



Evaluación del tamaño de partícula de manganitas de calcio dopadas con europio, sintetizadas por el método de combustión.

Francisco J. García D., Leticia Hernández C., Felipe Legorreta G., Ana M. Bolarín M.
Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo,
email: fjdchem@yahoo.com.mx

Resumen

En este trabajo se estudió la síntesis de manganitas de calcio dopadas con europio, mediante el método de combustión, utilizando urea como agente reductor. Se varió la cantidad de combustible (urea) a fin de investigar la variación en el tamaño de partícula del cerámico elaborado. Como precursores de la solución sólida se utilizaron nitratos de calcio, manganeso y europio.

A los cerámicos obtenidos se les realizaron análisis de distribución de tamaño de partícula y microscopía electrónica de barrido.

Se logró disminuir el tamaño de partícula del cerámico de 276 a 37 μm . Además se observó que la morfología de las manganitas varió en función de la cantidad de urea utilizada.

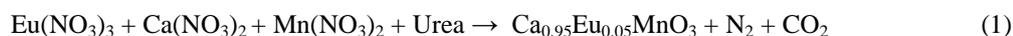
1. Introducción

Los llamados materiales electrocerámicos, resultan interesantes para su investigación, debido a sus propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas únicas que ofrecen la posibilidad de un desarrollo industrial posterior¹. Una rama de estos materiales es la de las manganitas de fórmula TRMnO_3 (Donde TR = Tierra Rara), las cuales están sujetas a investigación debido a sus variadas posibilidades de aplicación tales como: catalizadores, sensores, imanes permanentes, pigmentos, etc². La metodología para la síntesis de cerámicos avanzados suele ser variada y existen diversos métodos reportados por la comunidad científica, tales como el sol-gel, el método hidrotermal, la co-precipitación, la mecano-síntesis y más recientemente el método de combustión. Este último consiste en la adición de sales inorgánicas como precursoras del cerámico avanzado a una solución acuosa, la cual contendrá a un agente reductor para llevar a cabo una reacción de óxido-reducción de autopropagación exotérmica. Este método tiene como ventajas sobre otros, el de ser de fácil aplicación, económico, rápido y muy eficiente. Otra ventaja del método resulta en la baja contaminación de la solución sólida por agentes externos, lo que es común en la mecano-síntesis cuando se utilizan balines de acero². Ejemplos de la aplicación de esta metodología son la síntesis de manganitas de lantano utilizando sacarosa como agente reductor, reportándose partículas de tamaño que oscila entre 0.1-6 μm ³. Asimismo, se ha comprobado que el método de combustión puede ser utilizado para sintetizar soluciones sólidas, cuya ventaja radica en que el dopaje de un cerámico se realiza de una manera homogénea^{4, 5, 6}.

Recientemente, se han obtenido resultados favorables en diversas metodologías para la síntesis de manganitas de lantano dopadas con calcio, pero existen pocos trabajos para la síntesis de manganitas de calcio dopadas con europio, por esta razón en este trabajo se realizó la síntesis de manganitas de calcio dopadas con europio a partir del método de combustión, estudiando el efecto de la variación del tamaño de partícula debido al aumento de la concentración del agente reductor utilizado como combustible, urea. También se efectuó la caracterización de la solución sólida mediante análisis de tamaño de partícula y microscopía electrónica de barrido.

2. Parte experimental

Las manganitas de calcio dopadas con europio fueron preparadas por el método de combustión, usando nitratos precursores de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (Aldrich, 99.9%) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 98%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99%) y urea (Fluka, G. T.). Los reactivos se mezclaron para llevar a cabo una reacción indicada por la siguiente reacción teórica ideal:



Las sales, junto con la urea, se disolvieron en la mínima cantidad de agua posible, hasta obtener una solución traslúcida, con agitación y calentamiento suave e inferior a 100°C.



Después de ello, se introdujo la solución sólida a una mufla previamente calentada a 500 °C, dejándose dentro por aproximadamente 10 minutos, en el transcurso de los cuales, se observó una rápida evaporación del agua de la solución, con desprendimiento de gases y finalmente la formación de una pequeña flama la cual se extinguió pasados algunos segundos, mostrando una reacción espontánea y exotérmica.

3. Resultados y Discusión

Microscopía Electrónica de Barrido

Se hicieron las observaciones correspondientes con el microscopio electrónico de barrido. En la figura 1 a), se puede apreciar que una sola partícula no cabe en toda el área de la imagen asumiendo partículas de un tamaño mayores a 200 μm . Para la adición de cada vez mayores equivalentes de urea b), c) y d), se observa una disminución progresiva del tamaño de partícula encontrando tamaños de 150, 40 y aglomerados de hasta 30 μm ; además su morfología cambia de manera importante a altos equivalentes de urea mostrando partículas en forma acicular (Fig.1d). Esto puede explicarse debido a que la cantidad de urea presente en el medio de reacción, genera una reacción continua y eficiente que permite un crecimiento espontáneo de este tipo de cristales.

Existe una amplia variedad de estructuras, observando partículas que poseen superficies rugosas, además partículas con superficies porosas y lisas simultáneamente, de forma alargada y plana, aglomerados y estructuras un tipo particular de superficies porosas (Fig. 2) sin embargo esta característica es mayoritaria para aquellas partículas sintetizadas con un equivalente de urea igual a 4.

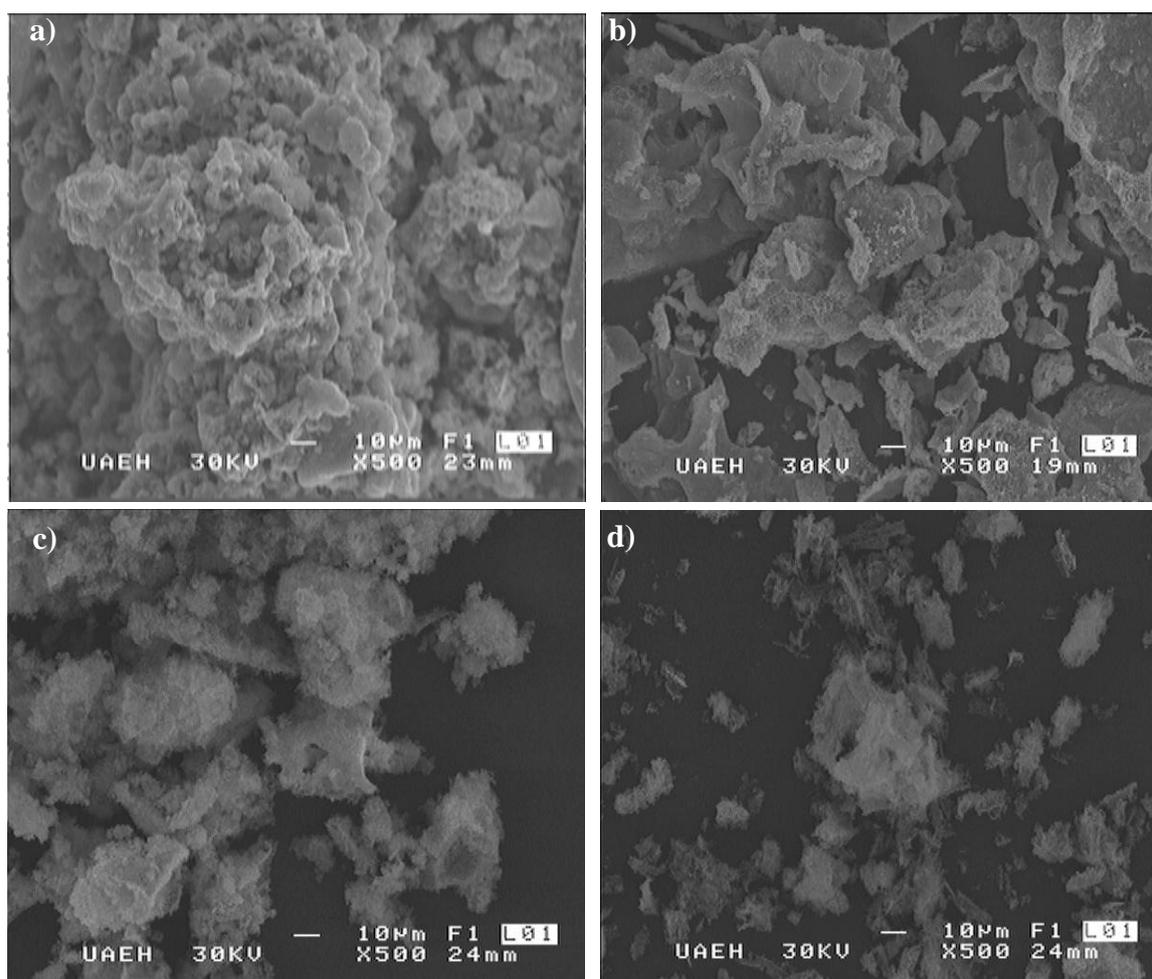


Fig. 1. MEB de manganita para a) 1 equivalente de urea, b) 2 equivalentes de urea, c) 5 equivalentes de urea y d) 20 equivalentes de urea.



V Encuentro
Participación de la
Mujer
en la Ciencia
11-13 MAYO 2008 León, Guanajuato



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.

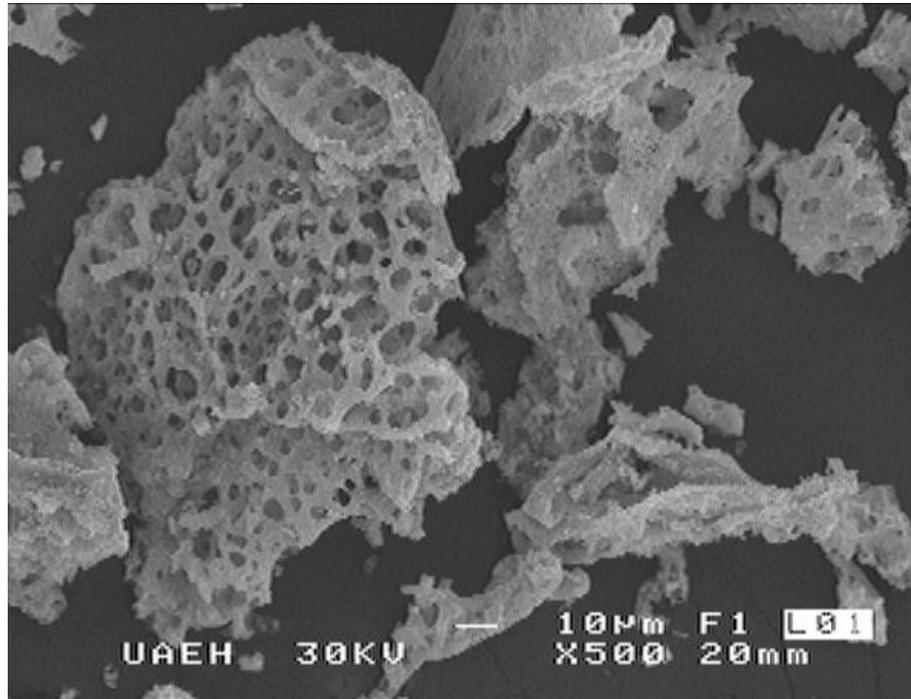


Fig. 2. MEB de manganita para 4 equivalentes de urea.

Análisis de Tamaño de Partícula

Se efectuó el estudio de tamaño de partícula, comprobando que al adicionar de 1 a 4 equivalentes de urea, el tamaño de partícula disminuye de 247 a 46 μm respectivamente, lo que significa una disminución de tamaño de 5.3 veces. (Fig. 3 y Fig. 4). Estos resultados están en completo acuerdo con los observados por MEB.

La metodología se repitió para el aumento en 2, 3, 4, 5, 10 y 20 de equivalentes de urea contra 1 de nitratos. Se observó el fenómeno de desprendimiento de gases y la flama en las soluciones con 2, 3 y 4 equivalentes de urea, mientras que en las soluciones con 5, 10 y 20 equivalentes de urea sólo se observó el desprendimiento de gases, sin la presencia de flama alguna. Tras dejar enfriar el polvo cerámico obtenido, el cual poseía una estructura porosa y parecida a espuma seca, se separó del vaso de precipitado y se estableció la morfología por microscopía electrónica de barrido.

La Fig. 5 muestra el parámetro D_{50} Vs. equivalentes de urea y en ella se observa una tendencia de disminución de 1 a 4 equivalentes de urea, comprobando el análisis de tamaño de partícula efectuado para cada reacción. Sin embargo, se observó una estabilización de tamaño a partir de la adición de 5 equivalentes de urea.

4. Perspectivas

Se buscará realizar el estudio de la composición de la manganita mediante difracción de rayos X, asimismo para conocer la superficie específica de la manganita se efectuará el estudio de análisis por modelo BET; además de realizar una molienda con un posterior proceso de clasificación por tamaños.



Vencuentro
Participación de la
Mujer
en la Ciencia
11-13 MAYO 2008 León, Guanajuato



5. Conclusiones

- Se obtuvo una manganita de composición química $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$
- Se observó una disminución gradual en el tamaño de partícula, al aumentar la cantidad de urea en la solución (de 1 a 4 equivalentes), obteniendo tamaños de partícula con un D_{50} que va desde los 300 a los 50 μm .
- En la reacción de 4 equivalentes de urea, se obtuvo un cerámico altamente poroso.
- Se alcanzó una estabilización en la distribución de las partículas en aproximadamente un D_{50} de 50 μm .

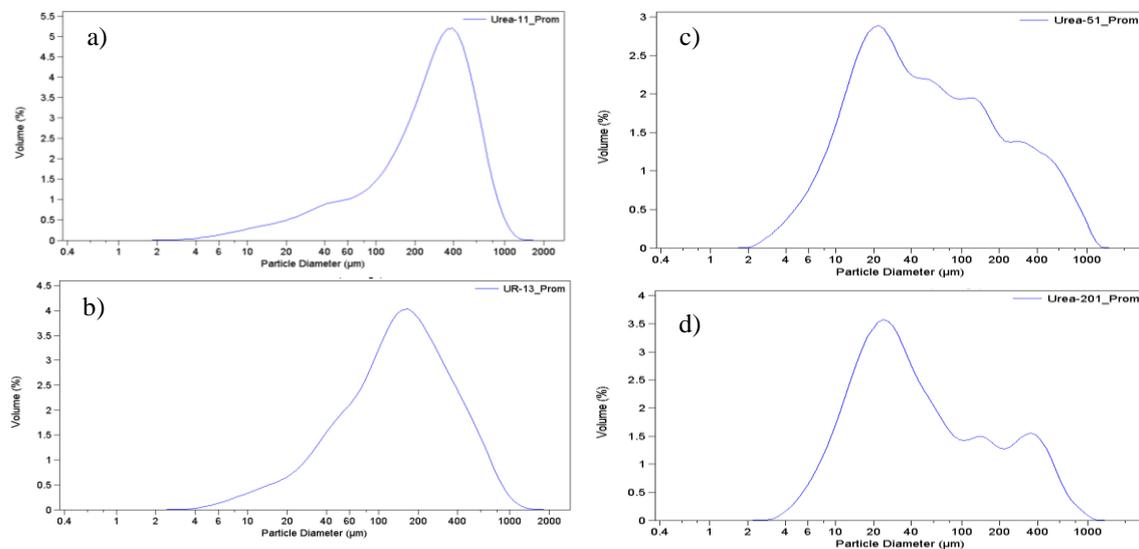


Fig. 3. Análisis de tamaño de partícula para: a) 1 equivalente de urea, b) 3 equivalentes de urea, c) 5 equivalentes de urea y d) 20 equivalentes de urea.

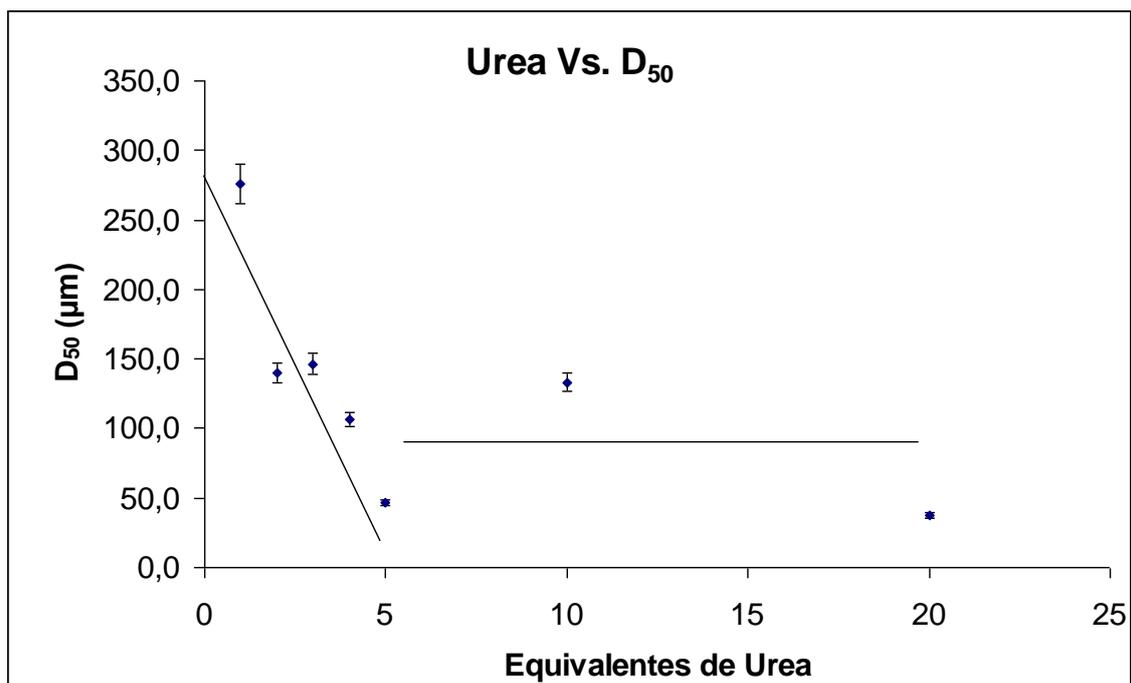




Fig. 5. Equivalentes de urea Vs. D_{50}

6. Bibliografía

1. Mimani T. Patil K.C., Mater Phys. Mech. 4, 2001 134-137.
2. Bolarín A. M., F. Sánchez, S. Palomares, J.A. Aguilar, G. Torres Villaseñor, J. of Alloys Comp. 436 007 335-340.
3. Prabhakaran K., Joseph Jorgy, Gokhale N.M., Sharma S.C., Lal Ramji, Ceramics. Int. 31 2, 2005 327-331.
4. Legorreta García Felipe, Gonzaga de Resende Valdirene, De Grave Eddy, Peigney Alain, Antoine Barnabé, Laurent Christophe, J. of Alloys Comp. ASAP.
5. Nagabhushana B.M., Chakradar Sreekanth R.P., Armes K.P., Prasad V., Shivakumara C., Chandrappa G.T., J. of Alloys Comp. 450 1, 2008 364-368.
6. Nagabhushana B.M., Chakradar Sreekanth R.P., Armes K.P., Prasad V., Shivakumara C., Chandrappa G.T., Materials chemistry and physics 102, 2007 1 47-52.