



## Propiedades ópticas del pigmento $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

SPINELLI, A.\*<sup>1</sup>; OLIVEIRA, A.P.N.<sup>2</sup>; SOLEDADE, L. E. B.<sup>3</sup>; PASKOCIMAS, C.A. <sup>4</sup>; LONGO, E.<sup>1</sup>, SOUZA, A.G. <sup>3</sup>, CHICARIANO, C. A.<sup>5</sup>, FLORES, J.A.<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Centro Multidisciplinario de Desarrollo de Materiales Cerámicos-Departamento de Química-UFSCar-C.Postal 676, CEP 13565-905 - São Carlos, SP, Brasil.

<sup>2</sup>CTMAT-Centro de Tecnología en Materiales – Rua General Lauro Sodré 300 – Criciúma, SC, Brasil.

<sup>3</sup>LTM-Laboratorio de Termoquímica y Materiales – Departamento de Química – UFPB, Campus I – João Pessoa, PB, Brasil.

<sup>4</sup>DEM - Departamento de Ingeniería Mecánica – UFRN - C.Postal 1524. Campus Universitário - Lagoa Nova - CEP 59075-770 - Natal -RN Brasil

<sup>5</sup>Departamento de Geología da Universidade Federal de Ouro Preto- Ouro Preto, MG, Brasil.

<sup>6</sup>Instituto de Geociências- Universidade Federal do Rio Grande do Sul- RG, Brasil.

En el presente trabajo describimos la síntesis del pigmento  $\alpha$ -hematites/ $\text{SiO}_2$  según el método de mezcla de óxidos. El color rojo del pigmento corresponde a las transiciones electrónicas  ${}^6A_{1g} \rightarrow 4T_{1g}$  y  ${}^6A_{1g} \rightarrow 4T_{2g}$  del ion  $\text{Fe}^{+3}$  que presenta la configuración estructural  $d^5$  y está enlazado a seis oxígenos en la estructura de la hematites. Los cambios en el matiz del color rojo del pigmento están relacionados con la entropía del sistema y con la disminución consecuente del gap. El compuesto  $\alpha$ -hematites/ $\text{SiO}_2$  se mostró como un pigmento cerámico promisorio para aplicación a la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ .

*Palabras clave:* pigmento rojo, aplicación cerámica, transición electrónica de  $\text{Fe}^{+3}$ , entropía, gap.

### Optic properties of the pigment $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Presently work describes the synthesis of the pigment  $\alpha$ -hematites/ $\text{SiO}_2$  according to the method of mixture of oxides. The red color of the pigment corresponds to the transitions electronic  ${}^6A_{1g} \rightarrow 4T_{1g}$  y  ${}^6A_{1g} \rightarrow 4T_{2g}$  of the ion  $\text{Fe}^{+3}$  that presents the configuration structural  $d^5$  and it is connected to six oxygen in the structure of the hematites. The changes in the shade of the red color of the pigment are related with the in the entropy do system and consequent decrease of the "bandgap". The compound  $\alpha$ -hematites/ $\text{SiO}_2$  it was shown as a promissory ceramic pigment for application to the temperature of  $1100^\circ\text{C}$ .

*Keywords:* red pigment, ceramic application, electronic transition of  $\text{Fe}^{+3}$ , entropy, gap.

## 1. INTRODUCCIÓN

Hematites -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - es un óxido de hierro de mucha relevancia en aplicaciones químicas y tecnológicas, usado como catalizador o como pigmento [1]. Finas películas de hematites presentan propiedades magnéticas interesantes, que dependen de su morfología [2].

La hematites posee una estructura corundum. En la dirección perpendicular al plano basal (001), las capas de empaquetamiento cerrado de átomos de oxígeno son alternadas con dos capas de  $1/3$  de los átomos de hierro (bicapas). En el bulk la distancia entre las capas de oxígeno-hierro es de  $0,844\text{Å}$  y entre las dos capas de hierro es de  $0,603\text{Å}$ . En la estructura electrónica del bulk el estado de spin de mínima energía para el hierro es un arreglo antiferromagnético, donde todos los átomos de hierro en una bicapa están arreglados paralelamente y con spins opuestos [3].

Bondioli et al. [1] sintetizó el pigmento  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  y obtuvo buenos resultados del color rojo en el rango de temperatura de  $900\text{-}1200^\circ\text{C}$  con el uso de sílica amorfa de área superficial en el rango de  $300\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$ . Bondioli et al. también demostró que la sílica evita la reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  favoreciendo así el color rojo del pigmento.

El color rojo del pigmento  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  corresponde a las transiciones electrónicas  ${}^6A_{1g} \rightarrow 4T_{1g}$  y  ${}^6A_{1g} \rightarrow 4T_{2g}$  del ión  $\text{Fe}^{+3}$  que presenta la configuración estructural  $d^5$  y está enlazado a seis oxígenos en la estructura de la hematites.

Trabajos de Longo et al. [4-5] demuestran que las propiedades ópticas de un determinado material no están

relacionadas solamente a las transiciones electrónicas que ocurren en el metal de transición y/o tierra rara que compone el material, sino también al orden (o desorden) del sistema, y al valor del gap entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC).

En el presente artículo describimos la síntesis del pigmento  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  por el método de mezcla de óxidos, utilizando sílica amorfa de área superficial de  $400\text{m}^2/\text{g}$  basándonos en los resultados obtenidos por Bondioli et al.. El tratamiento térmico fue alterado con relación al tiempo y a la temperatura de calcinación, y las propiedades ópticas del pigmento fueron evaluadas con énfasis en la entropía del sistema y en las mudanzas en el gap entre la BV y la BC.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El pigmento fue sintetizado por el proceso cerámico de mezcla de óxidos, usándose como precursor del óxido de hierro la goetita, un óxido de hierro hidratado ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) cuyo tamaño de partícula era de  $2,08\text{mm}$ . La matriz encapsuladora fue de sílice amorfa con área superficial de aproximadamente  $400\text{m}^2/\text{g}$ . Fue realizada una serie de muestras de mezclas de los óxidos ( $\text{FeOOH}$  y  $\text{SiO}_2$ ); todas estas muestras fueron denominadas "A" seguida del valor de la proporción de sílice amorfa utilizada, como se describe en la tabla 1.

TABLA I. PROPORCIÓN EN MASA DE SÍLICE AMORFA Y GOETITA PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS DE PIGMENTO

DENOMINACIÓN DE LA MUESTRA	SÍLICE (% MASA)	GOETITA (%MASA)
A90	90	10
A80	80	20
A70	70	30
A60	60	40
A50	50	50

Los óxidos fueron homogeneizados en húmedo con acetona, en un molino de bolas a 800 rpm durante un período de 5 horas. Las esferas de homogeneización usadas fueron de ágata (de aproximadamente 2mm de diámetro) que ocupaban aproximadamente el 50% del volumen útil del molino. La cantidad de acetona usada fue la necesaria para formar una barbotina cerámica. Las muestras apropiadamente desecadas y desagregadas fueron calcinadas en un horno de laboratorio a la temperatura máxima de 1200°C, durante un período de 60, 120 y 240 minutos, en aire, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min y fueron enfriadas finalmente hasta temperatura ambiente.

La estructura cristalina del pigmento fue determinada mediante difracción de rayos X. El cálculo del tamaño medio de cristalito y del ancho a media altura del pico de difracción de rayos X 100% fue realizado utilizando el método propuesto por Paiva-Santos et al. [6]. El cálculo del gap fue realizado por el método de Wood y Tauc [7] donde la energía del gap óptico está relacionada con la absorbancia y la energía de los fotones por la Ley de Tauc a través de la siguiente ecuación:

$$\alpha = A(h\nu - E_{g^{opt}})^2 / h\nu \quad [1]$$

Donde *h* es la constante de Planck, *v* es la frecuencia,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $E_{g^{opt}}$  es el gap de banda (gap de Tauc).

Lab Color Quest) con iluminación D65, reportándose los resultados por el sistema de colores CIELAB-L\*a\*b\*.

Las pruebas de la aplicación fueron llevadas a cabo en la compañía Colorminas Colorificio e Mineração S. A, en la ciudad de Criciúma, em Santa Catarina. Las muestras de los pigmentos A90 y A80 fueron calcinadas a la temperatura de 1100°C por un período de 240 minutos. Después fueron homogeneizadas con muestras de esmaltes cerámicos blancos, y posteriormente aplicadas sobre placas cerámicas y sometidas a la temperatura de 1100°C.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Síntesis del pigmento

Los resultados de difracción de rayos X de las muestras de pigmentos A90 calcinadas a la temperatura de 1200°C y 1100°C por un período de 240 y 60 minutos, están presentados en la Figura 1.

Como ya ha sido demostrado por Bondioli et al., los pigmentos presentan las fases  $\alpha$ -hematites y cristobalita. Con el aumento de tratamiento térmico, en tiempo y temperatura,

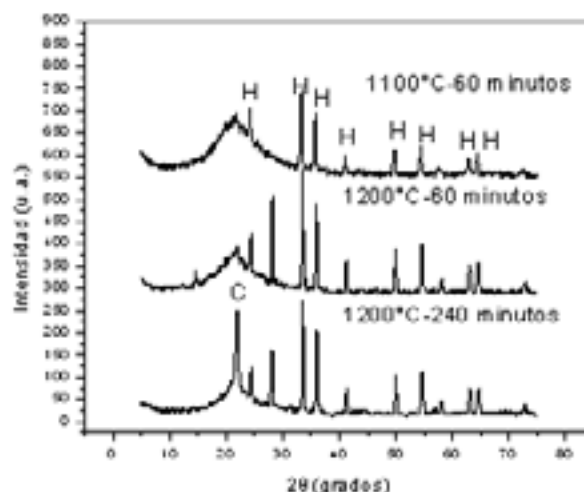


Fig. 1.- Difracción de rayos X de las muestras de pigmentos calcinadas a la temperatura de 1100°C y 1200°C por diferentes períodos. (H= hematites, C=cristobalita)

ambas fases se tornan más cristalinas. La tabla 2 muestra los valores de FWHM (ancho a media altura del pico 100% de difracción de rayos X) para las muestras de pigmentos con relación al tiempo y a la temperatura de tratamiento térmico.

Se observa que con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico, el sistema del pigmento está más ordenado, lo cual es coherente con los resultados de DRX,

TABLA II. ANÁLISIS DE LOS VALORES DE FWHM PARA LAS MUESTRAS DE PIGMENTOS EN RELACIÓN AL TRATAMIENTO TÉRMICO

Muestras	Temperatura (°C)	Período (minutos)	FWHM	Tamaño de cristalito (nm)
A90	1100	60	0,275	40,08
A90	1200	60	0,244	40,10
A90	1200	240	0,242	40,11

ya que el pigmento se torna más cristalino. Ocurrió una leve disminución en el tamaño medio del cristalito con la disminución en el tiempo y en la temperatura de calcinación, lo que sugiere que el pigmento presenta en estas condiciones menores tamaños medios de las partículas.

#### 3.1. Evaluación de las propiedades ópticas del pigmento

Presentamos solamente los datos de las propiedades ópticas del pigmento A90, pues el mismo mostró los mejores resultados de color rojo.

Las propiedades ópticas del pigmento A90 se presentan en la Figura 2. El color rojo característico del pigmento se origina por la hematites que posee el ion de elemento de transición Fe<sup>+3</sup>. En los espectros de absorción de los pigmentos sintetizados se observan dos bandas anchas en la región del visible, las cuales, según el diagrama de Tanabe-Sugano, corresponden a las transiciones electrónicas  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  y  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  del ion Fe<sup>+3</sup>, que presenta la configuración estructural  $d^5$  y está enlazado a seis oxígenos en la estructura de la hematites [8].

La Tabla 3 correlaciona los valores de las coordenadas colorimétricas de los pigmentos con relación al tratamiento térmico, el valor del gap [diferencia entre la energía de la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV)], y los valores de FWHM.

férricos es el antiferromagnético, en el cual los átomos en las dos capas entre las capas de oxígeno, tienen el spin paralelo y están opuestos al spin de los átomos de las bicapas próximas [9], (b) representación esquemática del modelo de 18 capas de Fe-terminales de la  $\alpha$ -hematites (0001) [10].

TABLA III. ANÁLISIS DE LAS COORDENADAS COLORIMÉTRICAS DEL PIGMENTO  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  EN RELACIÓN AL TRATAMIENTO TÉRMICO, FWHM Y GAP

Muestras	Temperatura (°C)	Período (minutos)	FWHM	"GAP"	L*	a*
A90	1100	60	0,27462	2,677	38,52	27,02
A90	1200	60	0,24365	2,718	37,54	25,13
A90	1200	240	0,24181	2,800	35,71	23,61

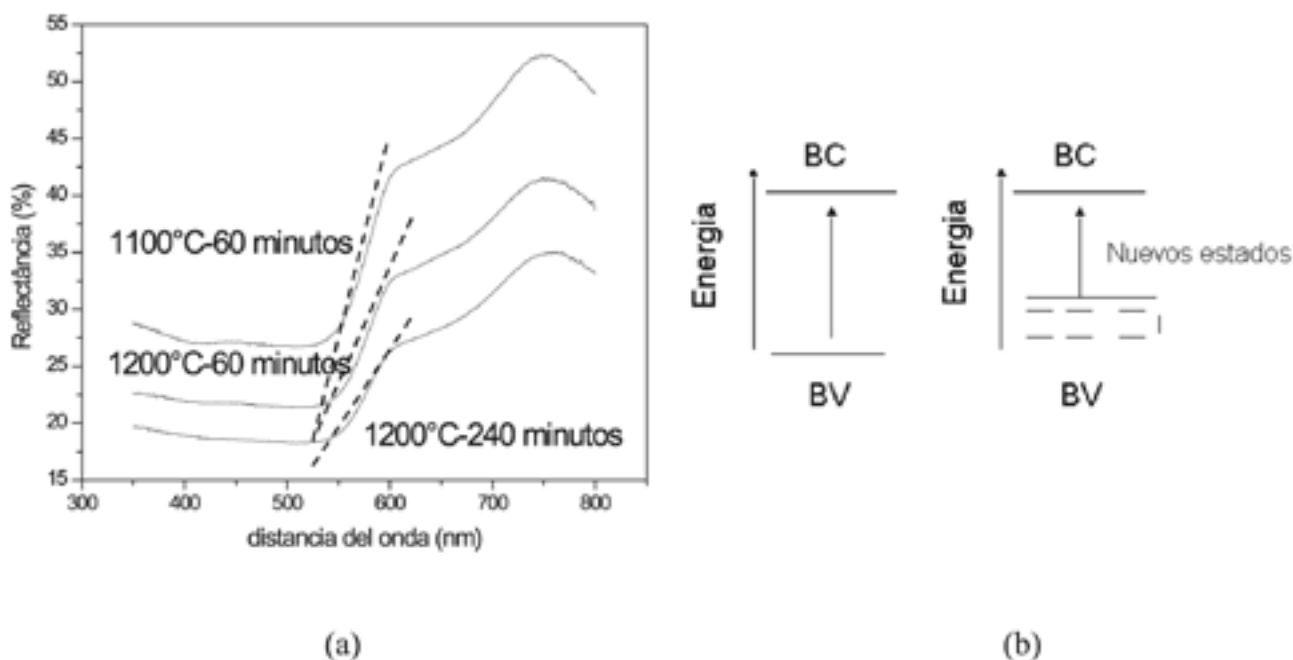


Fig. 2.- (a) Espectros de reflectancia en la región del visible de las muestras de pigmento A90 calcinadas a distintas temperaturas y períodos, (b) representación esquemática de la creación de nuevos estados. Las líneas punteadas muestran el cálculo del gap.

Cuando el sistema cristalino del pigmento  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  está más desordenado y el tamaño medio de las partículas es menor, la tonalidad del color rojo es más intensa y el gap es menor.

La Figura 3 muestra la estructura cristalina de la hematites. Según Batista et. al.[9], en el bulk la distancia entre las capas de oxígeno-hierro es de  $0,844\text{Å}$  y entre las dos capas de hierro es de  $0,603\text{Å}$ . Álvarez et.al. [10] demostró en su trabajo que cuando la estructura cristalina de la hematites se torna más desordenada ocurre un desvío de la distancia interatómica entre las capas de hierro-oxígeno. Corroborando los resultados de Álvarez et al., Rosso et al.[11] también concluyó en su trabajo que en la estructura más desordenada de la hematites el número de capas de oxígeno-hierro, y hierro-hierro, es diferente al de una estructura más ordenada, alterando así la longitud del enlace Fe-O.

Figura 3: (a) célula de la unidad de hematites mostrando la terminación a granel. La superficie expuesta es la del hierro terminal de la cara basal, donde las esferas más pequeñas representan los átomos de hierro. El spin de los átomos

Los resultados arriba citados y los resultados de DRX, UV-visible y gap sugieren que cuando el sistema está más desordenado el número de capas entre oxígeno y hierro es alterado, alterándose así la longitud del enlace Fe-O. Siendo así, probablemente los átomos de oxígeno al ser desestabilizados, podrían formar nuevos estados en la banda de valencia y colaborar con el descenso en el valor del gap, dando como resultado una intensificación del color rojo del pigmento. Además, el tamaño medio de las partículas también está influenciando la variación en la tonalidad del rojo del pigmento, pues, según Nassau [12], cuanto menor es el tamaño de las partículas, mayor es la intensidad del color del pigmento.

### 3.2. Aplicación cerámica del pigmento

La figura 4a muestra la aplicación de los pigmentos A80 y A90 sobre esmalte blanco, a la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  y también la aplicación del óxido de hierro industrial (hematites) en las mismas condiciones. La figura 4b muestra el análisis de

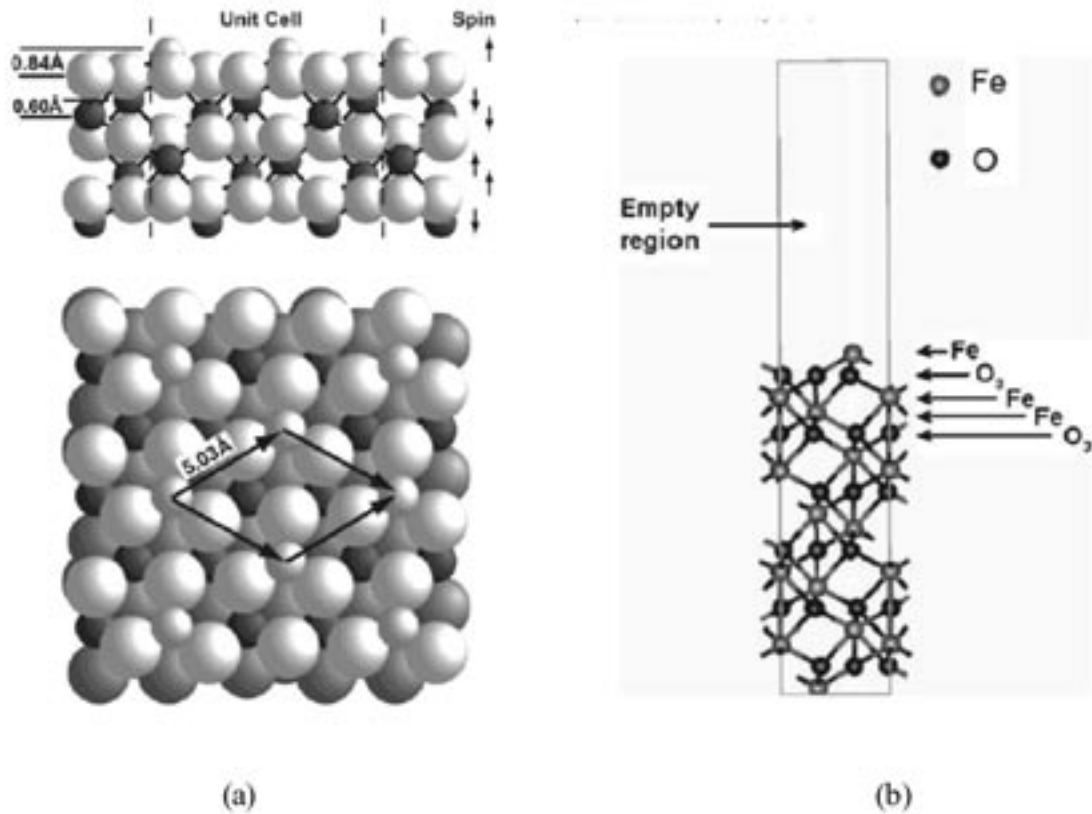
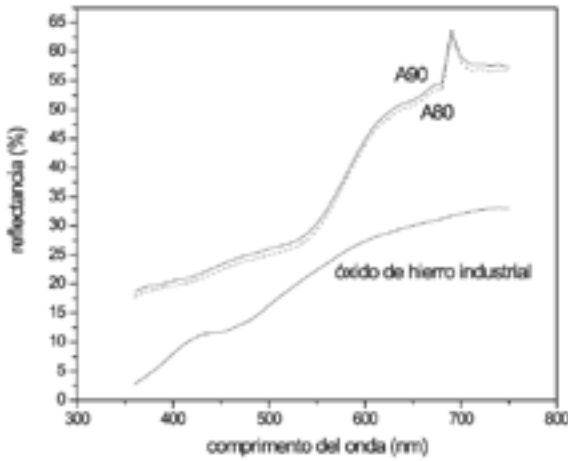


Fig. 3.- (a) Célula de la unidad de hematites mostrando la terminación a granel. La superficie expuesta es la del hierro terminal de la cara basal, donde las esferas más pequeñas representan los átomos de hierro. El spin de los átomos férricos es el antiferromagnético, en el cual los átomos en las dos capas entre las capas de oxígeno, tienen el spin paralelo y están opuestos al spin de los átomos de las bicapas próximas [9], (b) representación esquemática del modelo de 18 capas de Fe-terminales de la  $\alpha$ -hematites 80001) [10]



Muestras	L*	a*	b*
óxido de hierro industrial	56,084	8,920	24,102
pigmentos A90	66,493	16,806	20,028
pigmentos A80	67,221	16,434	19,645

(a)

(b)

Fig. 4.- (a) Espectros de reflectancia en la región del visible de la aplicación de los pigmentos A80 y A90 sobre esmalte blanco, a la temperatura de 1100°C y también de la aplicación del óxido de hierro industrial (hematites) en las mismas condiciones, (b) análisis de las coordenadas L\*a\*b\* de la aplicación.

las coordenadas colorimétricas. El pigmento  $\alpha$ -hematites/cristobalita sintetizado presentó un color rosado, mientras que el pigmento industrial es de un color marrón. Por consiguiente, se comprueba que la aplicación del proceso de encapsulamiento impide la transformación de la fase  $\alpha$ -

hematites a magnetita, de color negro, manteniendo así el color rosado del pigmento. El pigmento se mostró estable a la temperatura de 1100°C, lo que lo hace un pigmento promisorio para aplicación cerámica.

#### 4. CONCLUSIONES

El método de síntesis por medio de mezcla de óxidos se mostró eficaz para el pigmento  $\alpha$ -hematites/SiO<sub>2</sub>, siendo viable su aplicación en cerámicas a 1100°C, produciéndose un color más rosado que el obtenido usando el pigmento de óxido de hierro industrial.

Los cambios en el matiz del color rojo del pigmento están relacionados con el orden (o desorden) del sistema, el tamaño medio de las partículas y la disminución del gap.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FAPESP y CNPq el apoyo financiero que hizo posible este trabajo.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Syntheses of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/sílica red inorganic inclusion pigments for ceramic applications. *Mater. Res. Bull.* **33** 723-729 (1998).
2. D.V. Dimitrov, G.C. Hdjipanayis, V. Papaefthymion, A. Simopoulos. Unusual magnetic behavior in sputtered FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *J. Vac. Sci. Tech.* **A15** 1473-1477 (1997).
3. L. Finger. Crystal structure and isothermal compression of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to kbars>>. *J. App. Phys.* **51** 5362-5365 (1980).
4. E. R. Leite, F.M. Pontes, E. Longo, J.H. Lee, J.A.Varela, P.S. Pizani., Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO<sub>3</sub> thin films obtained by chemical solution deposition. *Mater. Chem and Phys.* **77** 598-602 (2002).
5. F.M.Pontes, C. D. Pinheiro, E. Longo, E. Leite, E. R. Lazaro, J.A.Varela, P.S. Pizani. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO<sub>3</sub>. *J.Mat. Chem.* **78** 227-231 (2002).
6. A.R. Young, A.C. Larson, C.O. Paiva-Santos. User's guide to program DBWS-9807a for rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns, R. School of Physics, Georgia Institute of Techonology, Atlanta, Georgia, 1999.
7. D. Wood and J. Tauc. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Phys Rev.*, **5** 3144- 3151 (1972).
8. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Coordination Chemistry: Bonding, Spectra and Magnetism*. pp. **443-447**, Inorganic Chemistry, Harper Collins College Publishers 1993.
9. E.R. Batista and R.A. Friesner. A self consistent charge-embedding methodology for ab initio quantum chemical cluster modeling of ionic solids and surfaces application to the (0001) surface of hematite. *J. Phys. Chem. B* **106** 8136-8141 (2002).
10. F. Alvarez-Rañérez, J.M. Martínez-Magadám, J.R.B. Gomes, F. Ilhas. On the geometric structure of the (0001) hematite surface. *Surface Science* **558** 4-14 (2004).
11. K. M. Rosso, M. A. Smith, M. Dupuis. An ab initio model of electron transport in hematite basal planes. *J. of Chemical Physics* **118** [14] 6455-6466 (2003).
12. K. Nassau. *The physics and chemistry of color*. p.291, New York: John Wiley & Sons, 1998.

Recibido: 15.11.04

Aceptado: 04.02.05

