

EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL pH EN LA OBTENCIÓN DE $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ POR EL MÉTODO POLIOL

E. L. Delgadillo-Arce^{1,*}, L. E. Hernández-Cruz¹, M. A Flores-González², M. Villanueva-Ibáñez², F. Legorreta-García¹, A. M. Bolarín-Miró¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
lesperanza.hernandez@gmail.com

²Laboratorio de Nanotecnología, Sistemas Biológicos y Aplicaciones Industriales, Universidad Politécnica de Pachuca, Carr. Pachuca-Cd. Sahagún, Km.20, Ex-Hacienda de Santa Bárbara, 43830, Zempoala, Hidalgo. flores@upp.edu.mx

* Autor de correspondencia: elda2090@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se hizo una evaluación de la influencia del pH (3, 5, 7 y 12) en la síntesis de manganita de calcio dopada con terbio ($Tb_xCa_{1-x}MnO_3$, donde $x = 0.4$) empleando el método polioliol y como precursores nitratos ($Tb(NO_3)_3$, $Ca(NO_3)_2$ y $Mn(NO_3)_2$) para su obtención. Mediante espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), se comprobó la presencia de los enlaces metal-oxígeno y para conocer la estructura y morfología del material obtenido se utilizó difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB), respectivamente, encontrando partículas de morfología homogénea y estructura tipo perovskita ortorrómbica, con fases secundarias. El tamaño de partícula fue estudiado mediante un analizador de tamaño de partícula (ATP). Los resultados obtenidos mostraron que las mejores condiciones de trabajo fueron conseguidas cuando la síntesis se realizó a pH básico.

Palabras Clave: $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$, polioliol, manganita, perovskita.

1. INTRODUCCIÓN

Las manganitas son óxidos de manganeso con fórmula general $R_{1-x}A_xMnO_3$ donde R, es un elemento de tierra rara trivalente (La, Eu, Gd, Ho, Tb, etc.), A, un elemento alcalinotérreo divalente (Ca, Sr, Ba, etc.) [1,2] y x es la proporción de los iones R y A ($0 \leq x \leq 1$). Con estructura cristalina del tipo perovskita ABO_3 , dando como resultado una variada posibilidad de aplicaciones tales como: materiales para cabezas de grabación magnética, imanes permanentes, sensores, pigmentos y catálisis [3].

Este tipo de material comúnmente es sintetizado por métodos como: sol-gel [4], mecano-síntesis [5], reacción en estado sólido [6], hidrotermal [7], por mencionar algunos, sin embargo, existen otros métodos como el método polioliol, el cual fue introducido por vez primera por Siemons et al. [8] para la preparación de óxidos de tipo perovskita de diferente composición. En dicho método se lleva a cabo la reducción de sales inorgánicas (nitruros, cloruros, sulfuros, cloratos) en un polioliol (etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, etc.) el cual es llevado a ebullición, dando como resultado una precipitación de óxidos. Por otra parte, el polioliol actúa como disolvente con un efecto quelante que evita la aglomeración entre partículas durante la preparación [9].

Este método resulta interesante por la simplicidad del mismo y por poseer las siguientes ventajas, como la posibilidad de controlar la cinética de las condiciones experimentales y la facilidad de poder trabajarlo a escalas mayores [10]. Además de lo antes mencionado, también resulta interesante explorar esta vía de síntesis ya que no existe información sobre la obtención de $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ por este método.

Durante la síntesis, existe un punto esencial para que se realice de forma satisfactoria, este es el pH de la solución. Palchik et al. [11] reportan que el pH para la preparación de óxidos deberá ser básico, por otro lado Müller et. al [12] mencionan que la precipitación puede ocurrir en un medio ácido, por lo que en el presente trabajo se realizó, el estudio del pH a nivel ácido, neutro y básico para conocer cuál es el adecuado para realizar la síntesis de $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ ($x=0.4$) y cómo es que afecta este en la morfología, y composición.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La síntesis de manganita de calcio dopada con terbio ($Tb_xCa_{1-x}MnO_3$, donde $x= 0.4$), se llevó a cabo por el método poliol, utilizando cantidades estequiométricas de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Aldrich 99%), $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (Aldrich 98%) y $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Aldrich 99.9%), los cuales fueron adicionados a 25 mL de dietilenglicol (DEG). La mezcla fue calentada a $60^\circ C$ durante una hora, para permitir la disolución total de las sales; obteniendo una solución homogénea y transparente. Posteriormente se aumentó la temperatura a $120^\circ C$ y se mantuvo a esta temperatura durante una hora; en esta etapa, para el caso de $pH= 7$ y 12 se adicionó cierto volumen de NaOH y para el caso de $pH=3$, se adicionó HCl. Después se incrementó la temperatura a $180^\circ C$ y se dejó por dos horas. Lo antes mencionado se realizó bajo agitación vigorosa y reflujo.

El material sólido fue separado de la solución vía centrifugación, los sedimentos fueron redispersados en etanol. Este procedimiento de lavado fue repetido varias veces para disminuir la presencia de DEG. Los polvos se dejan secar a $100^\circ C$ durante dos horas. Finalmente, el polvo fue tratado térmicamente a $800^\circ C$, con el propósito de eliminar los residuos orgánicos remanentes.

La síntesis se llevó a cabo en un baño de silicón, donde el matraz balón se conectó a un sistema de refrigeración, manteniendo el reflujo y agitación constante, ver figura 1.

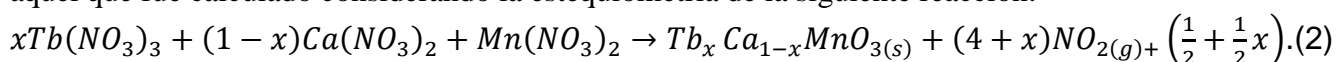


Figura 1. Dispositivo experimental de síntesis por el método poliol.

El rendimiento porcentual de cada síntesis fue calculado con la ecuación 1:

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

Dónde: el rendimiento real, es el peso de los polvos obtenidos en la síntesis y el rendimiento teórico es aquel que fue calculado considerando la estequiometria de la siguiente reacción:



Los dispositivos utilizados para realizar la síntesis fueron; una parrilla de agitación y calentamiento marca Thermo Scientific, la centrifugación se llevó a cabo con una centrifugadora Eppendorf, modelo 5804, mientras que el tratamiento térmico se realizó en una mufla marca Thermolyne modelo Furnace 1200.

La caracterización de los productos fue llevada a cabo mediante un difractómetro de rayos X marca INEL, modelo Equinox 2000 con radiación $\text{CoK}\alpha_1$ ($\lambda=1.78901 \text{ \AA}$) para conocer las fases cristalinas presentes. La morfología de los polvos fue examinada utilizando un microscopio de barrido marca JEOL modelo JSM-10L. El equipo utilizado para observar la presencia del enlace metal-oxígeno fue mediante un espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer, modelo Frontier, utilizando pastillas de KBr. El tamaño de partícula fue determinado con un equipo marca Beckman & Coulter, modelo LS.13320.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la síntesis llevada a cabo a $\text{pH} = 3$, no fue posible la formación de $\text{Tb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x=0.4$) debido a que no se observó ningún cambio de color durante toda la síntesis, lo cual sería un indicativo de la formación de la manganita deseada; por otro lado, en las síntesis elaboradas a pH de 5, 7 y 12 se observó un cambio de color conforme se aumentó la temperatura pasando de ser transparente a los 60°C , donde se lleva a cabo la completa disolución de la sales, a tornarse de color café claro a los 120°C lo cual se atribuye y es característico de la formación de núcleos, hasta obtener un color café oscuro como producto final a la temperatura de 180° , cuyo color es adjudicado a la etapa de crecimiento y formación del compuesto. Por otro lado, se pesó el material obtenido con la finalidad de evaluar el rendimiento en cada síntesis, Ver Tabla 1.

Tabla 1. Comparación del rendimiento de la síntesis a diferentes valores de pH .

pH	Rendimiento (%)
5	61.2
7	78.5
12	92.08

De acuerdo a la tabla anterior se observa que a un pH básico se encuentra el rendimiento más elevado, esto se debe a la adición de NaOH , ya que aumenta la cantidad de agentes hidrolizantes, lo cual ayuda a la formación de un mayor número de núcleos para llevar a cabo la precipitación, por lo contrario, en la síntesis realizada a pH 5, no se adicionó ninguna cantidad de NaOH , por lo tanto, solo se formó la mínima cantidad de núcleos y se obtuvo el rendimiento más bajo.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos por DRX (ver figura 2), donde se observa que los polvos obtenidos a pH 5 con tratamiento térmico de 800° se encuentran en estado semi-amorfo, debido a que el difractograma obtenido no se encuentra bien definido, esto se puede atribuir al tamaño de las partículas, sin en cambio, se observa el pico característico de una manganita, mientras que los polvos adquiridos a pH 7 y 12 son cristalinos. Donde se aprecia la existencia de la fase ortorrómbica de la manganita $\text{Tb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x=0.4$) (PDF 00-050-1733) es a pH 7 donde se encuentran dos fases secundarias correspondientes a Mn_3O_4 y TbO_2 , mientras que a pH 12 se observa una fase secundaria correspondiente a TbO_2 .

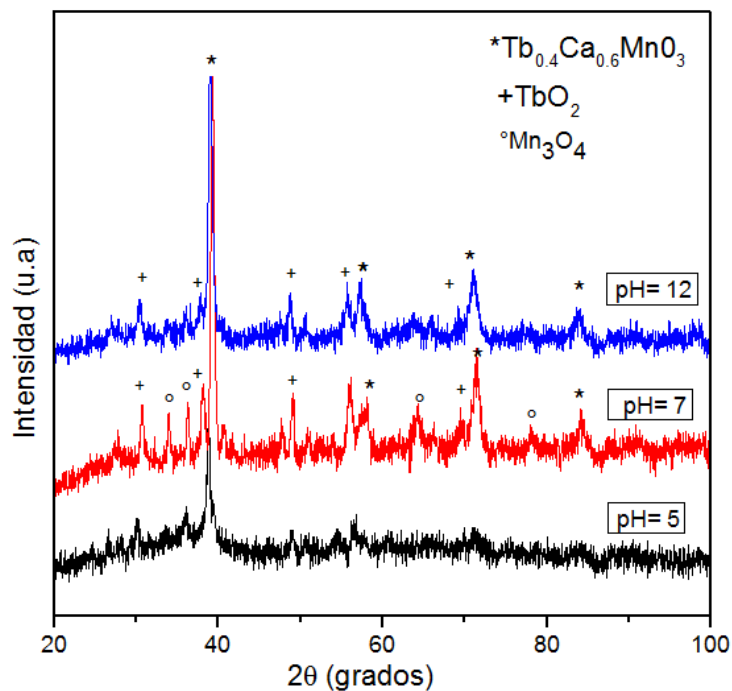


Figura 2. Difractogramas del material obtenido a pH 5, 7 y 12; calcinado a 800°C.

Con la finalidad de conocer la influencia del pH en un medio ácido y uno básico se hicieron estudios de FTIR para apreciar la presencia de enlace oxígeno-metal y MEB para observar la morfología de las partículas, por lo tanto, estos estudios solo se realizaron a pH 5 y 12. La figura 3 muestra los espectros obtenidos mediante FTIR donde se aprecia una banda ancha ($3600-2500\text{cm}^{-1}$) que se encuentra centrada aproximadamente en 3410 cm^{-1} y 3440 cm^{-1} la cual pertenece al modo de estiramiento de grupos $-O-H$ los cuales son atribuidos a el agua atraída por el KBr, o por la presencia de DEG [13]. Las dos bandas presentes alrededor de $2930\text{ cm}^{-1} - 2800\text{ cm}^{-1}$ corresponden al estiramiento de C-H así como las bandas a 1071 cm^{-1} pertenecientes al tijeo de C-H, estas bandas son atribuidas al DEG. A 1517 cm^{-1} y 1393 cm^{-1} corresponden a la tensión simétrica y asimétrica de NO_2 , perteneciente a los precursores, la cual desaparece en el material sintetizado a pH 12, debido a que estos reaccionaron satisfactoriamente. La banda alrededor de 595 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento de Mn-O, la cual se observa tanto en la muestra de pH 5 y pH 12. Se puede apreciar la banda alrededor de 400 cm^{-1} en la muestra a pH 12 que se debe al modo vibracional de flexión del enlace O-Mn-O [14], la cual es característica de las manganitas, y la cual está ausente en la muestra de pH 5. Por lo tanto, se corroboran los resultados obtenidos por DRX.

La banda a 2336 cm^{-1} corresponde al CO_2 del aire, debido a que el equipo no se encuentra bajo una atmósfera controlada, por lo que esta señal es depreciable para la caracterización.

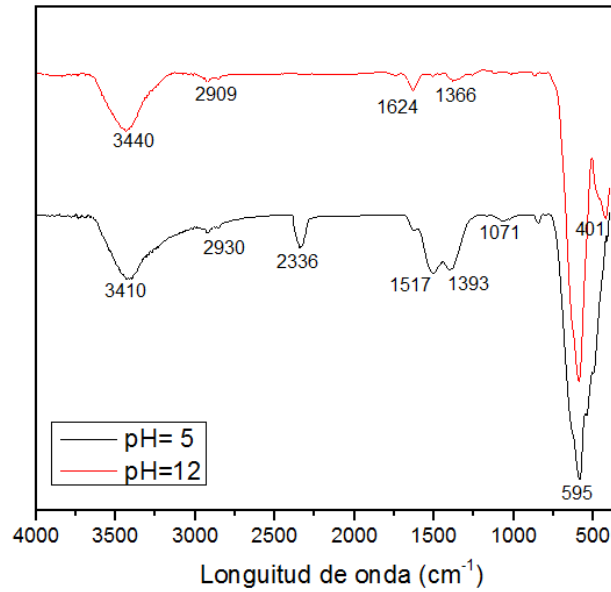


Figura 3. Espectros de FTIR del material sintetizado por el método poliol a pH de 5 y 12.

La figura 4a fue tomada a 10000 x donde se aprecia la formación de partículas aglomeradas, con morfología semiesférica homogénea. En la figura 4b a 10000 X se observan partículas aglomeradas con morfología y distribución de tamaño irregular. En ambos casos se aprecia la formación de cuellos de sinterización.

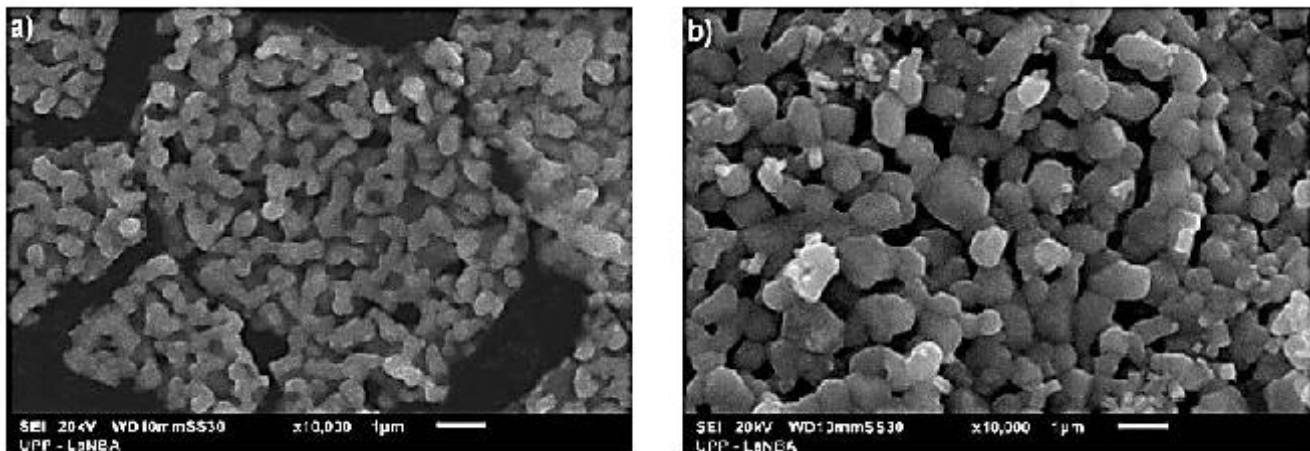


Figura 4. Micrografía (10000 X) de los polvos obtenidos mediante el método poliol a) síntesis realizada a) pH=5 y b) pH=12.

En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos por análisis de tamaño de partícula donde se aprecia que a pH 5 (figura 5a) se tiene una distribución de tamaño estrecho donde están presentes aglomerados de partículas con tamaños de 1.6 μm hasta 100 μm los cuales tienen un tamaño predominante de 10.29 μm ; esto es atribuido a que durante el experimento se llevó a cabo una nucleación espontánea y homogénea debido a que no se adiciona ningún agente externo a la síntesis, en cambio, los resultados para la síntesis a pH 12 (figura 5b) se obtuvo una distribución de tamaño muy variada que va de 2.6-234 μm con tamaño predominante de 166.8 μm . Esta distribución y variación de tamaño es atribuida a

la adición de NaOH debido a que se genera una nucleación heterogénea, donde la formación de núcleos depende de la adición de NaOH.

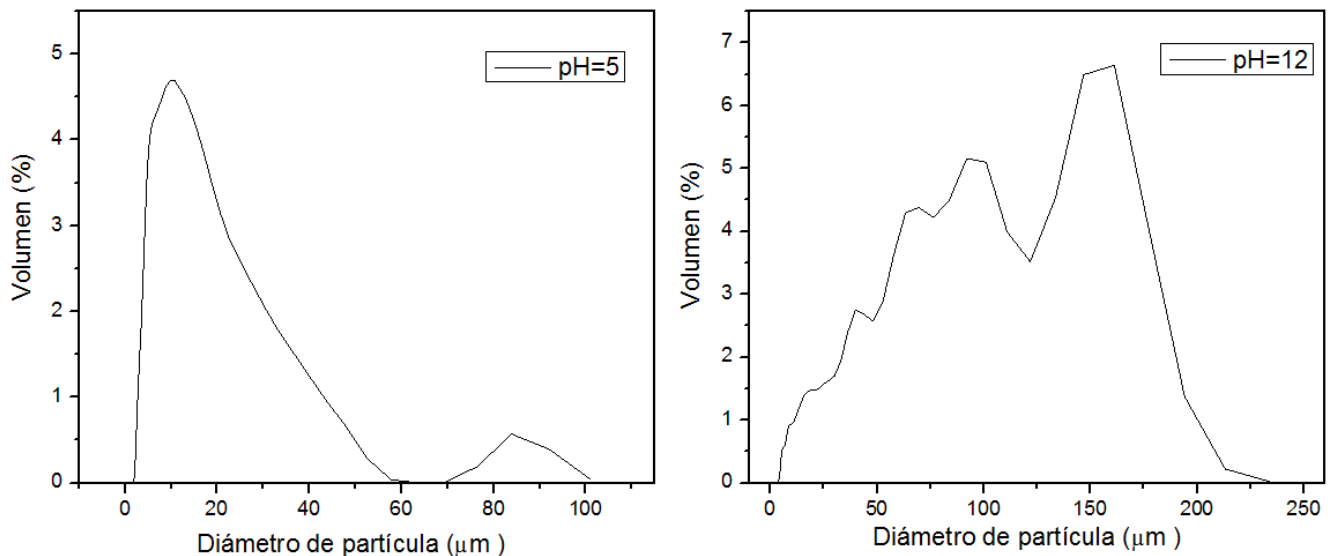


Figura 5. Análisis de tamaño de partícula del material sintetizado por el método poliol a) pH-5 y b) pH-12.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron polvos de manganita de terbio mediante el método poliol, observando que el pH es un factor importante durante la síntesis, ya que este contribuye en la formación o no, de la manganita debido a que al adicionar iones OH^- estos pueden reaccionar con el ion metal y formar una especie intermedia, la cual puede ser transformada en un óxido por el proceso de calentamiento. Estudios realizados demostraron que de los valores de pH trabajados (3, 5, 7 y 12) el pH adecuado para realizar la síntesis es 12, alcanzando un rendimiento de reacción del 90%, aproximadamente. A este valor de pH y mediante DRX se pudo apreciar la presencia de la estructura perovskita ortorrómbica perteneciente a $\text{Tb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x=0.4$) PDF (00-050-1733), donde se obtuvo además una fase secundaria, este resultado se comprobó con FTIR observando las bandas características de una manganita a 595 cm^{-1} y 400 cm^{-1} las cuales pertenecen a los enlaces Mn-O y O-Mn-O. La síntesis realizada a pH 3 se descartó debido a que no se obtuvo el polvo deseado, así como la realizada a pH 5 ya que mediante FTIR se observó la presencia de enlaces NO_2 los cuales pertenecen a los precursores y a la ausencia de los enlaces O-Mn-O, lo cual indica que no se forma la estructura perovskita. Al mismo tiempo la síntesis a pH 7 es descartada por la presencia de dos fases secundarias.

Sin embargo, mediante MEB se apreció que la adición de NaOH afecta la morfología de las partículas y el tamaño de estas. A pH 12 (con adición de NaOH) se observan partículas con morfología y tamaño irregular mientras que a pH 5 (sin adición de NaOH) se obtuvieron partículas semiesféricas homogéneas. En ambos casos se observó la formación de cuellos de sinterización debido al tratamiento térmico. Mediante el análisis de tamaño de partícula se comprobó que a pH 5 se obtiene una distribución de tamaño estrecha con tamaño predominante de $10.29\text{ }\mu\text{m}$, mientras que a pH 12 se tiene una distribución de tamaño variada con un tamaño predominante de $166.8\text{ }\mu\text{m}$. Para obtener la fase pura es necesario estudiar la influencia de otras variables, tales como, la temperatura del tratamiento térmico, el tiempo de sinterización, entre otras.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Laboratorio de Nanotecnología, Sistemas Biológicos y Aplicaciones Industriales, de la Universidad Politécnica de Pachuca por la caracterización morfológica del material.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A.M. Gosnet-Haghiry and J.P. Renard: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, vol. 36, pp. R127-50.
- [2] M.A. Flores González, C. Louis, R. Bazzi, G. Ledoux, K. Lebbou, S. Roux, P. Perriat and O. Tillement: *Appl. Phys. A*, 2005, vol. 81, pp. 1385–91
- [3] L. Dhal, Chattarpal, R. Nirmala, P.N. Santhosh, T. GeethaKumary and A.K. Nigam: *J. Phys B, Condens. Matter*, 2014, vol. 448, pp. 300-3.
- [4] V. Markovich, A. Wisniewski and H. Szymczak: Elsevier B.V., 2014, vol. 22, pp. 1-201.
- [5] D. Markovic, V. Kusigerski, M. Tadic, J. Blanusa, M.V. Antisari and V. Spasojevic: *Scr. Mater.*, 2008, vol. 59, pp. 35-8.
- [6] S. M. Zhou, S.Y. Zhao, L.F. He, Y.Q. Guo and L. Shi: *J. Mater. Chem. Phys.*, 2010, vol. 120, pp. 75-8.
- [7] K.V. Nagesha, Rajanish M and D. Shivappa: *Int. J. Eng. Res. Appl.*, 2013, vol. 3, pp. 921-24.
- [8] M. Siemons, Th. Weirich, J. Mayer and U. Simon: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, vol. 630, pp. 2083-89.
- [9] W. Cai and J. Wan: *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, vol. 305, pp. 366 -70.
- [10] F.N. Tenorio González, A.M. Bolarín Miró, F. Sánchez De Jesús, C.A. Cortés Escobedo and S. Ammar: *J. Magn. Magn. Mater*, 2016, vol.407, pp. 188-94.
- [11] O. Palchik, J. Zhu and A. Gedanken: *J. Mater. Chem.*, 2000, vol. 10, pp. 1251–54.
- [12] A. Müller, O. Heim, M. Panneerselvam and M. Willert-Porada: *Mater. Res. Bull.*, 2005, vol. 46, pp. 2153-69.
- [13] X. Meng, S. Hao, J. Li, Q. Fu and D. Fu: *Adv. Powder Technol.*; 2012, vol. 224, pp.96-100.
- [14] P. T. Phong, S.J. Jang, B.T. Huy, Y.I. Lee and I.J. Lee: *J. Mater. Sci: Mater. Electron*, 2013, vol.24, pp. 2292-2301.