

Síntesis de un fotocatalizador recuperable magnéticamente a base de manganita de lantano-estroncio

Synthesis of a magnetically removable photocatalyst based on lanthanum-strontium manganite

C.A. Taboada-Moreno ^{a*}, L.G. Betancourt-Cantera ^a, O. Rosales-González ^a, A.M. Bolarín-Miró ^a
C.A. Cortés- Escobedo ^b, F. Sánchez-De Jesús ^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.
^b Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politécnico Nacional, 02250, Ciudad de México, México.

Resumen

La contaminación del agua por colorantes es un grave problema por sus efectos nocivos en la salud y el medio ambiente, ante esta problemática se han desarrollado numerosos métodos para su remediación, siendo la fotocatalisis de los más eficientes. En este trabajo se analizó la eficiencia fotocatalítica de la manganita de lantano-estroncio ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) sintetizada mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a 1100°C , para la remoción de cristal violeta (CV), como contaminante en medio acuoso. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X confirmaron la formación de una fase pura de manganita con estructura cristalina romboédrica (R-3c). La eficiencia fotocatalítica se evaluó bajo un espectro de luz visible utilizando como referencia el CV, revelando una alta eficiencia en la degradación cercana al 80 % en un tiempo de 150 minutos con una constante de velocidad de degradación de 0.0238min^{-1} . El comportamiento magnético de la manganita de lantano-estroncio, determinado mediante magnetometría de muestra vibrante, revelaron un orden ferromagnético con una magnetización de saturación de 67 emu/g, haciendo a este material un fotocatalizador recuperable magnéticamente.

Palabras Clave:

Fotocatalisis, cristal violeta, Manganitas lantano estroncio, remediación efluentes acuosos.

Abstract

Water contamination by dyes is a serious problem due to its harmful effects on health and the environment. In response to this problem, numerous methods have been developed for its remediation, photocatalysis one of the most efficient. In this work, the photocatalytic efficiency of lanthanum-strontium manganite ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) synthesized by high energy milling assisted with annealing heat treatment at 1100°C , for the removal of crystal violet (CV), as a pollutant in aqueous medium was analysed. The results obtained by X-ray diffraction confirmed the formation of a pure manganite phase with a rhombohedral crystal structure (R-3c). The photocatalytic efficiency was evaluated under a visible light spectrum using CV as a reference, revealing a high degradation efficiency of close to 80 % in a time of 150 min with a degradation rate constant of 0.0238min^{-1} . The magnetic behaviour of lanthanum-strontium manganite, determined by vibrating sample magnetometry, revealed a ferromagnetic order with a saturation magnetization of 67 emu/g, making this material a magnetically recoverable photocatalyst.

Keywords:

Degradation, crystal violet, Manganite lanthanum strontium

1. Introducción

Uno de los principales problemas que afronta la población mundial es la contaminación del agua por distintos factores, dentro de los cuales figura la contaminación provocada por colorantes orgánicos los cuales son ampliamente utilizados en una gran variedad de industrias, como la textil, alimentaria y farmacéutica, en donde el mal manejo de sus residuos genera

importantes problemas de contaminación en fuentes de agua de consumo humano. En este sentido resulta imprescindible su eliminación de aguas residuales mediante métodos efectivos y amigables con el medio ambiente.

Para poder solventar esta problemática, existen diferentes opciones, como el método químico, osmosis inversa, método biológico, entre otros más. No obstante, frente a estas opciones, la

*Autor para la correspondencia: ta2717401@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: ta271740@uaeh.edu.mx (Cristhian Antonio Taboada-Moreno), lgbetancourt@hotmail.com (Luis Gerardo Betancourt-Cantera), omar_rosales@uaeh.edu.mx (Omar Rosales-González), abolarin@uaeh.edu.mx (Ana María Bolarín-Miró), claudia.alicia.cortes@gmail.com (Claudia Alicia Cortés-Escobedo), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez De-Jesús)

fotocatálisis es un método que exhibe grandes ventajas, tales como una alta eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos además de su bajo coste de operación (Gholamrezaei et al., 2019). El proceso de fotocatalisis tiene lugar en materiales semiconductores los cuales, al ser irradiados por una fuente de luz, pueden generar especies reductoras y oxidantes, capaces de romper los enlaces químicos y con ello mineralizar gran variedad de contaminantes entre ellos los colorantes (Abdel et al., 2017). Desde hace varias décadas el semiconductor más empleado para procesos de fotocatalisis es el dióxido de titanio (TiO_2), el cual exhibe una alta eficiencia en la degradación de contaminantes. Sin embargo, debido a que posee una banda prohibida de 3.2 eV únicamente aprovecha el rango ultravioleta (UV) de la radiación, esto limita su funcionamiento bajo una fuente de luz inagotable y que no representa costo alguno como lo es la radiación solar, ya que dentro del espectro total que llega a la tierra, únicamente el 6% es radiación UV (Martínez et al., 2023; Singh et al., 2023). Por otra parte, la recuperación del TiO_2 en un sistema acuoso resulta sumamente complejo, por lo que su reutilización tiene altos costos haciendo inviable esta alternativa (Kong et al., 2018).

En este contexto, el desarrollo de nuevos materiales con propiedades fotocatalíticas que puedan exhibir este fenómeno bajo radiación solar además de ser fácilmente recuperados para su reutilización, resulta sumamente atractivo. Entre los materiales que poseen estas cualidades se encuentran las perovskitas del tipo ABO_3 , donde A representa un catión derivado de elementos de tierras raras o metales alcalinotérreos, mientras que B denota un metal de transición, el cual se encuentra rodeado por aniones de oxígeno, configurando octaedros BO_6 . Este tipo de materiales presentan una notable susceptibilidad a efectos de distorsión estructural, lo que a su vez induce una inclinación o canteo de los octaedros BO_6 , así como el ángulo de enlace B-O-B lo que conlleva a la modificación de sus propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas, fotocatalíticas, entre otras. Por lo tanto, las perovskitas han mostrado ser polivalentes con una amplia gama de aplicaciones debido a que sus propiedades pueden ser moduladas mediante la sustitución de diferentes iones.

Entre los materiales tipo perovskita con potencial aplicación como material fotocatalizador se encuentra la manganita de lantano (LaMnO_3) la cual idealmente posee una estructura tipo perovskita cúbica, teniendo un orden antiferromagnético a temperatura ambiente, atribuido al ángulo de enlace de 180° entre el Mn-O-Mn. Sin embargo, al realizar sustituciones con diferentes iones (en posiciones A o B), la estructura de la LaMnO_3 sufre distorsiones, provocando transiciones de fase, así como la modificación en el octaedro MnO_6 , por lo que el ángulo de enlace entre Mn-O-Mn será diferente a 180° , teniendo un efecto directo sobre las propiedades magnéticas, pasando de paramagnético a ser antiferromagnético o ferromagnético dependiendo del tipo de estructura en el que cristalice y nivel de distorsión. En este sentido, se ha reportado que las sustituciones en la posición A por un elemento divalente promueve una descompensación de cargas en el sistema, el cual a fin de mantener la electroneutralidad propicia que el Mn modifique su valencia de Mn^{3+} a Mn^{4+} promoviendo interacciones Mn^{3+} - Mn^{3+} conocida como interacción directa (ID), Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{3+} como super intercambio (SI), y finalmente Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+} como doble intercambio (DI) (Zhou, 2007)

Estas interacciones magnéticas inducen propiedades específicas al material haciendo que tenga un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente. Dentro de los iones divalentes más relevantes se encuentra el Sr^{2+} el cual puede sustituir al La^{3+} dando lugar a las manganitas de lantano estroncio ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$), las

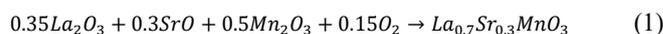
cuales exhiben un ordenamiento ferromagnético a temperatura ambiente, debido a las interacciones de (DI) entre Mn^{3+} - Mn^{4+} a través del átomo de O_2 en la red octaédrica de la perovskita (Taboada et al., (2020). Por otra parte, se ha descubierto que las manganita de lantano-estroncio $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ exhibe propiedades fotocatalíticas con eficiencias aceptables, así como bajos valores de banda prohibida (2.3 eV) además de presentar una gran área superficial, por lo que son efectivas para degradar gran variedad de contaminantes, incluidos los colorantes en aguas residuales (Garba, 2019). El mecanismo de degradación de la manganita de lantano-estroncio $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ se basa principalmente en el doble intercambio los cuales al estar en contacto con una fuente de radiación (luz visible) se generan pares electrón hueco en la banda de valencia, favoreciendo la aparición de radicales hidroxilos y superóxido los cuales son los encargados de romper los enlaces químicos de estructura químicas complejas como los colorantes (S. Esmaeili, 2020). Un estudio realizado por (Priyatharshni et al., 2020) mostró que las nanopartículas de LaMnO_3 son efectivas en la degradación del colorante violeta de metilo obteniendo un 95.2 % de degradación del colorante en solución acuosa mediante radiación solar en un tiempo de 315 minutos. (Arabi et al 2017) estudiaron el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ obteniendo nanopartículas, para la degradación de azul de metileno (AM) las cuales exhibieron un valor de banda prohibida de 2.13 eV, logrando una degradación del 73% en 360 minutos bajo irradiación solar.

De igual manera (Thi Ha Tran, 2020). Investigaron el sistema de manganitas $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ obteniendo una banda prohibida de 2.2 eV y una actividad fotocatalítica con luz visible del 96% en un tiempo de 240 min, por otro lado, (Abdel-Latif, Ismail, Faisal, Ali, & Al-Salmi, 2017) estudiaron el sistema de manganita de lantano-estroncio $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obteniendo una estructura en el grupo $R\text{-}3c$ con una banda prohibida de 2eV con lo cual obtuvieron una degradación cercana al 70% en 120 minutos. Similarmente (A. Arabi, 2019) estudiaron el sistema de manganita de lantano-estroncio $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ para la degradación de naranja de metilo estimando una banda prohibida de 1.6 eV y obteniendo una degradación cercana al 80% en 20 minutos bajo radiación solar.

El desarrollo y la fabricación de semiconductores ferromagnéticos mediante procedimientos de bajo coste revisten una importancia crítica en el contexto de la descomposición de colorantes en entornos acuosos, abordando así la necesidad de tratar las aguas residuales de manera efectiva mediante técnicas eficientes y económicas como la fotocatalisis. En este sentido, este estudio persigue el objetivo fundamental de sintetizar compuestos de manganita de lantano-estroncio $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, empleando el método de molienda de alta energía complementado con tratamiento térmico, con el propósito de investigar su capacidad, eficiencia fotocatalítica y examinar su comportamiento magnético en aras de posibilitar su futura recuperación y reutilización.

2. Experimental

Las manganitas fueron obtenidas mediante molienda mecánica de alta energía asistida de tratamiento térmico, a partir de óxidos precursores de La_2O_3 pureza 99.99%, SrO pureza 99.9%, Mn_2O_3 pureza 99% de acuerdo a la ecuación 1:



Los polvos fueron pesados de acuerdo con su estequiometría, para posteriormente ser sometidos a molienda mecánica en un molino SPEX 8000D Mixer/Mill. Empleando una relación en peso de

bolas: polvo de 10:1, la molienda se realizó durante 5 horas, posteriormente los polvos químicamente activados se trataron térmicamente a 1100°C por 2 horas.

La estructura cristalina fue determinada mediante difracción de rayos x (DRX) en un difractómetro INEL Equinox 2000 el cual cuenta con una fuente de radiación de Cobalto (1.79Å). El comportamiento magnético fue determinado mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV) en un magnetómetro Microsense EV7.

Se preparó una solución de colorante cristal violeta (CV) pesando la cantidad exacta del colorante el cual fue disuelto en agua destilada, para preparar una solución madre con concentración de 1g/L; posterior a esto, se realizaron soluciones con concentraciones entre 2mg/L hasta 100mg/L para realizar la curva de calibración.

La degradación fotocatalítica a temperatura ambiente del colorante CV en solución acuosa se realizó agregando 0.10 g/L de manganita de lantano-estroncio a 100 mL de una solución de CV con una concentración de 20 ppm, la cual se determinó basándose en estudios similares (Betancourt et al., 2020) y (Rosales et al., 2020). Como fuente de radiación se utilizó una lámpara LED Marca SANSI de amplio espectro (400-700 nm) con una potencia de 10W manteniéndose a 6 cm por encima de la superficie de la solución. Previo a la irradiación, la solución se dejó en adsorción por 30 minutos, posteriormente se irradió la muestra en un intervalo de tiempo de 0 a 150 min tomando alícuotas de 1.5ml cada 30 minutos, durante el experimento la temperatura se estabilizó mediante una fuente de ventilación mecánica y se mantuvo constante a 22°C. La degradación del colorante fue determinada mediante un análisis de absorbancia en la longitud de onda 583 nm característica del CV, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis UV752P.

3. Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización estructural se obtuvo utilizando un difractómetro Inel equinox 2000 CoK α ($\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$). el perfil de difracción de rayos X (DRX) de la muestra obtenida mediante molienda de alta energía durante 5 h y tratada térmicamente a 1100 °C se representa en la figura 1. Como se puede observar, el perfil de difracción muestra la presencia de picos característicos (120) y (114) en 38° los cuales son atribuidos a la fase manganita de lantano-estroncio $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, con una estructura romboédrica y grupo espacial $R-3cH$, la cual fue identificada con el patrón ICSD 88412. Adicionalmente, no se detecta la presencia de otros picos, lo cual permite concluir que se ha logrado la síntesis completa de la manganita pura, acorde a la ecuación 1 mostrado en el desarrollo experimental.

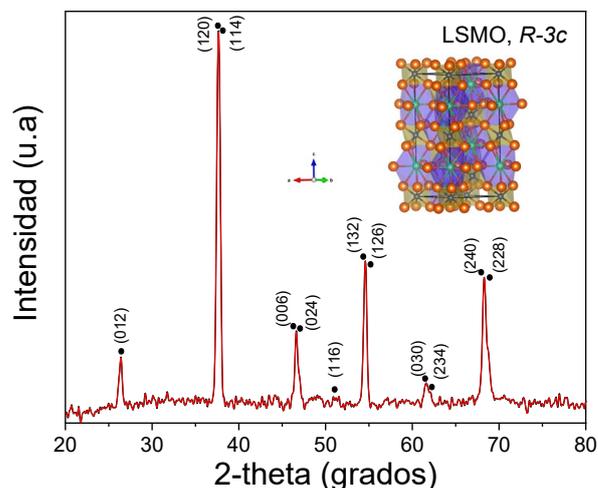


Figura 1. Perfil de difracción de rayos X de la manganita de lantano-estroncio obtenida mediante molienda de alta energía y tratamiento térmico a 1200°C por 2 h.

3.2 Magnetometría de muestra vibrante

Con el objetivo de discernir el orden magnético el material sintetizado, se procedió a llevar a cabo un análisis de magnetometría de muestra vibrante a temperatura ambiente. En la figura 2 se aprecia con claridad el ciclo de histéresis obtenido, el cual revela un orden ferromagnético caracterizado por una alta magnetización de saturación de 67.03 emu/g, este comportamiento se atribuye al mecanismo de doble intercambio donde se tiene la mayor interacción de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ dando lugar a su alta magnetización (V. A. Golenishchev-Kutuzov, 2019). Así mismo es relevante destacar que exhibe un campo coercitivo de apenas 0.014 kOe, indicativo de un material magnético suave. Esta particularidad confiere al material la capacidad de magnetizarse con facilidad en respuesta a campos magnéticos de baja intensidad. Estos hallazgos corroboran inequívocamente la respuesta magnética del material ante la influencia de un campo magnético externo, abriendo la posibilidad de lograr su recuperación magnética tras el proceso de fotocatalisis, lo cual sienta las bases para su potencial reutilización.

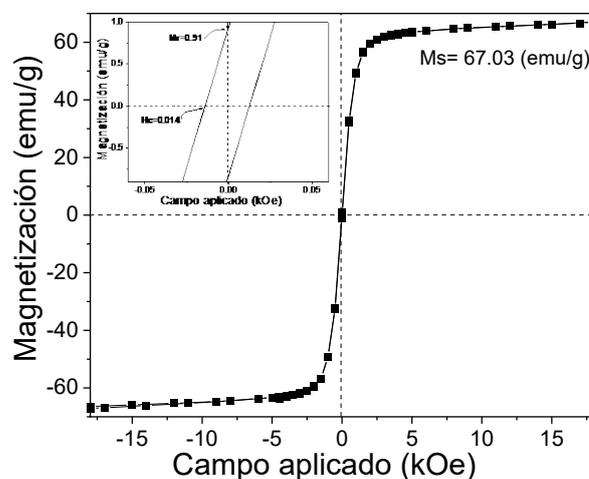


Figura 2. Ciclo de histéresis magnética de manganita de lantano-estroncio obtenida mediante Magnetometría de muestra vibrante

3.3 Degradación de CV mediante manganitas de lantano estroncio

Como evidencia de la actividad fotocatalítica en la figura 3 se presentan los espectros UV-Vis de la solución de CV, los cuales revelan una degradación progresiva del CV en el transcurso de 150 min, donde se puede observar que la intensidad del pico de absorción máximo de CV ubicado a 583 nm, experimenta una disminución constante a medida que aumenta el tiempo de irradiación, decayendo hasta el 80% después de 150 minutos. Este efecto en el cambio de intensidad en los espectros de absorbancia se atribuye a la interacción de DI, por la exposición a la fuente de radiación donde se generan pares electrón-hueco. Para el caso de los electrones estos interactúan con las moléculas de O_2 disuelto en la solución dando lugar a la formación de radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$) los cuales son altamente reductores, mientras que los huecos reaccionan con las moléculas de H_2O generando radicales hidroxilo (OH^{\cdot}) con gran capacidad oxidante (Kexin Wei, 2021), en conjunto estos radicales tienen un gran efecto en la descomposición del colorante CV. Adicionalmente, cabe destacar que no se observó ningún pico nuevo en el espectro, por lo que se descarta la transformación del CV en alguna de sus variantes, por lo que la reducción en el pico de absorbancia se atribuye completamente al efecto de la fotocatalisis.

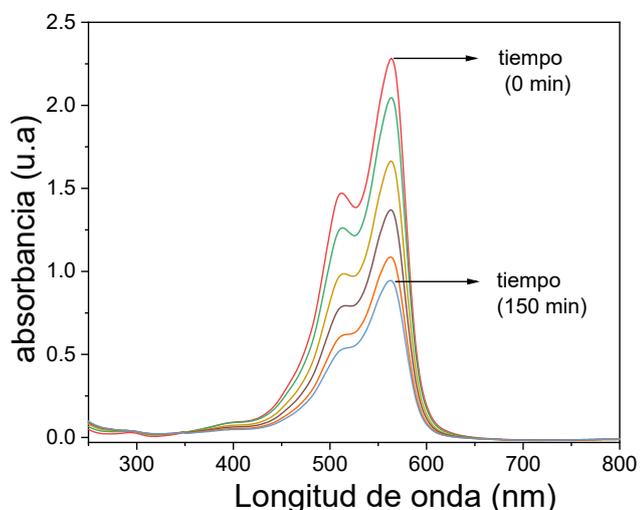


Figura 3. Espectros de absorbancia de la solución cristal violeta obtenidos mediante espectrofotometría

Los porcentajes de degradación del CV se evaluaron mediante la ecuación (2) a partir de los valores de absorbancia presentadas en la figura 3

$$D (\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

donde C_0 es la absorbancia inicial de la solución de CV y C la absorbancia en el tiempo t . Como se observa en la figura 4 un máximo de 79% en 150 min esto se ve representado como un cambio en el color de la solución de un color violeta intenso a uno claro, indicando la degradación del colorante durante el proceso de fotocatalisis.

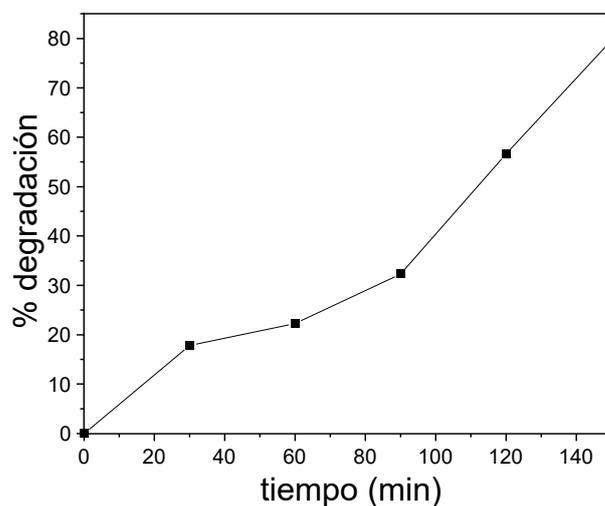


Figura 4. Porcentaje de degradación de CV en presencia de manganitas lantano estroncio

La Figura 5 presenta de manera visual el procedimiento de recuperación del compuesto manganita de lantano-estroncio de la solución. Este proceso se llevó a cabo mediante la utilización de imanes comerciales, como se puede apreciar en la Figura 5 (a) se observa una dispersión de partículas que abarca toda la cubeta. No obstante, en la Figura 5 (b), al interactuar el imán con la solución se evidencia cómo las partículas se adhieren a una de las caras de la cubeta, dando lugar a una significativa aglomeración de partículas. A medida que el tiempo transcurre la Figura 5(d) exhibe cómo, al desplazar el imán hacia la zona superior, las partículas del material persisten unidas a la pared, esto es crucial ya que las partículas no se dispersan en la solución, lo que demuestra que las manganitas pueden ser recuperadas con éxito. Esta observación nos permite concluir que las manganitas de lantano estroncio pueden ser recolectadas y reutilizadas, aportando un importante valor a la viabilidad como fotocatalizador.

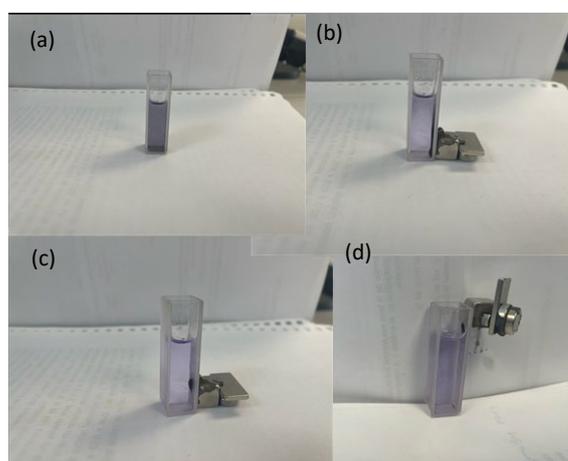


Figura 5. Recuperación del material mediante un imán comercial (a) Partículas en suspensión (b) Interacción imán con partículas en suspensión (c) Aglomeración de partículas en imán (d) Extracción de partículas de la solución.

4. Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente manganitas de lantano-estroncio de fórmula manganita de lantano-estroncio $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ mediante molienda de alta energía asistida con tratamientos térmico a 1100 °C. Los resultados de DRX confirmaron la obtención de la manganita pura con estructura romboédrica, sin la presencia de fases secundarias. Mediante magnetometría de muestra vibrante se comprobó el orden ferromagnético de la muestra, con una magnetización de saturación de 67 emu/g y un campo coercitivo de 0.014 kOe lo que indica que el material se puede recuperar fácilmente mediante la aplicación de campo magnético externo. Adicionalmente, las pruebas de degradación del colorante cristal violeta respaldan la obtención de una eficiencia en remoción alrededor del 80% en un lapso de 150 minutos, lo que respalda la idoneidad como un fotocatalizador prometedor.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCYT) bajo el proyecto CF-2023-I-769.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Arabi M. H. (2019). Hydrothermal synthesis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and its application in visible light photocatalytic activity. *Journal of Materials Science*, 1-8.
- Abdel-Latif, I. A., Ismail, A. A., Faisal, M., Ali, M. A., & Al-Salmi, E. A. (2017). Impact of the annealing temperature on perovskite strontium doped neodymium manganites nanocomposites and their photocatalytic performances. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 1-9.
- Arabi A, F. M. (2018). Synthesis and characterization of calcium-doped lanthanum manganite nanowires as a photocatalyst for degradation of methylene blue solution under visible light irradiation. *Bulletin of Materials Science*, 41-77.
- Betancourt-Cantera, L. (2020). Enhanced photocatalytic activity of BiFeO_3 for water remediation via the addition of Ni^{2+} . *Materials Research Bulletin*, 111012. doi:10.1016/j.materresbull.2020.111012
- Esmaeili S., M. E. (2020). Photo-catalytic activities of $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 164812-1 164812-9.
- Golenishchev-Kutuzov V. A., A. V.-K. (2019). Phase States and Structural, Jahn-Teller, and Magnetic Transitions in Weakly Doped Lanthanum-Strontium Manganites. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 657-660.
- Garba, Z. Z. (2019). A review on the preparation characterization and potential application of perovskites as adsorbents for wastewater treatment. *Chemosphere*, 1-90.
- Gholamrezaei, S., Ghiyasiyan-Arani, M., Salavati-Niasari, M., & Moayedi, H. (2019). Multidisciplinary methods (co-precipitation, ultrasonic, microwave, reflux and hydrothermal) for synthesis and characterization of CaMn_2O_6 nanostructures and its photocatalytic watersplitting performance. *International journal of hydrogen energy*, 26373-26386.
- Kexin Wei, Y. F. (2021). Strategies for improving perovskite photocatalysts reactivity for organic pollutants degradation: A review on recent progress. *Chemical Engineering Journal*, 128783-1 128783-23.
- Kong, J. (2018). Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives. *Catalysis Today*, 1-62. doi:10.1016/j.cattod.2018.06.045
- Mahnaz Ghiasi, A. M. (2014). Solar photocatalytic degradation of methyl orange over $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano-perovskite. *Separation and Purification Technology*, 12-19.
- Martinez. R. J, C. A. (2023). Competitive adsorption of anionic and cationic molecules on three activated carbons derived from agroindustrial waste. *Biomass and Bioenergy*, 10660 1-10.
- Priyatharshni, S. (2020). Morphologically tuned LaMnO_3 as an efficient nanocatalyst for the removal of organic dye from aqueous solution under sunlight. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 104146.
- Rosales-González O, Sánchez -De.Jesús F, -G.-E.-M. (2020). Synthesis of magnetically removable photocatalyst based on bismuth doped YFeO_3 . *Materials Science & Engineering B*, 114773.
- Singh. B, S. P. (2022). Wastewater treatment using Fe-doped perovskite manganites by photocatalytic degradation of methyl orange, crystal violet and indigo carmine dyes in tungsten bulb/sunlight. *Journal of Rare Earths*, 1-35.
- Taboada-Moreno C.A Sánchez-De-Jesús F, Pedro-García F, Cortés-Escobedo C, Betancourt-Cantera J.A, Ramírez-Cardona M, Bolarín-Miró A.M.. (2020). Large magnetocaloric effect near to room temperature in Sr doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 165887.
- Thi Ha Tran, T. H. (2020). Sr doped LaMnO_3 nanoparticles prepared by microwave combustion. *Results in Physics*, 103417-1, 103417-6.
- Zhou, J. B.-S. (2007). Orbital ordering in orthorhombic perovskites. *Journal of Materials Chemistry*, 2394-2405.