

EFEECTO DE LA NATURALEZA DEL SOLVENTE DE LAVADO EN LA OBTENCION DE OXIDO DE MANGANESO NANOMETRICO

RESUMEN

El óxido de manganeso se utiliza normalmente en la obtención de ferritas de Zn-Mn, manganitas de lantano, en la preparación de baterías en seco y como catalizador. Pero, dadas las exigencias tecnológicas actuales, se requieren polvos cerámicos de alta pureza y con un tamaño de partícula nanométrica; para obtener estas características se utilizan rutas químicas de síntesis. En este trabajo se utilizó el método de precipitación controlada para obtener el óxido de manganeso, poniendo especial interés en el efecto del solvente utilizado durante la etapa de lavado. Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron con FTIR, DRX y MET.

PALABRAS CLAVES: Nanopartícula; Oxido de manganeso; precipitación controlada, síntesis; solventes.

ABSTRACT

The manganese oxide is usually used in the obtaining of ferrites of Zn-Mn, lanthanum manganites, in the preparation of dry batteries and as catalyst. But, given the current technological demands, ceramic powders of high purity and with a size of particle nanometric are required; chemical routes of synthesis to obtain these characteristics are used. In this work the controlled precipitation method was used to obtain the manganese oxide, we were putting special interest in the effect of the solvent used during the laundry stage. The obtained ceramic powders were characterized with FTIR, XRD and TEM.

KEYWORDS: *Nanoparticles; Manganese oxide; controlled precipitation; synthesis; solvents.*

1. INTRODUCCIÓN

El manganeso es el duodécimo elemento más abundante en la corteza terrestre y está ampliamente distribuido en cerca de 300 minerales diferentes del cual cerca de doce son importantes comercialmente. Algunos se encuentran como depósitos primarios, como en los silicatos, y otros, los comercialmente más importantes, están en depósitos secundarios como óxidos y carbonatos tales como la Pyrolusita (MnO_2), el más común, la Hausmenita (Mn_3O_4) y la Rodocrosita ($MnCO_3$). [1].

El manganeso suele formar compuestos en los que adopta las valencias de 2, 3, 4, 6 o 7. Aunque el estado de oxidación más estable es el +2, los compuestos en los que el manganeso presenta su estado de oxidación +7 son agentes oxidantes muy enérgicos.

Los óxidos de manganeso son materiales muy importantes debido a su gran variedad de aplicaciones y usos en diferentes campos de la industria tales como medios de almacenamiento magnético de alta densidad, en catálisis, intercambio de iones, absorción molecular,

materiales electroquímicos, termistores y varistores. [2-4].

El Mn_3O_4 tiene una estructura espinela y como tal es apropiadamente formulado como $Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$, con el Mn^{II} y Mn^{III} ocupando sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente dentro de la red de empaquetamiento compacto del óxido, hay además una distorsión tetragonal debido al efecto Jahn-Teller sobre el Mn^{II} . [1]. El tetróxido de trimanganeso o Hausmenita, ha sido ampliamente utilizado como la fuente principal de obtención de ferritas, las cuales tienen diferentes aplicaciones en la industria electrónica y en las tecnologías de información. Además, se ha encontrado que es un catalizador activo efectivo y de bajo costo para la oxidación de metano y de monóxido de carbono, para la reducción selectiva de nitrobenzeno o la combustión de compuestos orgánicos a temperaturas entre 373 y 773K, lo cual provee un método eficaz para controlar la contaminación del aire. También ha sido utilizado en la preparación de Li-Mn-O para los electrodos de las baterías recargables del litio. [2-4,6].

Para obtener un buen rendimiento de los polvos cerámicos en las aplicaciones citadas, es de vital

SANDRA VIVIANA BRICEÑO

Estudiante de Ingeniería Física.
Auxiliar de investigación
Grupo CYTEMAC
Departamento de Física. FACNED
Universidad del Cauca
svbriceno@unicauca.edu.co

JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ

Físico, Ph.D.
Investigador principal
Coordinador Grupo CYTEMAC
Departamento de Física. FACNED
Universidad del Cauca
jnpaez@unicauca.edu.co

importancia el método de síntesis debido a que las propiedades de la cerámica son altamente afectadas por las características de la materia prima, tales como tamaño y morfología de la partícula, pureza y composición química.

Para la obtención de polvos nanocrystalinos de Mn_3O_4 se han utilizado una gran variedad de métodos destacándose: (i) La calcinación de óxidos de manganeso (MnO_2 , Mn_2O_3 , etc.), Oxi-hidroxidos (γ - $MnOOH$), Carbonatos ($MnCO_3$) y nitratos ($Mn(NO_3)_2$) a alta temperatura (1000 °C) [4,6]; (ii) Tratamiento solvotermico/hidrotermico de manganitas ($MnOOH$) [4,6]; (iii) Técnica de sol-gel con un pos-tratamiento térmico a alta temperatura [1,6]; (iv) Precipitación acoplada con la oxidación de hidróxido de manganeso ($Mn(OH)_2$)[6]; (v) Co-precipitación [2,4]; (vi) la técnica de electro-espín y (vii) condensación en fase gaseosa. [6].

Otros métodos de reciente investigación para la síntesis de MnO_x son (i) deposición en un baño químico (ii) Irradiación con rayos gamma del sulfato de manganeso ($MnSO_4 \cdot H_2O$) y finalmente (iii) método de precipitación utilizando como precursor el nitrato de manganeso, $Mn(NO_3)_2$ a temperatura moderada. [3,6].

En este trabajo se sinterizaron óxidos de manganeso, principalmente Mn_3O_4 y Mn_2O_3 , utilizando el método de precipitación controlada. Concretamente se estudio el efecto de la naturaleza de solvente utilizado para el lavado del precipitado. Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron utilizando espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de transmisión (MET).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los polvos nanométricos de óxido de manganeso

Para la obtención de los polvos nanométricos de óxido de manganeso se utilizó como precursor el Cloruro de manganeso tetrahidratado (II) ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 98% Carlo Erba). Se preparó una disolución 0.1M del precursor, en 300 ml de una solución 0.1N de HNO_3 , agitando continuamente hasta obtener un sistema totalmente transparente. Posteriormente, se adicionó hidróxido de amonio (NH_4OH Mallinckrodt) a una velocidad de 0.047 ml/s utilizando para ello un dosificador DOSIMAT 775 - METROHM, agitando continuamente el sistema a 400 r.p.m. El equipo utilizado para hacer el seguimiento de la variación de pH del sistema fue el 744 pH-meter - METROHM. Se graficaron los cambios de pH en función del volumen adicionado de NH_4OH para obtener la curva de valoración potenciométrica; de acuerdo a estos resultados se estableció que el valor de pH al que hay que

llevar finalmente el sistema era 10.5. Se realizó el mismo procedimiento para una concentración 0.05M de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, bajo las mismas condiciones descritas anteriormente.

Una vez obtenida la suspensión se dejó envejecer durante 24 horas, posteriormente se determina su pH y se llevo a un valor de 10.5 nuevamente, adicionándole hidróxido de amonio si el pH es bajo o acido nítrico si el pH es alto, y se filtro. En esta etapa de la síntesis se considero como variable la naturaleza del solvente utilizado en el proceso de redispersión y envejecimiento, procedimiento llamado lavado del precipitado.

Para la primera muestra, que se denomino M1, el sólido filtrado se dispersó en una solución 0.05M de dietilamina preparada en 300 ml de agua destilada y se dejo envejecer por 1 día. Este proceso de lavado se repitió cinco veces. El sólido húmedo de esta muestra se secó sobre una plancha calefactora a 60°C.

Para la segunda muestra, M2, se preparo en las mismas condiciones que la muestra anterior pero la solución de dietilamina se preparo en 300 ml de etanol. Los sólidos obtenidos al finalizar el proceso de lavado se secaron en una estufa a 60 °C, durante 24 horas; posteriormente se maceraron en un mortero de ágata y se les realizó un tratamiento térmico a 600 °C por 1 hora.

2.2 Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos

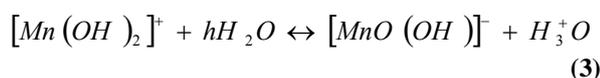
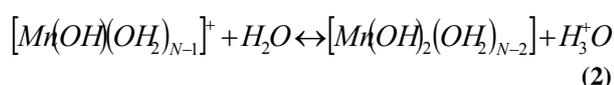
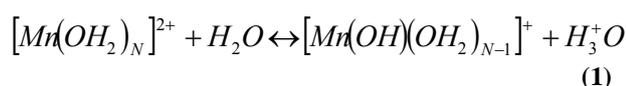
Con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en los polvos cerámicos obtenidos, en las diferentes etapas del proceso de síntesis, se utilizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) empleando para ello el espectrómetro IR 2000 - Termo Electrón Corporation. Para conocer las fases cristalinas en estos sólidos, y su evolución durante el proceso de síntesis, se utilizó difracción de rayos X (DRX); para ello se utilizó un difractómetro Philips Pw1710, utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1.54\text{Å}$) en un rango de barrido entre 10° y 70° (2 θ). Además se utilizó Microscopia electrónica de transmisión (MET) para conocer la morfología y el tamaño de las partículas que constituyen el sólido; El equipo empleado para tal fin fue el microscopio JEOL JEM-1200 EX.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Valoración potenciométrica

Para determinar las diferentes etapas que ocurren en el sistema durante la adición del NH_4OH , definir el valor de pH adecuado para la obtención del óxido de Manganeso y garantizar la reproducibilidad del sistema, se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica, valor del pH en función del volumen del precipitante. En

la figura 1 se muestra la curva de valoración potenciométrica obtenida para la solución 0.1M de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ en 0.1N de HNO_3 . Si se considera la variación de la pendiente de la curva de valoración se pueden identificar tres regiones bien definidas. En la región A, la variación del pH es muy lenta indicando que hay un alto consumo de OH^- debido a la gran concertación de H^+ procedente tanto de la disociación del HNO_3 , que se adiciono inicialmente a la solución, así como producto de las reacciones de hidrólisis que ocurren en el sistema y que se pueden expresar mediante las reacciones 1-3. [9]



Además en la región A, deben producirse reacciones de condensación que favorecerían la formación de dos especies dinucleares del tipo, $MnOH^{3+}$ y $Mn_2(OH)_3^+$ que han sido postulados en la referencia [9]. La unión de estas especies polinucleares permite la formación de embriones de la fase sólida. En la región B se presenta un cambio abrupto en la pendiente de la curva indicando que las reacciones de hidrólisis y condensación no son tan importantes y que se comienzan a consolidar los núcleos, por su crecimiento las partículas primarias comienzan a ser evidentes experimentalmente por la formación de un precipitado en el seno de la disolución. En la región C se presenta la saturación del sistema con iones OH^- y la sedimentación del sólido.

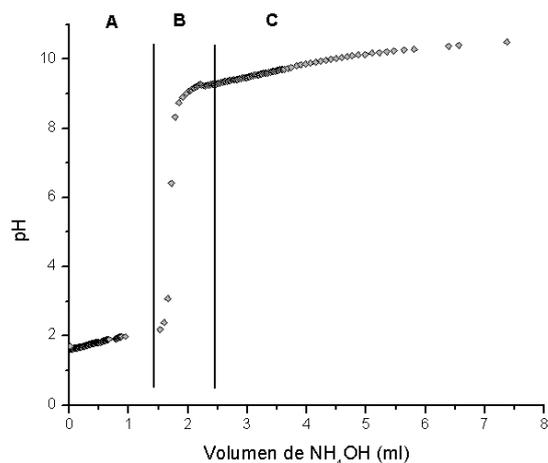


Figura 1: Curva de valoración potenciométrica obtenida para la solución 0.1M de $MnCl_2 + 4H_2O$.

Para determinar el efecto de la concentración del precursor, se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica para dos concentraciones diferentes 0.1M y 0.05M de $MnCl_2 + 4H_2O$, figura 2. Como se puede ver en la figura, para la curva potenciométrica de la solución 0.05M también son evidentes las tres regiones descritas anteriormente; no hay diferencias notables entre las dos curvas de valoración salvo que la región A es más extensa para el sistema que tiene mayor concentración de precursor, ya que se necesita un mayor volumen de la base NH_4OH , para neutralizar el H^+ que existe en la solución.

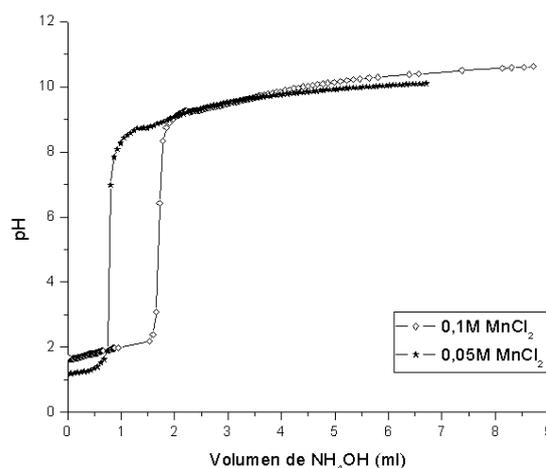


Figura 2: Curva de valoración potenciométrica obtenidas para soluciones con diferentes concentraciones de $MnCl_2 + 4H_2O$.

3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 3 se muestran los espectros de IR de las muestras M1 y M2, de los precipitados así como de las muestras sólidas obtenidas de los lavados y de tratar la muestra a $600^\circ C$. En las tablas 1 y 2 se indican la asignación de grupos funcionales a las principales bandas que aparecen en los espectros.

Observando las tablas 1 y 2 se destaca la presencia de enlaces Mn-O y del grupo OH. De acuerdo con la literatura [4, 6, 7, 8] las bandas indicadas son características del Mn_3O_4 y Mn_2O_3 y $MnOOH$. Las bandas ubicadas entre 416 y 424 cm^{-1} ponen en evidencia la existencia del Mn^{3+} en coordinación octaédrica, las localizadas entre 513 y 534 cm^{-1} del Mn-O en un ambiente octaédrico y las ubicadas entre 581 y 622 cm^{-1} son atribuidas al modo vibracional del Mn-O en sitios tetraédricos.

3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

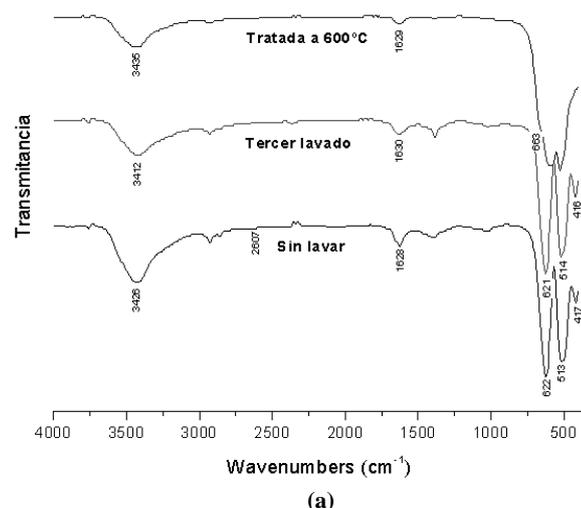
Con el fin de identificar las fases cristalinas presentes en los sólidos, y de observar el efecto que tiene sobre sus características el lavado con solventes de diferente naturaleza, se utilizó DRX.

V (cm ⁻¹) Sin Lavar	V (cm ⁻¹) Tercer Lavado	V (cm ⁻¹) T.T 600°	GRUPOS FUNCIONALES
417	416	-----	Mn ³⁺ en coordinación octaédrica
513	514	534.	Mn-O en ambiente octaédrico
622	621	602	Mn-O en sitios tetraédricos
-----	-----	663	Mn ₂ O ₃
1628	1630	1629	H – O – H
2607	-----	-----	MnOOH
3425	3412	3435	O – H

Tabla 1: Principales bandas de los espectros FTIR correspondientes a las muestras sólidas M1

V (cm ⁻¹) Sin Lavar	V (cm ⁻¹) Quinto Lavado	V (cm ⁻¹) T.T 600°	GRUPOS FUNCIONALES
424	422	-----	Mn ³⁺ en coordinación octaédrica
513	514	527	Mn-O en coordinación octaédrica
621	622	581	Mn-O en coordinación tetraédrica
-----	-----	667	Mn ₂ O ₃
1628	1630	1629	H – O – H
3421	3423	3437	O – H

Tabla 2: Principales bandas de los espectros FTIR correspondientes a las muestras sólidas M2 sin lavar, lavada tres veces con etanol-dietilamina y tratada térmicamente a 600°C



En la figura 3(a) se ilustran los difractogramas de la muestra M1 precipitada con NH₄OH, lavada tres veces con agua más dietilamina, y otra sometida posteriormente a un tratamiento térmico de 600 °C, durante una hora. En la muestra sin lavar, las fases cristalinas más importantes son: γ -Mn₃O₄ (PDF 18-0803), Mn₃O₄ (PDF80-032) y γ -MnOOH (PDF 18-0805).

Al lavar la muestra tres veces con agua y dietilamina, siguen presentes la de γ -Mn₃O₄ y la Mn₃O₄. Después de someter la muestra a un tratamiento térmico a 600°C durante una hora hay una transformación de fase favoreciendo la presencia del Mn₂O₃ (PDF 78-0390) como única fase en el sólido.

En la figura 3(b) se puede observar el difractograma de precipitado de la muestra M2; al igual que la muestra M1 están presentes como fases cristalinas los óxidos de manganeso γ -Mn₃O₄ y Mn₃O₄, y no aparece el oxo hidróxido de manganeso aunque si una fase no identificada. Era de esperar que en los precipitados de M1 y M2 existieran las mismas fases cristalinas pero M1 fue secada sobre una plancha calefactora y M2 en una estufa a la misma temperatura. Esto lleva a concluir que el proceso que se utilice para el secado de las muestras determina las fases cristalinas presentes en el sólido. Después de lavar la muestra cinco veces con etanol más dietilamina siguen presentes los óxidos γ -Mn₃O₄ y Mn₃O₄ y posterior al tratamiento térmico a 600°C durante 1 hora se favorece la presencia del Mn₂O₃, como fase principal en el sólido, aunque siguen presentes, en una pequeña cantidad, los óxidos γ -Mn₃O₄ y Mn₃O₄.

3.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

La figura 5 muestra las fotografías obtenidas con MET correspondientes a las muestras sólidas M1 secadas en una plancha calefactora a 60°C..

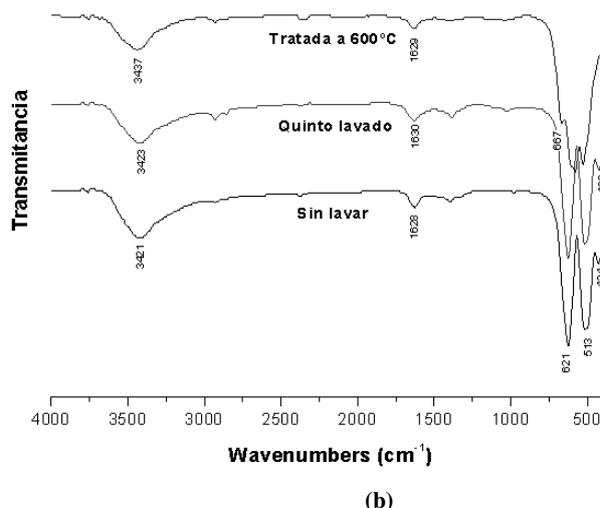


Figura 3: Espectros FTIR correspondientes a las muestras sólidas M1 (a) y M2 (b), tanto del precipitado como de la muestra lavada varias veces, como de la tratada térmicamente a 600 °C

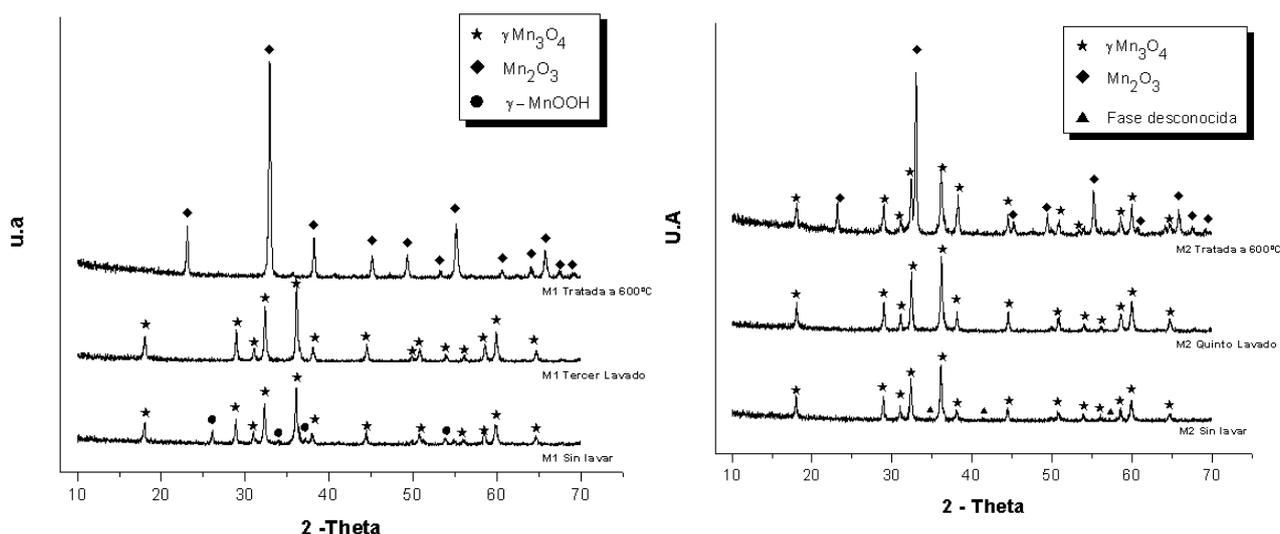


Figura 4: Difractograma de rayos X correspondientes a muestras sólidas M1 (Lavadas con agua + 0.05M de dietilamina) (a) y M2 (Lavada con etanol + 0.05M de dietilamina) (b), tanto del precipitado como de los sólidos obtenidos de los lavados y tratados térmicamente a 600 °C.

En la figura 5(a) se observa la fotografía del precipitado donde predominan partículas esféricas y otras con forma de aguja que según la literatura [4,6] son partículas correspondientes al Mn_3O_4 y al $MnOOH$, respectivamente. Además se puede observar que ellas se encuentran dispersas y tienen un tamaño aproximado entre 10 y 12 nm.

La figura 5(b) corresponde a la muestra después de ser lavada tres veces y como se puede ver las partículas son esféricas, con presencia de lados agudos y tienen un tamaño de aproximadamente 10 y 12.5 nm. En la fotografía 5(c) se muestra el sólido tratado térmicamente a 600 °C durante 24 horas. En ella es evidente la

formación de aglomerados debido a los procesos de transporte de masa que ocurren durante el tratamiento térmico; al ser tan pequeñas las partículas estas interactúan entre si formando enlaces sólidos o cuellos.

La figura 6 muestra la fotografía obtenida con MET de la muestra M2 que se seco a 60°C en una estufa. Al compararla con la figura 5(a) se puede apreciar que hay mayor cantidad de partículas con morfología acicular que pueden corresponder a la fase desconocida presente en esta muestra; también están presentes partículas con forma esférica de tamaño similar a las presentes en la muestra M1.

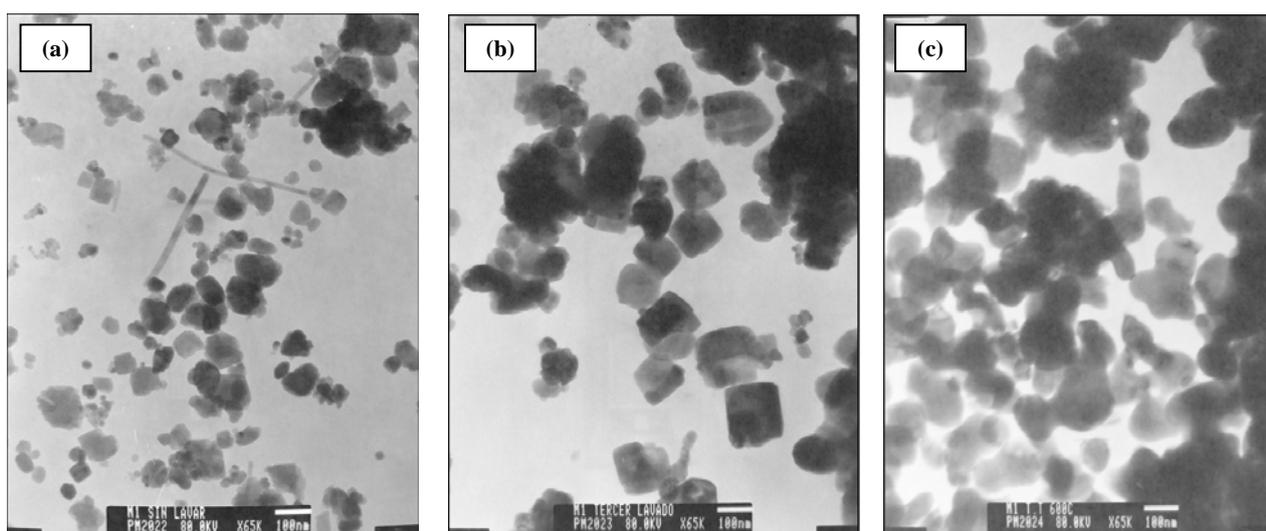


Figura 5: Fotografías obtenidas con MET para las muestras sólidas M1 precipitada con NH_4OH y secada sobre una plancha calefactora a 60°C. (a) Lavada tres veces con agua + 0.05M de dietilamina (b), tratada térmicamente a 600 °C durante 24 horas (C).

Para las muestras obtenidas después de lavar el sólido cinco veces con etanol más dietilamina y realizar el tratamiento a 600°C, se encontró que la morfología y el tamaño de partícula es similar al mostrado en las figuras 5(a) y 5(b).



Figura 6: Fotografías obtenidas con MET para la muestra M2 precipitada con NH_4OH y secada en una estufa a 60 °C.

4 CONCLUSIONES

Considerando los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

- El método de precipitación controlada permite sinterizar óxidos de manganeso nanométricos. El conocimiento adquirido al analizar las curvas de valoración potenciométrica acerca de los diferentes fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante la formación de las partículas, permite obtener polvos con características pre-determinadas en tamaño y forma de partícula, para de esta forma controlar el proceso y garantizar la reproducibilidad de este método de síntesis.
- El método utilizado para secar el precipitado determina las fases cristalinas presentes en la muestra. Aunque siempre están presentes los óxidos $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ y Mn_3O_4 , si la muestra se seca sobre una plancha calefactora aparece un oxi-hidróxido de Manganeso, $\gamma\text{-MnOOH}$ y si es secada en la estufa una fase no identificada
- La naturaleza del solvente utilizado para lavar determina las fases que están presentes al final del proceso, después de tratar las muestras a 600 °C. Así, las muestras lavadas con agua más dietilamina presentan al final del proceso como única fase Mn_2O_3 mientras que en la lavada con etanol más dietilamina además del Mn_2O_3 presenta los óxidos

$\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ y Mn_3O_4 , por lo tanto dependiendo del uso del óxido de manganeso se puede tomar una ruta química u otra.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Greenwood, N. N., y Earnshaw, A., "*Chemistry of the elements*", Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford (Great Britain), 1995 p. 1211-1241.
- [2] M. Anilkumar, V. Ravi, "*Synthesis of nanocrystalline Mn_3O_4 at 100 °C*" Materials Research Bulletin 40, pp. 605–609, 2005.
- [3] Y.Q. Chang, X.Y. Xu, X.H. Luo, C.P. Chen, D.P. Yu, "*Synthesis and characterization of Mn_3O_4 nanoparticles*" Journal of Crystal Growth 264, p.p. 232–236, 2004.
- [4] Yong Cai Zhang, Tao Qiao, and Xiao Ya Hu, "*Preparation of Mn_3O_4 nanocrystallites by low-temperature solvothermal treatment of $\gamma\text{-MnOOH}$ nanowires*", Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) p.p. 4093–4097.
- [5] Yi-Fan Han, Fengxi Chen, Zi-Yi Zhong, Kanaparthi Ramesh, Effendi Widjaja, Lu-Wei Chen, "*Synthesis and characterization of Mn_3O_4 and Mn_2O_3 nanocrystals on SBA-15: Novel combustion catalysts at low reaction temperatures*" Catalysis Communications 7 (2006), p.p. 739–744
- [6] Pierre Gibot, Lydia Laffont, "*Hydrophilic and hydrophobic nano-sized Mn_3O_4 particles*", Journal of Solid State Chemistry 180 (2007), p.p. 695–701.
- [7] Farmer VC, The infrared Spectra of Mineral, Mineralogical Society Monograph, Number 4. London (Great Britain): Mineralogical Society, 1974.
- [8] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4ta Ed. New York (EE.UU): John Wiley & Sons INC., 1986.
- [9] Charles F Baes, Jr, Mesmer Robert E. "*The Hydrolysis of cations*", New York (EE.UU): John Wiley & Sons INC., 1976. p. 219-224

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el proyecto COLCIENCIAS, código 1103-14-17900 bajo contrato RC 275-2005 (ID 1617). Agradecimientos especiales al Sr. Humar Ávila, a la Licenciada Patricia Mosquera de la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca y a la V.R.I de la Unicauca.