

OBTENCIÓN DE MANGANITAS DE CALCIO Y TERBIO MEDIANTE EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN

Arisbeth Flores Rojas², Leticia E. Hernández Cruz¹, Felipe Legorreta García¹, Ana Ma. Bolarín M.¹, Félix Sánchez De Jesús, Alberto Arenas F.¹, Mónica A. Camacho G².

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca - Tulancingo Km. 4.5. Mineral de la Reforma, Hgo., México. C.P. 42184, correo e: Arisbeth.F.R@hotmail.com.

²Universidad Tecnológica de Tecamac, División A2 Procesos Industriales, Carretera México Pachuca Km 37.5, predio Sierra Hermosa, Tecamac, Estado de México, Código Postal 55740.

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de la manganita de calcio y terbio ($Tb_xCa_{1-x}MnO_3$) la cual fue obtenida mediante el método de síntesis de combustión. Las manganitas fueron obtenidas partiendo de sales precursoras de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [0.65 M], $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ [1 M] y $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ [0.35 M], usando como combustible Urea ($CO(NH_2)_2$) y como medio dispersante 50 mL de agua desionizada. El proceso de reacción se llevó a cabo en mufla a $605^\circ C$, el producto resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente, los polvos obtenidos, se pulverizaron con mortero manual, que se sometieron a calcinación a $600^\circ C$, después se les realizó tratamiento térmico a $1000^\circ C$. Posteriormente, se determinó su estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX), su distribución y tamaño de partícula por análisis de tamaño de partícula (ATP), respectivamente. Los resultados se compararon con los obtenidos previamente al sintetizar esta misma manganita, pero por el método de coprecipitación encontrando visibles diferencias. Los resultados de Difracción de Rayos X mostraron que por ambos métodos se obtuvo $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ y algunas otras fases secundarias en forma de óxidos, lo cual sugiere cambiar las variables de síntesis hasta obtener la fase pura. Mediante ATP fue posible observar que se obtuvieron tamaños de partícula con una media de $79.08 \mu m$ por el método de combustión, y de $84.13 \mu m$ por el de coprecipitación, respectivamente.

Palabras Clave: Manganitas, Nitratos, Terbio, Combustión, Síntesis.

ABSTRACT

In this work the synthesis and characterization of the calcium and terbium manganite ($Tb_xCa_{1-x}MnO_3$) is presented which was obtained for combustion method of synthesis. The manganites were obtained from precursors salts of $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [0.65 M], $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ [1 M] and $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ [0.35 M], using as fuel, Urea ($CO(NH_2)_2$) and dispersing medium with 50 mL of deionized water. The process of reaction was made in a muffle at $605^\circ C$, the resultant product was cooled, the powders were pulverized with manual mortar, which were underwent calcination of $600^\circ C$, after put through a heat treatment at $1000^\circ C$. Later, its crystalline structure was determinate by

X-Ray Diffraction (XRD), its distribution and particle size was determinate by particle size analysis (PSA), respectively. The results were compared with those previously obtained by synthesizing the same manganite but by coprecipitation method finding visible differences. The results of X-ray diffraction showed that in both methods $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ and some other secondary phases in the form of oxides were obtained, suggesting change variables of synthesis in order to obtain the pure phase. By ATP it was observed that particle sizes were obtained with an average of 79.08 microns by the combustion method, and 84.13 microns by coprecipitation, respectively.

Keywords: *Manganites, Nitrates, Terbium, Combustion, Synthesis.*

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día el generar nuevos materiales avanzados con métodos de síntesis menos costosos y que tengan la posibilidad de encontrarse en línea de producción, son de los principales retos de la ciencia y tecnología, así como también el máximo aprovechamiento de estos materiales en diferentes aplicaciones. Un caso muy particular es el de las cerámicas avanzadas que juegan un papel muy importante como opción sustitutiva de otros materiales en aplicaciones tradicionales y como nuevos materiales para tecnologías relacionadas con el magnetismo, la óptica y la energía renovable. En los últimos tiempos se han llevado a cabo estudios sobre la mejora de propiedades de materiales cerámicos avanzados, entre los principales inconvenientes se encuentra su elevado coste de producción debido a sus procesos de síntesis, ya que se trata de materiales que requieren diferentes etapas: conformado, densificación y acabado [1]. Dentro de los nuevos materiales se encuentran los cerámicos avanzados de óxidos mixtos, los cuales presentan numerosas aplicaciones tecnológicas debido a su facilidad de sustitución y/o dopaje de sus elementos constitutivos. Una familia importante de estos óxidos son las manganitas, las cuales están constituidas por manganeso como elemento principal. Su composición química se ordena de la siguiente forma: $A_{(1-x)}A'_{(x)}MnO_3$, donde las posiciones de A: pueden ser ocupadas por alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras y en la posición de A': están ocupadas generalmente por un metal de transición. Estos iones se ubican en un arreglo cúbico cuya estructura se conoce como perovskita [2]. Las perovskitas ABO_3 constituyen una de las estructuras más básicas e importantes en el área de la ciencia del estado sólido. Esto no sólo se debe a su relativa simplicidad, sino también al hecho de que la estructura permite una amplia variedad de sustituciones químicas en los lugares A, B y O, en función de los radios iónicos y que satisface los criterios de neutralidad de carga proporcionando versatilidad en una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, donde se busca cada vez más desarrollar nuevos materiales con una temperatura crítica más alta con la finalidad de operar en un intervalo de temperatura más amplio, por encima de la temperatura ambiente. Cuando un cierto dopante bivalente es introducido en el sitio de A, modifica los huecos del sistema, provocando cambios directamente en las propiedades magnéticas, eléctricas, estructurales y de transporte del material [3]. Los compuestos del tipo manganita han despertado el interés de los investigadores, debido principalmente al fenómeno de la magnetoresistencia colosal (MRC) que es una característica de las manganitas del tipo perovskita presentando un cambio al disminuir o aumentar la resistencia en presencia de un campo magnético externo. La magnetoresistencia es una propiedad muy importante en el desarrollo de dispositivos utilizados como sensores, memorias magnéticas, etc. y se ha encontrado que depende fuertemente de: el elemento dopante, la cantidad (concentración de x), deficiencia de oxígeno, estructura cristalina del material, la temperatura y del método de síntesis. Existen diversas metodologías para la

síntesis de cerámicos avanzados, como lo son: método sol-gel, mecano-síntesis, método hidrotermal, método de precipitación y co-precipitación. Sin embargo, hay una creciente demanda por rutas alternas de síntesis para este tipo de materiales con propiedades superiores comparadas con los materiales cerámicos tradicionales. Esta demanda de rutas alternas surge debido a problemas intrínsecos relacionados con: inhomogeneidad de los productos obtenidos por métodos cerámicos, la incorporación de impurezas químicas durante las operaciones de calentado y molienda repetidas y las partículas obtenidas por rutas convencionales no son adecuadas para recubrimientos. Por otro lado, se está trabajando para intentar reducir los costes sin menguar las propiedades del material y en ese sentido, una de las opciones en desarrollo es la técnica de síntesis por combustión en solución, debido a que este método es simple, rápido, energéticamente económico y proporciona productos de alta pureza [4]. De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se sintetizó a la manganita de calcio y terbio ($Tb_xCa_{1-x}MnO_3$) mediante el método de síntesis de combustión propuesto por Patil y colaboradores [5] y los resultados obtenidos se compararon con los de coprecipitación química.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis por combustión

Los cálculos necesarios para conocer la cantidad de nitratos y combustible a fin de obtener 1 gramo de muestra sólida de manganitas de calcio dopadas con terbio, se obtuvieron de la relación entre los nitratos y la solución sólida de la ecuación 1:



Donde:

x: número de moles

M: Metal precursor

Para obtener la relación entre la cantidad de nitratos y la solución sólida se realizó la división entre el producto de la masa de la solución sólida por el número de moles y el peso molecular, todo esto dividido entre el peso molecular de la solución sólida (ecuación 2).

$$\text{Gramos de sal precursora} = \frac{\text{Mas}_{\text{SS}}(\text{No. Moles} * \text{P.M}_{\text{Sal precursora}})}{\text{P.M}_{\text{SS}}} \quad (2)$$

Donde:

Mas_{SS}: Masa de la solución sólida (Manganita), en gramos.

P.M_{SS}: Peso molecular de la solución sólida (gramos* mol^{-1}).

No. Moles: Número de moles de la sal precursora (equivalentes molares).

P.M_{Sal precursora}: Peso molecular de la sal precursora (gramos* mol^{-1}).

Para conocer la cantidad de combustible a adicionar se hizo uso de la ecuación 3.

$$\text{Gramos de combustible} = \frac{\text{Mas}_{\text{SS}} \left[\text{P.M}_{\text{Combustible}} * \left(\sum \frac{V_{Ri}}{V_O} * \text{No. Moles}_i \right) \right]}{\text{P.M}_{\text{SS}}} \quad (3)$$

Donde:

Masa_{SS}: Masa de la solución sólida (Manganita) en gramos.

P.M_{SS}: Peso molecular de la solución sólida (gramos* mol^{-1}).

P.M_{Combustible}: Peso molecular del combustible (gramos* mol^{-1}).

V_{Ri}: Valencia total reductora del combustible (adimensional).

V_O: Valencia total oxidante de los nitratos (adimensional).

No. Moles_i: Número de moles para los nitratos (equivalentes molares).

Una vez conocidos la cantidad de nitratos y combustible necesarios, se pesaron y disolvieron por separado, el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.65M] y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1M] en 20 mL de agua desionizada, el $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [7M] en 10 mL de agua desionizada y el $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [0.35M] en 20 mL de agua desionizada, una vez homogéneas las tres soluciones, se mezclaron para obtener una sola solución de 50 mL. La mezcla preparada se introdujo en una mufla marca TERLAB, para llevar a cabo la síntesis, la cual se llevó a cabo a una temperatura de 605°C. El producto obtenido se sometió a calcinación a 600°C para eliminar cualquier tipo de residuos orgánicos y por último se le realizó tratamiento térmico a 1000°C durante 2 horas. El experimento se basó en un trabajo realizado anteriormente por Legorreta F. et al en el 2007 [6] en el que describe una relación entre la proporción adecuada del agente reductor y las sales, eligiendo para este caso, como proporción ideal 7 veces urea.

2.2 Síntesis por Co-precipitación

Los cálculos necesarios para conocer la cantidad de nitratos e hidróxido a fin de obtener 2 gramos de muestra sólida de manganitas de calcio dopadas con terbio, se deducen de la relación entre los nitratos y la solución sólida de la ecuación 4:



Para conocer los gramos de NaOH 1Molar que son necesarios para preparar una solución con agua desionizada, se utilizó la ecuación 5, que es el producto existente de la molaridad del hidróxido, por el peso molecular del hidróxido, por la cantidad de solución deseada en litros.

$$\text{Gramos de hidróxido} = M \cdot \text{PM} \cdot S \quad (5)$$

Donde:

M= Molaridad (moles de Solute *litros de solución⁻¹)

PM= Peso Molecular del Hidróxido (gramos* mol^{-1})

S=Cantidad de Solución (en litros)

Una vez efectuado el cálculo estequiométrico de los reactivos, se prepararon 100 mL de una solución de NaOH [1M], después se disolvieron por separado el $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ [0.35M] y $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [0.65M] en 20 mL de alcohol etílico, por otro lado el $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ [1M] se disolvieron en 60 mL de alcohol etílico. Todos los precursores se disolvieron en una sola solución manteniéndolos en agitación durante 15 minutos a $60^\circ C$ hasta su completa homogenización. Posteriormente se agregó poco a poco NaOH hasta obtener el pH de trabajo (pH =10), una vez alcanzado el pH, la solución se mantuvo en agitación por 30 minutos más a $60^\circ C$. La solución obtenida se sometió a dispersión por un baño de ultrasonido en un equipo de marca AUTOSCIENCE modelo AS1060B, por 60 minutos, después se filtró utilizando papel whatman con una porosidad de $25 \mu m$. El producto obtenido se secó a $100^\circ C$ por 4 horas y finalmente se le dio tratamiento térmico en una mufla a $1000^\circ C$ por 5 horas. Los polvos obtenidos en ambas síntesis se caracterizaron mediante difracción de rayos X, con un difractómetro Inel EQUINOX 2000, con radiación Co-K α -1 ($=1.7890100 \text{ \AA}$), en un rango de 2θ comprendido entre 20 y 90° para conocer la estructura cristalina de los polvos y además se utilizó un analizador de tamaño Beckman Coulter LS 13320 para determinar el tamaño de partícula.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X de los productos obtenidos por ambos métodos de síntesis (combustión y coprecipitación) se muestran en la figura 1, donde se aprecian dos difractogramas de las muestras obtenidas, de los cuales el inciso a) corresponde al conseguido por el método de combustión y etiquetado como S.C y el otro, b), que corresponde al adquirido por el método de coprecipitación (S.C-P). En ambos casos se puede apreciar la presencia de la manganita de calcio y terbio la cual presenta una estructura cristalina de tipo ortorrómbico y grupo espacial (pnmb) con número de ficha [01-087-1092], pero también se encontró la presencia de fases secundarias tales como: óxidos de terbio y de manganeso con estructura cúbica.

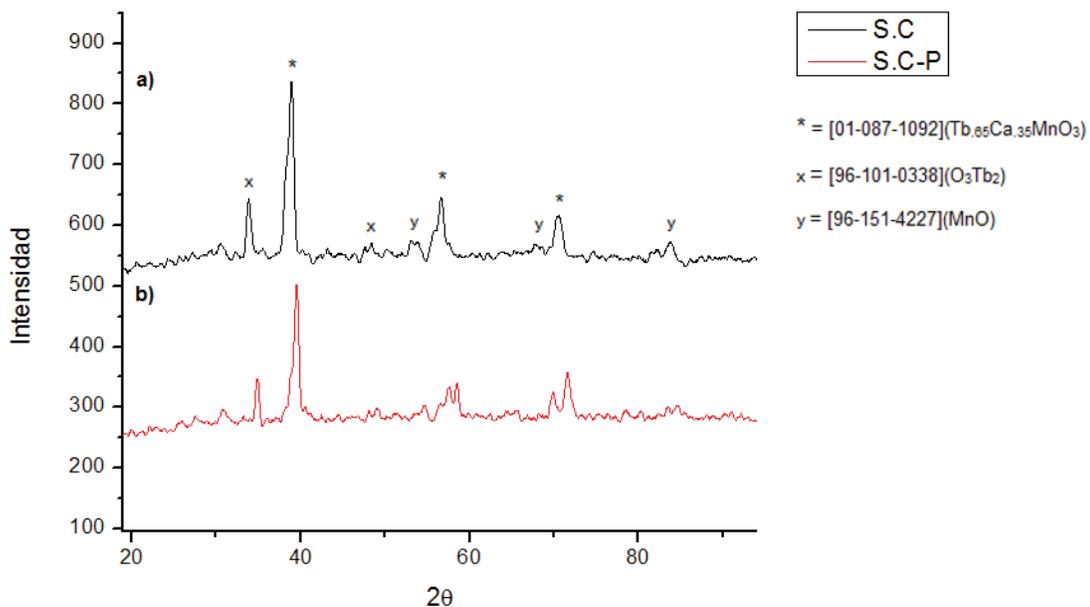


Figura 1. a) Difractograma de la muestra obtenida por combustión (S.C), b) Difractograma de la muestra obtenida por coprecipitación (S.C-P).

Por otra parte, el análisis de tamaño de partícula (ATP) de los productos obtenidos mostró que para cada muestra existen diferentes poblaciones. En la figura 2 se presenta los resultados de la muestra S.C obtenida por combustión, en la cual se encontró una población mayoritaria de 5.499 % en un volumen correspondiente a 153.8 μm de diámetro, con una media de 79.08 μm . Probablemente el tamaño obtenido sea resultado de la aglomeración de las partículas de las manganitas respecto a las fases secundarias encontradas por Difracción de Rayos-X.

En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos para la muestra S.C-P correspondiente a los resultados obtenidos por coprecipitación química, dando como resultado una población mayoritaria de 7.214% en volumen correspondiente a un diámetro de 168.9 μm , con una media de 84.13 μm . Los resultados obtenidos por análisis de tamaño de partícula sugieren que para obtener un tamaño de partícula relativamente pequeño, es necesario someter a las muestras por más tiempo a baño por ultrasonido, para separar cualquier partícula aglomerada.

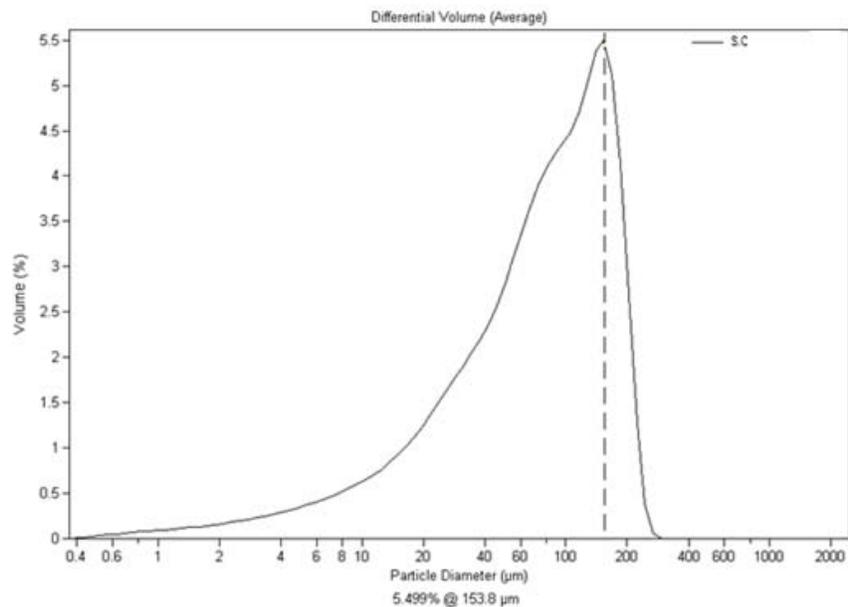


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula de los polvos de la manganita de calcio y terbio obtenidos por el método de combustión en solución de la muestra S.C

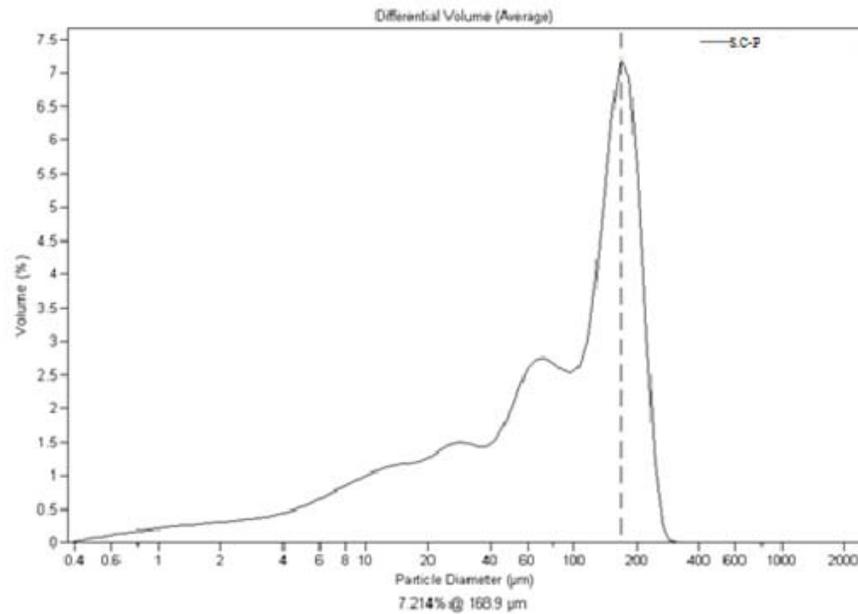


Figura 3. Distribución de tamaño de partícula de los polvos de la manganita de calcio y terbio obtenidos por el método de coprecipitación química de la muestra S.C-P

En la tabla 1, se presenta una comparación de los resultados obtenidos por ambas técnicas síntesis y de caracterización, haciendo una pequeña comparación entre los mismos.

Tabla 1. Comparación de los resultados obtenidos por las síntesis de la $Tb_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ Por los métodos de combustión y coprecipitación.

Método de Síntesis	Tamaño promedio de partícula	Tiempo y Temperatura de T.T (°C)	Morfología	Productos después de T.T
Combustión	79.08 micras	2h, 1000	Perovskita ortorrómbica	$Tb_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ O_3Tb_2 MnO
Coprecipitación química	84.13 micras	5h, 1000	Perovskita ortorrómbica	$Tb_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ O_3Tb_2 MnO

4. CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible obtener a la $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ por el método de combustión aunque también se encontraron fases secundarias como óxidos de terbio y manganeso, al igual que en los polvos obtenidos por coprecipitación. Esto puede deberse a que el radio iónico del terbio es mayor que el radio iónico del manganeso, poniendo resistencia a incrustarse en su totalidad a la estructura de la manganita. Mientras tanto, los resultados obtenidos por análisis y distribución de tamaño de partícula, de los experimentos de síntesis por combustión y coprecipitación, demuestran que los tamaños de partícula, son relativamente grandes, suponiendo que se encuentran aglomerados, lo que sugiere que se les aplique más de 2 horas de tratamiento térmico a 1000°C para la muestra de síntesis por combustión y someter a la muestra de síntesis por coprecipitación a un tiempo mayor de 60 minutos de baño por ultrasonido para evitar la formación de los mismos. Si bien es cierto, la síntesis por combustión y coprecipitación son relativamente sencillas, sin embargo en la síntesis por coprecipitación se deben encontrar los parámetros adecuados de trabajo (pH, concentración, temperatura, etcétera) ya que si algunos de estos varían, pueden modificar los productos u estructura de la manganita. Por otro lado, en la síntesis por combustión, es fundamental cuidar la concentración de combustible.

BIBLIOGRAFÍA

1. OLIVER R., ESTRANY F., ARADILLA D. 2008. *Técnica Industrial: La técnica SHS para síntesis y fabricación de materiales cerámicos*. Recuperado de: <http://www.tecnicaindustrial.es/tifrontal/a-224-La-tecnica-SHS-sintesis-fabricacion-materiales-ceramicos.aspx> Capturado: 12 de mayo de 2015.
2. *Síntesis de una perovskita ($LaMnO_3$) por el método cerámico*. Recuperado de: <http://es.slideshare.net/jhondavidcueltansolarte/perovskitas-lmo>. Consultado: 14 de mayo de 2015.
3. CHOUDHARY R.J., PATIL S.I., *Radiation Effects in Solids*, 2007, p. 535-574.
4. CHINARRO E. *Síntesis y Caracterización de materiales cerámicos y/o metálicos y desarrollo de ensamblajes de electrodo-membrana, para aplicaciones electroquímicas y electrocatalíticas* [versión electrónica]. 2003, Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Madrid, España, p. 03-05.
5. PATIL K., ARUANA S. T., MIMANI T. *Combustion synthesis: an update. Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, Vol. 6, p. 507-512.
6. LEGORRETA F. *Nanocomposites Nanotubes de carbone-metal-oxyde: Synthèse par CCVD et Frittage par SPS*. 2007, Tesis de Doctorado Université Paul-Sabatier, Francia, p. 85