



**EFFECTO DE LA CONTAMINACIÓN POR Fe SOBRE  
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 1$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) OBTENIDA MEDIANTE MECANOQUÍMICA**

**I. A. Lira-Hernández**, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús.

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH

Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo, 42184, México

\*Ivanlira04@hotmail.com

## RESUMEN

Las manganitas de lantano dopadas con calcio han sido sintetizadas por diversas técnicas, en investigaciones anteriores se ha comprobado que es posible obtener todas las diferentes composiciones desde  $x=0$  hasta  $x=1$  con incrementos de 0.1 a partir de 270 minutos.

En este trabajo se presentan los efectos que provocan los diferentes niveles de dopaje de calcio  $x$  sobre la cantidad de hierro de cada una de las composiciones mediante energía dispersiva de barrido (EDS). Otro aspecto importante que se analizó la morfología y el tamaño de partícula, mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), donde se apreciaron aglomerados conformados por partículas de tamaño nanométrico y finalmente se determinó la distribución de las partículas.

**Palabras Clave:** Mecanoquímica, Contaminación, Morfología y Tamaño de Partícula.

## INTRODUCCIÓN

Existen numerosos procesos, que permiten la producción de polvos con una amplia gama de características (composición, tamaño, distribución de tamaño, forma, microestructura y pureza). De hecho, estas características tienen que ser adaptadas a los pasos subsecuentes de la producción de los componentes y su campo de aplicación. Los métodos y técnicas empleados para obtener manganitas son numerosos, debido a que se ha demostrado que el proceso empleado así como la temperatura a la que hayan sido sometidas, afecta sobre la estructura cristalina, la carga de los iones de Mn y por lo tanto sobre sus propiedades eléctricas y magnéticas. Se han clasificado los métodos de síntesis para producir polvos en dos grandes grupos: químico-físicos y los mecánicos, la gran diferencia entre estos grupos es la fuerza impulsora que promueve la reacción entre los materiales. Dentro del primer grupo, destacan por su gran aplicación los métodos de activación térmica, sol-gel, métodos de co-precipitación, deposición de películas delgadas y crecimiento de cristal, entre otros.

El proceso de mecano-síntesis (MS) o mecanoquímico, se ha presentado en los últimos años como un método efectivo, económico y versátil para sintetizar nanomateriales de óxidos metálicos, que además le confiere a los nanocristales propiedades muy inusuales e inesperadas.

Este proceso se basa en la producción de reacciones químicas entre los materiales precursores, las cuales son activadas mecánicamente por la alta energía producida por la molienda mecánica,





asociada a la energía potencial y cinética que poseen las bolas durante la molienda y que se traduce en energía para la reacción.

Aleado mecánico (AM) es una técnica que se basa principalmente en la molienda con bolas que generan impactos de alta energía. Los molinos de bolas de alta energía más utilizados en los laboratorios de investigación comprenden varios modelos en los cuales se coloca el polvo y las bolas. Existen diversos tipos de molinos para conducir el aleado mecánico. Estos molinos se diferencian en su capacidad, la velocidad de operación, y su capacidad de controlar la operación variando la temperatura de la molienda y la medida para reducir al mínimo la contaminación de los polvos. Dependiendo del tipo de polvo, la cantidad del polvo, y la constitución final requerida, será necesario y conveniente elegir un tipo de molino.

Los molinos de bola planetarios o los de fricción se utilizan para producir grandes cantidades de polvo molido. Los especialmente diseñados son usados para aplicaciones específicas. Los usados más comúnmente son los molinos SPEX utilizados para propósitos de investigación del aleado mecánico.

El molino SPEX corresponde a un molino vibratorio en 3 dimensiones conocido también como agitador de tres ejes. Éstos funcionan según el mismo principio que el molino vibratorio en una dimensión, pero esta vez de una manera más compleja debido a los 3 grados de libertad de vibración. El movimiento tridimensional implica cuatro factores: la velocidad de la vibración, la amplitud horizontal, la amplitud vertical y del ángulo de fase <sup>[1-3]</sup>.

La aceleración del movimiento de la vibración es especificada por su frecuencia y amplitud. Las bolas chocan con las paredes laterales del envase (fricción y los impactos), pero también con su piso y el techo.

El molino de bolas vibratorio es otra clase de molino de bolas de alta energía que se utiliza principalmente para preparar aleaciones amorfas. Las capacidades de los viales en los molinos vibratorios son más pequeñas (cerca de 10 mL en volumen) en comparación con los tipos anteriores de molinos.

En este molino, la carga del polvo y las herramientas que muelen se agitan en tres direcciones perpendiculares a una velocidad muy alta, alcanzando las 1200 rpm. El procesamiento mecanoquímico es el término aplicado al proceso del polvo en el cual las reacciones químicas y las transformaciones de la fase ocurren debido al uso de la energía mecánica. Una manera simple de diferenciar entre los procesos mecánicamente activados y los métodos de procesamiento por mecanoquímica es que no tendrán lugar las reacciones químicas o transformaciones de fase durante la activación mecánica, mientras que éstas sí ocurren en la mecanoquímica.

Sin embargo, algunos investigadores utilizan el término procesamiento mecanoquímico para incluir el aleado mecánico, la molienda mecánica y la molienda de reacción, ésta última involucra reacciones





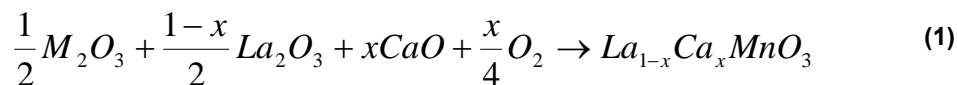
químicas inducidas por la activación mecánica. En 1989 se reportó que la aleación mecánica podría ser utilizada para inducir una amplia variedad de reacciones sólido-sólido e incluso líquido-sólido <sup>[4-6]</sup>. La mecano-síntesis o aleado mecánico es una técnica de síntesis a través de molienda de polvos en alta energía, con las correctas proporciones estequiométricas para conseguir la aleación a través del impacto de balines dentro de un contenedor.

Para conseguir la optimización de este método de síntesis fue necesario considerar varios parámetros como lo son el tamaño de los balines, el número de éstos, la medida del contenedor, su velocidad de rotación y los más importantes son el tiempo de molienda y la relación bolas polvo. Esta técnica fue desarrollada alrededor de 1996 por John Benjamín <sup>[7]</sup>. Por lo que en esta investigación se estudiaron las variables mencionadas anteriormente con el fin de encontrar la relación de molienda óptima para obtener la mayor eficiencia del proceso y de esta manera lograr la síntesis de las manganitas con el menor grado de contaminación.

## EXPERIMENTACION

Se emplearon como materiales precursores los siguientes óxidos en polvo marca Aldrich:  $Mn_2O_3$  (Sigma-Aldrich> a 99%),  $CaO$  (Sigma-Aldrich> a 99.9%),  $La_2O_3$  (Sigma-Aldrich> a 99.99%). La selección se realizó sobre la base de los estudios preliminares y análisis teóricos, en función de estructura cristalina, energía de Gibbs, radio iónico y electronegatividad de los óxidos. Por otro lado para poder conocer la cantidad de óxidos que se deben mezclar con el fin de obtener la manganita de lantano dopada con calcio en la proporción deseada, es necesario partir de la ecuación 1, que va a definir la estequiometría, y que describe la relación entre los precursores y el producto final.

En el caso de este trabajo, otro de los objetivos fue obtener  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  a partir de mezclas de  $La_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  y  $CaO$ . Para la síntesis de las manganitas se mezclaron los materiales precursores descritos anteriormente en las proporciones estequiométricas como se muestra en la reacción 1, variando el porcentaje de calcio desde  $X=0$  hasta  $X=1$  con incrementos de 0.1. Durante 4.5 y 7 horas de molienda.



Para llevar a cabo la síntesis de los materiales se procesó la mezcla inicial en un molino SPEX 8000D de alta energía, utilizando contenedores de acero inoxidable de  $60\text{ cm}^3$  con balines de acero, durante 4.5 y 7 horas de molienda, efectuadas en intervalos de 1.5 horas dejando lapsos de 30 minutos entre cada ciclo hasta completar el tiempo de molienda correspondiente, cabe mencionar que los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.





Se utilizó el molino de alta energía denominado SPEX 8000 D, para realizar la síntesis a partir de mezclas de precursores, descritos anteriormente. El molino seleccionado tiene 3 grados de libertad, que a su vez provocan una trayectoria en forma de ocho a partir de las tres direcciones perpendiculares lo que permite que el tiempo de mezclado sea muy corto, y el tiempo de molienda sea menor que el de un molino horizontal. Trabaja con una velocidad de 1725 rpm y posee también un contador programado en 100 minutos que se puede aumentar a 1000 minutos para aplicaciones especiales. Este equipo fue empleado para llevar a cabo la síntesis de las manganitas de lantano dopadas con calcio.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron análisis químicos semicuantitativos mediante EDB (Energía Dispersiva de Barrido) de algunas de las composiciones sintetizadas mediante mecano-síntesis a 7 horas de molienda. Observando que el porcentaje en peso del hierro apenas supera el 4.5% en peso de hierro para el caso de la manganita de lantano como se muestra en la figura 1. La tabla I muestra los porcentajes de los diferentes elementos utilizados para formar la manganita de lantano.

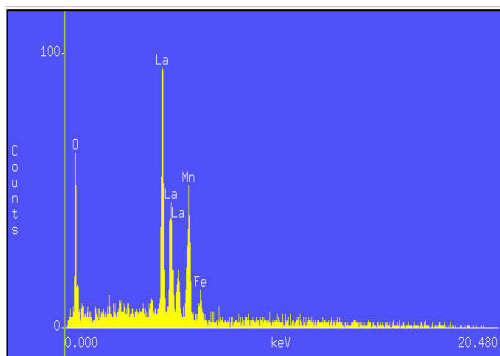


Figura 1. Espectro de EDB de la composición  $\text{LaMnO}_3$  a 7 horas de molienda.

ELEMENT	% DE ATOMOS	% EN PESO	ERROR (+/-)
Ca	0.38	0.17	0.28
La	42.31	64.96	3.18
Mn	49.91	30.31	2.79
Fe	7.39	4.56	1.13
Total	100.00	100.00	

Tabla I. Porcentaje en peso de los elementos que integran la composición de  $\text{LaMnO}_3$  a 7 horas de molienda.

Como se puede observar en la figura 2 y en la tabla II el porcentaje de hierro que se incorpora en la composición  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$  con un tiempo de 7 horas de molienda, es de 7.39 por ciento en átomos y 4.56 en porcentaje en peso del contenido de hierro, por lo que el nivel de contaminación se encuentra dentro del porcentaje permitido siempre y cuando no exceda del 10%.

En lo que respecta a los porcentajes atómicos se puede comentar que hay un porcentaje faltante en los átomos de calcio, lantano y manganeso de menos del 5%, que puede ser atribuido a la aparición del hierro con su respectivo porcentaje atómico inferior al 5%, donde para la composición de  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$  fue de 0.67. La tabla II muestra los porcentajes de los diferentes elementos utilizados para formar la manganita de lantano dopada con calcio.



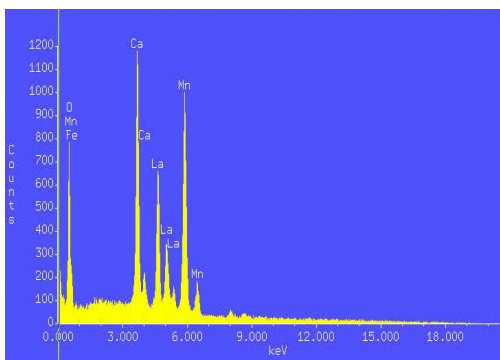


Figura 2. Espectro de EDB de la composición  $La_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$  a 7 horas de molienda.

ELEMENTO	% DE ATOMOS	% EN PESO	ERROR (+/-)
O	68.42	35.84	0.61
Ca	9.75	12.79	0.31
La	4.39	19.99	0.79
Mn	16.77	30.16	0.72
Fe	0.67	1.22	0.29
Total	100.00	100.00	

Tabla II. Porcentaje en peso de los elementos que integran la composición de  $La_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$  a 7 horas de molienda.

Finalmente se presenta el EDB de la manganita de calcio a 7 horas de molienda en la figura 3, con su respectiva tabla III de porcentajes, Donde se puede observar que el porcentaje de hierro no supera el 5 por ciento en peso ni en porcentaje atómico, haciendo una comparativa de la diferencia con respecto a los porcentajes obtenidos para la composición anterior de  $LaMnO_3$  se puede asociar con la diferencia en las relaciones estequiométricas atómicas. La tabla III muestra los porcentajes de los diferentes elementos utilizados para formar la manganita de calcio. Cabe aclarar que los análisis se hicieron de forma puntual.

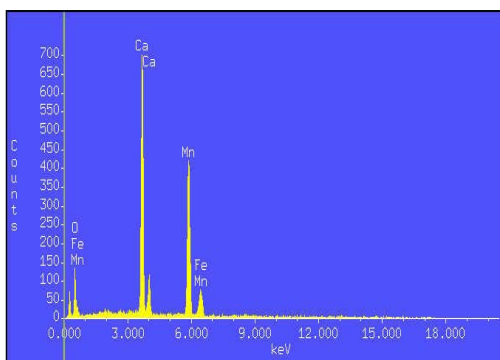


Figura 3. EDB de la composición  $CaMnO_3$  a 7 horas de molienda.

ELEMENTO	% DE ATOMOS	% EN PESO	ERRO R (+/-)
Ca	43.59	35.94	0.38
La	0.13	0.37	0.28
Mn	52.38	59.20	1.24
Fe	3.90	4.48	0.54
Total	100	100	

Tabla III. Porcentaje en peso de los elementos que integran la composición de  $CaMnO_3$  a 7 horas de molienda.

Cabe aclarar que no se presentan todos los espectros de EDB asociados al estudio porque resultaría monótono y recurrente, sin embargo en la grafica siguiente se presentan los porcentajes en peso de contaminación por hierro para uno de los diferentes dopajes de calcio.



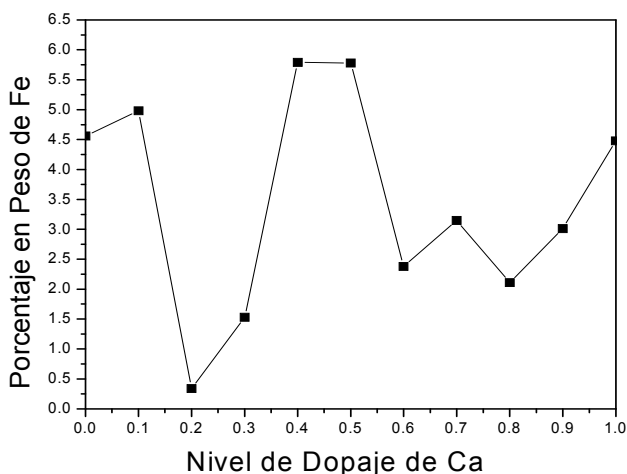


Figura 4. Efecto del nivel de dopaje sobre el grado de contaminación por Fe.

Como se puede apreciar en la figura 4 la composición  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  presentó el menor nivel de contaminación, mientras que las composiciones con un dopaje de calcio intermedio de  $x=0.4$  y  $0.5$  presentaron un mayor nivel de contaminación, situación que puede ser relacionada por la presencia de los dos medios óxidos de calcio y lantano que se encuentran en ese rango de dopaje, a diferencia de cuando el dopaje de calcio es inferior a  $0.3$  la contaminación disminuye considerablemente siendo menor del  $1.5$  por ciento en peso de Fe, para valores por encima de  $x=0.6$  la contaminación aumenta hasta el  $3\%$ , y finalmente para los niveles extremos con y sin dopaje de calcio los niveles de contaminación son de  $4.2$  a  $4.5\%$  respectivamente.

A continuación se muestran las composiciones de la manganita de lantano ( $\text{LaMnO}_3$ ) figura 5, la manganita de lantano dopada con calcio ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ) figura 6 y la manganita de calcio ( $\text{CaMnO}_3$ ) figura 7, todas con un tiempo de molienda de  $4.5$  horas, presentando partículas con tamaños menores a una micra de forma irregular. En algunos casos obedecen a pequeños aglomerados, para el caso de la manganita de lantano, mientras que para la composición  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  existe una distribución más uniforme y finalmente la manganita de calcio presenta partículas cuasi esféricas con un tamaño de  $10\mu\text{m}$ .



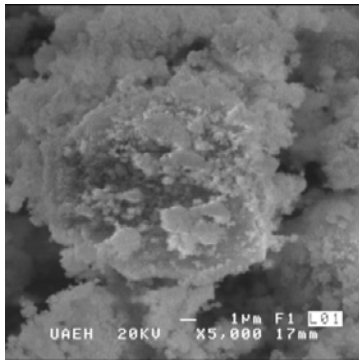


Figura 5. Micrografía de la molienda a 4.5 horas del óxido de lantano y óxido de manganeso ( $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), es decir la composición de  $\text{LaMnO}_3$ , en orden de micrómetros a 5000X.

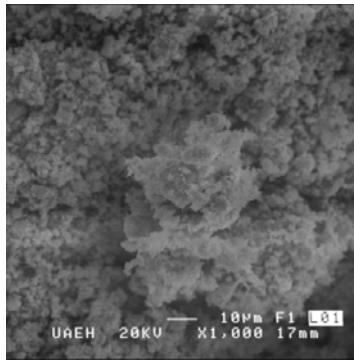


Figura 6. Micrografía de la composición  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  a 4.5 horas de molienda, en orden de micrómetros a 5000X.

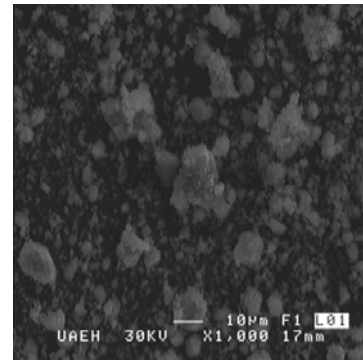


Figura 7. Micrografía del óxido de calcio y óxido de manganeso ( $\text{CaO}+\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), es decir la composición de  $\text{CaMnO}_3$ , a 4.5 horas en orden de micrómetros a 1000X.

Por último se presentan las composiciones de  $\text{LaMnO}_3$  figura 8,  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  figura 9 y  $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  figura 10 a 7 horas de molienda, presentándose la soldadura entre partículas, hay una variación significativa en la morfología de las mismas en la manganita de lantano, para la composición de  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  la distribución del tamaño de los polvos no cambia drásticamente durante este periodo de tiempo, mientras que para la composición de  $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  tiene una forma irregular.

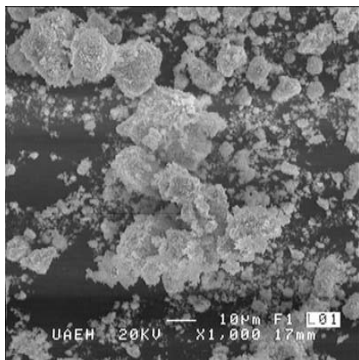


Figura 8. Micrografía de la molienda a 7 horas del óxido de lantano y óxido de manganeso ( $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), es decir  $\text{LaMnO}_3$ .

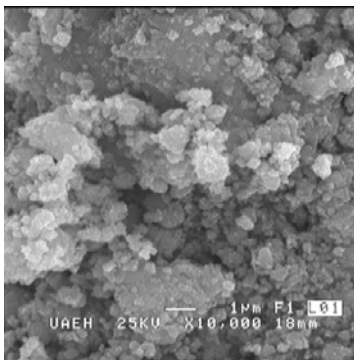


Figura 9. Micrografía de la molienda a 7 horas de la composición  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ , en orden de micrómetros a 10000X.

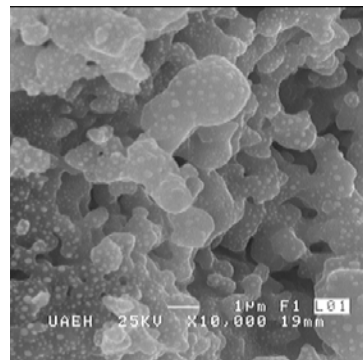


Figura 10. Micrografía de la molienda a 7 horas de la composición  $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ , en orden de micrómetros a 10000X.

Aunado a las micrografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido, se realizaron análisis cuantitativos del tamaño medio de partículas, la técnica de la difracción de luz láser se realizó para obtener la distribución que tienen las partículas de las diferentes composiciones a diferentes tiempos de molienda de 4.5 y 7 horas. Por último se presenta en la figura 11 la distribución de los





tamaños de partícula de las mismas composiciones mencionadas anteriormente pero con un tiempo de molienda de 4.5 horas, visualizando que para el caso de la manganita de lantano  $\text{LaMnO}_3$  se presenta una distribución multimodal generada por el tipo de morfología que se encuentra en forma de aglomerados y de manera irregular tal y como se observa en la micrografía de esta composición, el comportamiento de varias modas puede obedecer a las propiedades mecánicas y físicas que tienen los óxidos utilizados como es la maleabilidad tanto del óxido de calcio y del lantano además de ser blandos, a diferencia del óxido de manganeso que duro y difícil de fundir. La siguiente composición con un dopaje de calcio de  $x=0.3$  ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ), sometida durante 4.5 horas de molienda presenta una distribución bimodal con un tamaño de partícula de 15 a  $200\mu\text{m}$ , y finalmente la manganita de calcio ( $\text{CaMnO}_3$ ) con un tiempo de molienda de 4.5 horas se manifiesta la distribución del tamaño de partícula de 10 a  $500\mu\text{m}$  de forma irregular.

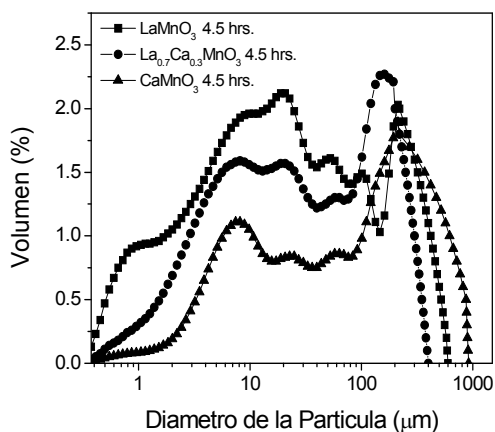


Figura 11. Distribución de tamaños de partícula de  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  y  $\text{CaMnO}_3$  a 4.5 horas de molienda.

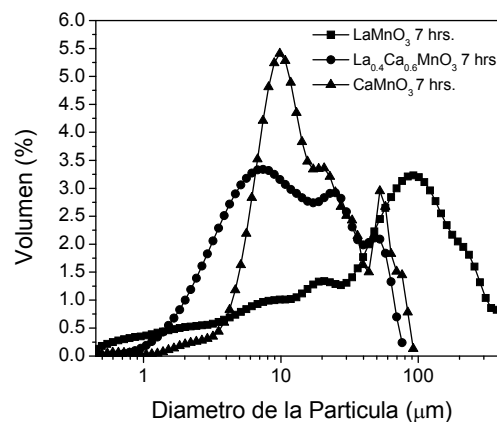
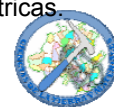


Figura 12. Distribución de tamaños de partícula de la composición  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$  y  $\text{CaMnO}_3$  a 7 horas de molienda.

Para las composiciones mostradas en la figura 12 con un tiempo de molienda de 7 horas, se observó que la distribución de las partículas es más uniforme, obtenida por el incremento en el tiempo de molienda con un tamaño de partícula de  $10\mu\text{m}$  para la composición de  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$  y  $\text{CaMnO}_3$ . Aunado al aumento del tiempo de molienda es mayor la presencia de mecanismos de difusión que a su vez provoca una mayor soldadura entre las partículas dando como resultado una mayor homogeneidad en los polvos.

## CONCLUSIONES

El proceso de mecanosíntesis provocó impurezas de hierro debido a las bolas y viales del sistema, esto es inevitable durante el proceso de molienda, sin embargo los diferentes porcentajes de contaminación son inferiores del 6 por ciento en peso para cualquier composición del sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 1$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) por lo que no representa un problema en las manganitas que se están obteniendo, debido a que en otras investigaciones realizadas sobre este tipo de materiales se ha argumentado que el Fe en algunos momentos favorece las propiedades magnéticas y eléctricas.







En lo que respecta a la morfología y tamaño de partículas la gran mayoría fueron de tipo irregular asociado al proceso de síntesis mecánica. Se apreció en las micrografías que al incrementar el tiempo de molienda incrementa cualitativamente el tamaño de partícula. Este comportamiento es inherente al proceso, donde en ciertos momentos partículas pequeñas se sueldan en frío, originando aglomerados de mayor tamaño y posteriormente se fracturan o se separan reduciéndose el tamaño.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Peter Balaz, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008).
- [2] Schaffer, G. B., McCormick, P. G., *Mechanochemical reaction in spinel ferrite* Appl. Phys. Lett., 55, 45 (1989).
- [3] Froes FH, deBarbadillo JJ, editors. *Structural applications of mechanical alloying*. Materials Park, OH: ASM International (1990).
- [4] Carry M., *Phil. Mag.*, 34, 470 (1894) de Suryanarayana, C., “Mechanical Alloying and milling”, *Prog. In Mat. Sci.*, 46, 1 (2001).
- [5] McCormick, P. G., *Effect of Milling and Doping on Decomposition of NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> Complex*, *Mater. Trans. Japan Inst. Metals*, 36, 161 (1995).
- [6] Suryanarayana, C., *Mechanical Alloying and milling*, *Prog. In Mat. Sci.*, 46, 1 (2001).
- [7] Benjamin, J. S.. In: Capus, J.M., German, R.M., eds. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. Vol. 7 (Novel Powder Processing). Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, pp. 155–168 (1992).

