. Soc., (1961), 40, 9.

(31) Hurd, B.M.; Bull Amer. Cer. Soc., (1961), 40, 11.

(32) Votava, W.F.; Bull. Amer. Cer. Soc., (1961), 40, 17.

(33) Ray, E.H.; Carnehan, T.D.; Sullivan, R.M.; Bull. Amer. Cer. Soc., (1961), 40, 13.

(34) Moeller, T.; The Chemistry of the Lanthanides, Reinhold Publishing Co., New York, (1963).

(35) Topp, N.E.; D. Ph.; F.R.I.C.; The Chemistry of the Rare Earth Elements, Elsevier Publishing Co.,Amsterdam, cap. 3, 14, (1965).

(36) Arhens, L.H.; Progress Science Techn. Rare Earths, (1964), 1, 1.

(37) Haskin, L.A. and Paster, T.P.; " Geochemistry and mineralogy of the Rare Earths" in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring ed., North-Holland Publishing Co., Amsterdan, 3, 1, (1979).

(38) Maciel A.C. & Cruz, P.r.; Bol. Dep. Nac. Prod. Miner., (1973), 28, 72.

(39) Brill, K.J.; Federgrün, L.; Lourenço, A. S; Publicação IEA, (SP), (1965), 116, 29.

(40) Power, J.E.; "Separation Chemistry" in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring ed., North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 3, 81, (1979).

(41) Topp, N.E.; D. Ph.; F.R.I.C.; The Chemistry of the Rare Earth Elements, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, cap. 3, 26, (1965).

(42) Ryabchikov, D.I. and Ryabukhin, V.A.; Analytical Chemistry of Yttrium and the Lanthanide Elements, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers Ltd, London, cap. III, 50, (1970).

(43) Healy, R.M. and Kremer, H.E.; "Separation of Rare Earths by Fractional Crystallization" in The Rare Earth, F. H. Spedding & A. H. Daane ed., John Wiley & Sons, Inc., New YorK, cap. 3, 29, (1961).

(44) Peppard, D.F.; "Separation of Rare Earths by Liquid-Liquid Extraction" in The Rare Earth, F. H. Spedding & A. H. Daane ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, cap. 4, 38, (1961).

(45) Powell, J.E.; "Separation of Rare Earth by Ion Exchange" in The Rare Earth, F. H. Spedding & A. H. Daane ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, cap. 5, 55, (1961).

(46) Brill, J.K.; Progress Science Techn. Rare Earths, (1964), 1, 30.

(47) Toop, N.E.; D.Ph.; F.R.J.C.; the Chemistry of Rare Earth Elements, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, cap. 8, 85, (1965).

(48) Eyring, L.; "The Binary Rare Earth Oxides" in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, K.A. Gschneidner, Jr. and L.R. Eyring ed., North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 3, 337, (1979).

(49) Kordis, J. and Bevan, D. J. M.; J. Inorg. Nucl. Chem.,(1964), 26, 1509.

(50) Bevan, D.J.M., J. Inorg. Nucl. Chem., (1955), 1 ,49.

(51) Simon, W. and Eyring, L.; J. Amer. Chem. Soc., (1954), 76,5872.

(52) Ferguson, R.E., Guth, D. and Eyring, L.; J. Amer. Chem. Soc., (1954), 76, 3890.

(53) Guth, D.E., Holden, J.R. and Baenziger, N.C., Eyring, L.; J. Amer. Chem. Soc., (1954), 76, 5239.

(54) Guth, D.E. and Eyring, L.; J. Amer. Chem. Soc., (1954), 76, 5242.

(55) Mason, R.K.; Bull. Amer. Cer. Soc., (1961), 40, 5.

(56) Hawks, R.L.; Bull. Amer. Cer. Soc., (1961), 40, 7.

(57) West, A.R.; Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley & Sons Ltda, New York, (1984).

(58) Van Vlack, L.H.; Propriedades dos Materiais Cerâmicos, tradução Cid Silveira e Shiroyuki Oniki, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1973.

(59) Azaroff, L.V.; Elements of X ray cristallography, McGraw-Hill Book Company, New York, (1968).

(60) Toma H.E., Ferreira A.M.C., Osório V.K.L., J. Chem. Ed., (1983), 60, 600.

(61) Natarajan, L.V.; Robison, M.; Blankenship, R.E.; J. Chem. Educ., (1983), 60, 241.

(62) Inorganic Phases,J.C.P.D.S., (1982).

(63) Well, A.F.; Structural Inorganic Chemistry, Claredon Press, Oxford, (1975).

(64) Bunn, C.W.; Chemical Crystallography, Claredon Press, Oxford, (1982).

(65) Olazcuaga, R.; Kira, A. El; Flem, G. Les; Maestro, P.; C. R. Acad. Sc. Paris, (1986), 303, 361.

(66) McCullough, UJ.D.; J. Amer. Chem. Soc., (1950), 72, 1386.

(67) Angelici, R.J.; Técnica y Síntesis en Química Inorgânica, Editorial Reverté S.A., Barcelona, (1979).

(68) Mabbs, F.E. and Machin, D.J.; Magnetism and Metal Complexes, Chapman and Hall, London, (1973).

(69) Casey, A.T. and Mitra, S.; "Magnetic Behavior of Lanthanide Compounds" in Theory and Applications of Molecular Paramagnetism, John Wiley & Sons, New York, cap. 5, 271, (1976).

(70) Lever, A.B.P.; Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, (1968).

(71) Jorgensen, C.K.; Kittershaus, E.; Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., (1967), 35. 1.

(72) Kordis, J. and Eyring, L.; J. Phys. Chem., (1968), 72, 2030.

(73) Kordis, J. and Eyring, L.; J. Phys. Chem., (1968), 72, 2044.

RESUMO:

O estudo de pigmentos cerâmicos é importante para a tecnologia de vidros, vidrados e esmaltes. Nesta tese pesquisamos uma série de pigmentos constituídos pelos óxidos binários $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ e $Ce_xTb_yO_z$ que apresentaram coloração avermelhada e castanha respectivamente, além de alta estabilidade térmica e padrão colorante. Os pigmentos foram preparados dissolvendo-se os óxidos das terras raras em ácido, em proporções pré-estabelecidas e efetuando posterior coprecipitação e calcinação dos respectivos oxalatos a 1000°C, na presença do ar.

No estudo da estrutura cristalina através de difração de raio X constatamos que os pigmentos apresentam estrutura cúbica.

Para a análise dos íons presentes, efetuamos experimentos de susceptibilidade magnética, utilizando o método de Gouy com dispositivo de pesagem externa e verificamos a presença de Pr(IV), no pigmento à base de Ce-Pr,e a presença de Tb(III) no pigmento à base de Ce-Tb.

Na realização dos estudos espectroscópicos desenvolvemos um método alternativo, em relação à técnica de reflectância convencional. O método experimental empregado consiste na obtenção de filmes de álcool polivinílico gelatinizado com bórax e misturado aos pigmentos em várias proporções. Tal procedimento apresentou vantagens em relação à utilização de suspensão em líquidos como nujol. A análise espectral em

termos de funções bigaussianas foi consistente com duas bandas ao redor de 370 nm e 470 nm, atribuídas à transferência de carga dos orbitais moleculares preenchidos do oxigênio,para os orbitais f vazios da terra rara.

A análise do comportamento térmico foi efetuada calcinando-se os oxalatos à temperatura de 500°C a 1200°C, com variação de tempo de 10 minutos a 60 minutos. Observamos que a cor do pigmento intensifica com o aumento da temperatura, fato que foi atribuído ao fenômeno de migração dos íons no sólido.

Testes qualitativos de utilização dos compostos em vidrados cerâmicos foram realizados, o que indica potencial utilização, como pigmentos estáveis, a altas temperaturas.