

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LA  
CERÁMICA FERROELECTRICA TIPO PLZT BASADA EN EL SISTEMA  
 $\text{Pb}_{0.9} (\text{La}_{1-z/3} \text{K}_z)_{0.1} (\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47})_{0.975} \text{O}_3$  OBTENIDA POR LA TÉCNICA SOL-GEL

JAIRO ALBERTO GOMEZ CUASPUD  
JENNY ALEJANDRA MERA CORDOBA

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO

2003

SÍNTESIS, CARACTERIZACION Y EVALUACIÓN CATALITICA DE LA  
CERAMICA FERROELECTRICA TIPO PLZT BASADA EN EL SISTEMA  
 $\text{Pb}_{0.9} (\text{La}_{1-Z/3} \text{K}_Z)_{0.1} (\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47})_{0.975} \text{O}_3$  OBTENIDA POR LA TECNICA SOL-GEL

JAIRO ALBERTO GOMEZ CUASPU  
JENNY ALEJANDRA MERA CORDOBA

Trabajo de grado realizado para optar el título de Químico(a)

Msc. CARLOS CORDOBA BARAHONA  
DIRECTOR

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO

2003

**“Las ideas y conclusiones aportadas en el Trabajo de Grado son responsabilidad exclusiva de sus autores”.**

**Artículo 1° del Acuerdo N° 324 del 11 de octubre de 1966, emanado del Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.**

**Nota de aceptación**

.....

.....

.....

.....

**Director**

.....

**Jurado**

.....

**Jurado**

San Juan de Pasto, Junio del 2003.

## DEDICATORIA

DEDICO ESTE TRABAJO, EN PRIMER LUGAR A DIOS; QUE HA GUIADO MI CAMINO HASTA ESTE PUNTO DE MI VIDA.

A MI MADRE; PORQUE ME ENSEÑO LA PRIMERA PALABRA Y DESDE ESE ENTONCES APRENDI POR VEZ PRIMERA A PENSAR, A SENTIR Y A VALORAR LAS COSAS QUE ME HA DADO DIOS A TRAVEZ DE LA MANO DE ELLA.

A MARIA ALEJANDRA, PORQUE ME COMPRENDIO Y ME ENSEÑO A LEVANTARME DE CADA CAIDA Y A SEGUIR ADELANTE A PESAR DE TODO.

JAIRO.

DEDICADO A:

DIOS, EL PADRE DEL CIELO.

MIS PADRES Y HERMANA, POR SU COMPAÑÍA  
Y APOYO EN ESTA ETAPA DE MI FORMACIÓN.

JENNY.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan sus agradecimientos:

A DIOS, porque sin su voluntad nada de lo que realicemos es posible.

A la Universidad de Nariño por permitir la formación de muchos profesionales con excelencia y calidad, lo que enriquece aun más nuestros conocimientos y nuestras vidas.

A nuestro asesor de trabajo Msc. Carlos Córdoba Barahona, por guiarnos en este fructífero camino, por su dirección y sobre todo su Amistad.

Al grupo de investigación en Materiales cerámicos y Vítreos, por abrirnos las puertas de su laboratorio y de su amistad para poder desarrollar nuestro trabajo de grado.

Al grupo de los profesores de Química y a todos nuestros compañeros que con su conocimiento y amistad impulsaron la consolidación de todos los trabajos que emprendimos en esta carrera que ahora comienza.

## CONTENIDO

	pág
INTRODUCCIÓN	24
1.CONSIDERACIONES TEORICAS	18
1.1 SOLUCIONES PRECURSORAS	20
1.1.1 Alcoxidos	20
1.1.2 Sales Metálicas	20
1.2 QUIMICA DEL PROCESO SOL-GEL	22
1.2.1 Hidrólisis	22
1.2.1.1 Formación de Ligandos Aquó	24
1.2.1.2 Formación de Ligandos Hidroxo	25
1.2.1.3 Formación de ligandos Oxo	27
1.2.2 Condensación	27
1.2.2.1 Condensación por Olación	29
1.2.2.2 Condensación por Oxolación	31
1.2.3 Gelificación	31
1.2.4 Envejecimiento o Digestión	32
1.2.5 Secado	32
1.2.6 Estabilización y Densificación	33
1.3 PEROVSKITAS EN CATALISIS	34



1.3.1	Definición de Catalizador	36
1.3.2	Clasificación	37
1.3.2.1	Catalizadores Homogéneos	37
1.3.2.2	Catalizadores Heterogéneos	37
1.3.3	Características de un Catalizador	38
1.3.3.1	La Actividad	38
1.3.3.2	La Selectividad	38
1.3.3.3	La Estabilidad	38
2.	MATERIALES Y METODOLOGÍA	40
2.1	SINTESIS, PURIFICACIÓN Y CARACTERIZACION DE PRECURSORES	40
2.2	SINTESIS DE LA CERÁMICA FERROELECTRICA PLZT Y CARACTERIZACION POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	42
2.3	OXIDACION DE ETANOL CON DICROMATO DE POTASIO POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y EVALUACIÓN CATALITICA DE LA CERÁMICA PLZT	43
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	45
3.1	VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL EN LA SÍNTESIS DEL COMPUESTO PLZT	66
4.	CONCLUSIONES	68
5.	RECOMENDACIONES	72
	BIBLIOGRAFÍA	75

## LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 1. Diagrama General del Proceso Sol Gel con sus Diferentes Productos	22
Figura 2. Solvatación de un Catión $M^+$ y un anión $X^-$	23
Figura 3. Estructura Básica de la Celda de PLZT	35
Figura 4. Espectro IR Para el Acetato de Lantano	46
Figura 5. Espectro IR Para el Acetato de Circonio	47
Figura 6. Espectro IR Para el Isopropóxido de Titanio	49
Figura 7. Patrón de Difracción Para PLZT Obtenido Experimentalmente	53
Figura 8. Patrón de Difracción Para PLZT Reportado en la Literatura	53
Figura 9. Patrón de Difracción Para PLZT Obtenido por la Reacción del Estado Sólido	55
Figura 10. Estructura Tetragonal PLZT	57
Figura 11. Estructura Cúbica PLZT	57
Figura 12. Estructura Real PLZT	58
Figura 13. Evolución de la Concentración de Cr (IV) con el Tiempo para Ensayos sin Catalizador y con 0.5 y 1.0 gramos de PLZT	64
Figura 14. Espectro IR para el Ácido Acético	65

## LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Constantes De Red Para el Compuesto PLZT	56
Tabla 2. Concentraciones del Ión Cromato en la Oxidación del Etanol	61
Tabla 3. Concentraciones del Ión Cromato en la Oxidación de Etanol con 0.5g del Catalizador de PLZT	62
Tabla 4. Concentraciones del Ión Cromato en la Oxidación de Etanol con 1.0g del Catalizador de PLZT	63

## GLOSARIO

**ACUOSO:** sustancias o componentes altamente hidratados o en solución.

**AEROGEL:** son aquellos geles que se han obtenido por medio de un secado supercrítico, o también considerados el sobrante de un alcogel cuando se le extrae la parte líquida sin dañar la parte sólida (esto se consigue normalmente mediante la extracción supercrítica).

**AGLUTINANTE:** sustancia química de alta viscosidad que favorece por su capacidad que los procesos de precipitación se retarden.

**ALCALINOS:** elementos metálicos muy activos y altamente electropositivos que constituyen el primer grupo de la tabla periódica.

**ALCOXIDO:** también llamados alcoholatos, son compuestos con fórmula química  $M(OR)_Z$ , son el producto de la sustitución de un catión metálico sobre un grupo alcohólico.

**ALCOGEL (GEL HÚMEDO):** es una sustancia ligeramente rígida que puede extraerse del contenedor original donde se encuentra, y mantenerse fuera de éste. Un alcogel consta de dos partes, una sólida y otra líquida. La parte sólida es la red

tridimensional de partículas de óxido unidas. La parte líquida (el solvente original del sol) rellena el espacio libre que queda alrededor de la parte sólida.

**BANDAS DE VIBRACIÓN:** son la representación de la energía cinética y potencial que poseen las moléculas debido al movimiento de vibración.

**CATALISIS:** ciencia que utiliza cierta clase de materiales para obtener o sintetizar diferentes compuestos orgánicos a partir de material orgánico de menor costo.

**CATALISIS ACIDA:** proceso catalítico que acelera las reacciones de hidrólisis y polimerización a pH muy bajos.

**CATALISIS BASICA:** proceso catalítico que acelera las reacciones de hidrólisis y polimerización a pH muy altos.

**CATALIZADOR:** sustancias capaces de acelerar o retrasar una reacción a conveniencia del proceso.

**CELDA UNITARIA:** estructura cristalina que se origina a partir de la geometría y números de coordinación de los elementos que la conforman.

CERAMICO : cualquier producto hecho de tierra, derivado de materiales como arcillas, silicatos, o en arena y que normalmente requiere la aplicación de altas temperaturas en un horno para obtenerlo.

CINÉTICA QUÍMICA: estudio de las velocidades y de los mecanismos de reacción en las cinéticas químicas.

COLOIDAL: estado natural, donde las partículas que conforman el coloide se encuentran en forma de precipitado.

COMBUSTION: proceso químico mediante el cual se combina un cuerpo combustible con un comburente, como el Oxígeno.

CONGLOMERADO: agrupación o consolidación de cuerpos unidos por una matriz homogénea.

COORDINACION: capacidad que poseen los elementos para combinarse con otros elementos dentro de una estructura cristalina.

CRISTALES: cuerpos con estructura y simetría interna altamente ordenada debida a una organización geométrica de la constitución atómica de la materia.

DENSIFICACION: proceso por medio del cual el sol se va tornando rígido y solidificado para dar origen al gel.

DESPROTONACION: es la perdida de grupos  $H^+$  por parte de las moléculas de agua.

DESTILACIÓN FRACCIONADA: operación básica, empleada en la separación de los componentes de una mezcla líquida con tendencias azeotropicas, en la cual cada componente se obtiene por separado por efecto de los puntos de ebullición.

DIFUSIÓN: proceso en el cual una sustancia se mezcla con otra debido únicamente al movimiento molecular.

ESPECTRO INFRARROJO IR: grafico de absorción o transmitancia en función de la longitud de onda.

ESPECTROSCOPIA IR: es el estudio de la interacción de los átomos y moléculas con la radiación electromagnética comprendida entre las regiones visible y de las microondas.

ESTADOS DE OXIDACIÓN: son los números con los cuales trabajan los diversos compuestos para la realización del enlace químico.

ESTEQUIOMETRICAS: cantidad de moles apropiadas con las que se debe trabajar una reacción.

FERROELÉCTRICO: denominación que recibe el comportamiento de algunos cristales en los que los momentos dipolares eléctricos se orientan paralelamente en regiones mas o menos extensas del cristal.

GEL: es una estructura sólida tridimensional interconectada, la cual se expande a través de un medio líquido y que esta limitado por el tamaño de partícula.

GELIFICACIÓN: proceso que involucra la evaporación de una fase generalmente volátil para formar un gel de consistencia sólida.

HÍBRIDOS ORGANO-INORGANICOS: son compuestos que como su nombre lo indica están formados por una parte orgánica y una parte inorgánica.

HIDRÓLISIS: etapa inicial del proceso Sol- Gel donde se da la solvatación y la desprotonación de los precursores.

ISOTERMA: curva termodinámica caracterizada por desarrollarse a temperaturas constantes



LIGANDO: son cada uno de los átomos o grupos químicos unidos al átomo central.

MECANISMO DE REACCIÓN: ruta que siguen los reactivos hasta convertirse en productos.

PEROVSKITAS: denominación que reciben algunas clases de cerámicas en las cuales su estructura básica es de tipo  $ABO_3$ , donde A y B son los cationes metálicos.

POLICRISTALINO: cuerpo o matriz formada por dos o más clases diferentes de cristales.

POLINUCLEAR: sustancia o compuesto formado por mas de dos clases de átomos diferentes entre sí.

PRECURSORES: son compuestos que se utilizan inicialmente y se someten a las diversas reacciones para obtener el material deseado.

PUNTO DE GEL: momento en que la red de partículas de óxido unidas abarca el contenedor donde se encuentra el sol. Cuando se alcanza el punto de gel, el sol se convierte en Alcolgel.

REACCION DEL ESTADO SÓLIDO: reacción entre óxidos metálicos a altas temperaturas. Técnica muy utilizada para la síntesis de materiales inorgánicos.

RESINA: sustancia sólida o de apariencia pastosa, altamente insoluble y densa.

SALES METÁLICAS: son consideradas un tipo de precursores, donde la molécula orgánica se encuentra directamente unida al catión metálico por enlaces covalentes Metal-Oxígeno.

SOL: suspensión coloidal de partículas sólidas en un medio líquido. Solución de varios reactivos que sufren reacciones de hidrólisis y de condensación. El peso molecular del tipo de óxido que se produce no deja de aumentar. A medida que crecen, estas especies suelen empezar a unirse unas a otras formando una red tridimensional.

SOL-GEL: técnica nueva que se utiliza para la síntesis de diversos materiales cerámicos, la cual se trabaja generalmente en un medio líquido.

SOLUTO: sustancia que se disuelve o se disgrega en un solvente adecuado dependiendo de su polaridad.

SOLVATACION: proceso en el cual los precursores se rodean de moléculas de agua.

**SOLVENTE:** sustancias químicas aptas desde el punto de vista químico para disolver un soluto en particular.

**VELOCIDAD DE REACCIÓN:** es la velocidad con que los reactivos se consumen y los productos se forman.

**XEROGEL:** gel que se obtiene cuando el secado se realiza a temperatura ambiente. Remanente cuando se extrae la parte líquida de un alcogel mediante evaporación o mediante métodos similares. Los xerogeles pueden conservar su forma original, aunque a menudo se agrietan.

## RESUMEN

Por medio de la técnica sol-gel, se pueden preparar polvos cerámicos de alta pureza química y morfología específica basados en las posibilidades de formación de redes a bajas temperaturas, que finalmente conducen a la formación progresiva de óxidos metálicos por tratamiento en caliente. Tal es el caso de la cerámica PZT basada en el sistema  $Pb_{0.9}(La_{1-z/3}K_z)(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.975}O_3$  abreviadamente (PLZT), esta se obtuvo a partir de la mezcla de los Acetatos de Lantano, Zirconio y Plomo e Isopropóxido de Titanio, los cuales se sintetizaron y caracterizaron por espectroscopia Infrarroja; el compuesto PLZT obtenido se identificó en la fase tetragonal por DR-X y se calcularon las constantes de red en el programa DICVOL-91.

Además, como un aporte adicional se evaluó las propiedades catalíticas de la cerámica en la oxidación de Etanol con Dicromato de Potasio, encontrándose una relación proporcional entre la cantidad de catalizador empleado y el ión cromato reducido. Finalmente el Ácido Acético obtenido en la oxidación se analizó por espectroscopia IR.

## ABSTRACT

By means of the sol-gel technique, they can be prepared high chemical purity and morphological ceramic powders based on the possibilities of nets formation to low temperatures that finally be have to the progressive formation of metallic oxides by treatment in hot. Such it is the case of the PLZT ceramic based on the  $Pb_{0.9}(La_{1-z/3}K_z)(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.975}O_3$  system, abbreviated (PLZT), this was obtained from the mixture of the corresponding Acetates of Lanthanum, Circonium, Lead and Titanium Isopropóxide, which were synthesized and characterized by infrared spectroscopy; the compound PLZT obtained, was identified in the tetragonal phase by DR-X and the net constants were calculated in the DICVOL-91 program.

Also, as an additional, contribution, it was evaluated the ceramic catalytics properties in the oxidation of Ethanol with Potassium Dichromate, being found a proportional relation between the quantity of catalyst used and the Chromate Ion reduced. Finally the Acetic Acid obtained in the oxidation was analyzed by IR spectroscopy.

## INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente las tecnologías de las cerámicas y los vidrios han sido siempre el dominio de la química de la alta temperatura, usando una variedad de métodos para producir una muestra que se calcinaba en un horno, sirviendo este último como un laboratorio químico para la síntesis de un gran número de compuestos. El proceso sol-gel, ha cambiado esta situación, convirtiéndose en una de las técnicas más completas para la fabricación de vidrios, cerámicas y en general de un elevado número de compuestos inorgánicos debido a la propiedad de efectuar variaciones en el proceso de síntesis y a las temperaturas de fusión relativamente bajas que se manejan, considerándose esta última como uno de los aspectos más fascinantes de esta técnica.

La química del sol-gel esta basada en la hidrólisis y la condensación de metal alcóxidos y sales metálicas, que por un tratamiento térmico finalmente se convierten en óxidos inorgánicos.

El interés del presente trabajo, es aportar herramientas e información en la síntesis e identificación por difracción de rayos X de una composición reportada por J. Mal y R.N.P Choudhary de  $Pb_{0.9} (La_{0.1} K_{1-z/3})(Zr_{0.53} Ti_{0.47})_{0.975} O_3$ , para valores de  $K = 0$ ; (PLZT), por el método sol-gel, empleando materiales precursores de Lantano y Zirconio, y Titanio, igualmente sintetizados en forma de sales

metálicas y alcóxidos respectivamente, los cuales fueron caracterizados por espectroscopia Infrarroja.

Finalmente, como un aporte adicional al estudio de la cerámica de PLZT se evaluó sus propiedades catalíticas en la oxidación de Etanol a Ácido Acético. Planteando así una posible aplicabilidad a nivel básico o industrial para su utilización en diversos campos a corto o mediano plazo con alta eficiencia y bajos costos de producción.

## 1. CONSIDERACIONES TEORICAS

El Plomo Lantano Circonio Titanio (PLZT), pertenece a una familia específica de cerámicas cristalinas denominadas PEROVSKITAS, tradicionalmente esta clase de materiales han sido dominio de la química de la alta temperatura, combinando estequiométricamente sus óxidos componentes <sup>8, 10, 11, 19</sup> las propiedades de esta clase de materiales, están estrechamente relacionadas con el método de preparación que se utilice para su síntesis, de modo que cualquier cambio en los detalles de procesamiento puede conducir a grandes alteraciones en las propiedades del producto final <sup>79, 64</sup>; por ello, la elección y el diseño del método de síntesis debe ser apropiado de manera que se controlen todas las variables posibles existentes, lo cual es muy importante para obtener materiales con propiedades estructurales, superficiales y morfológicas deseadas <sup>3, 14, 26, 28, 29</sup>.

Actualmente, la técnica sol-gel es un procedimiento a partir del cual se puede preparar, a temperaturas relativamente bajas, materiales muy puros de un alto grado de homogeneidad que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales <sup>3, 20, 24, 33</sup>.

Según Pierre<sup>65</sup> y Garrioth<sup>30</sup> afirman que los productos derivados del proceso sol-gel pueden obtenerse en forma monolítica o en forma de polvo fino con elevadas superficies específicas y por lo tanto dotados de una gran reactividad



química, característica de una alta importancia en el campo de la catalisis. Este método de preparación, involucra la evolución de redes inorgánicas a través de la formación de una suspensión coloidal (Sol) y la gelación del sol para formar una red en una fase líquida continua (Gel) <sup>63, 64, 65</sup>. Dentro de el existen dos variantes que, aunque tienen en común su paso por una fase en estado de gel, son esencialmente diferentes en sus productos de partida y en sus primeras etapas de reacción, en estos se parte de precursores provistos de una característica de miscibilidad. Se distinguen dos grandes grupos de precursores a saber:

Los alcóxidos y las sales metálicas, en el primer caso obteniéndose una suspensión coloidal o hidrosol y en el otro, compuestos metalorgánicos disueltos habitualmente en un medio adecuado, propiamente el nombre de sol-gel debe ser solo aplicado al primero de estos <sup>25, 26</sup>.

Los precursores tanto sales metálicas como alcóxidos, son el punto de partida para el estudio de la técnica sol-gel, en el caso particular de la síntesis de óxidos cerámicos, existen tres casos diferentes para la preparación de estos <sup>26, 37, 39, 65</sup>, cuando se obtienen:

1. A través de la mezcla de dos alcóxidos.
2. A través de la mezcla de dos sales metálicas.
3. A través de la mezcla de un alcóxido con una sal metálica.

En el caso particular de la síntesis del compuesto PLZT, este fue obtenido con precursores en forma de alcóxidos y sales metálicas, como lo es el caso del Isopropóxido de Titanio y las sales de Plomo, Lantano y Circonio en forma de acetatos respectivamente, esto debido en muchos casos al elevado costo que pueden representar los alcóxidos de metales de transición o a la dificultad que representa su obtención junto con el grado de solubilidad, que algunos elementos en particular presentan, lo que dificulta su empleo en la síntesis. Por lo tanto es común el uso de sales metálicas combinadas con alcóxidos<sup>26, 68, 71, 72</sup>.

## 1.1 SOLUCIONES PRECURSORAS

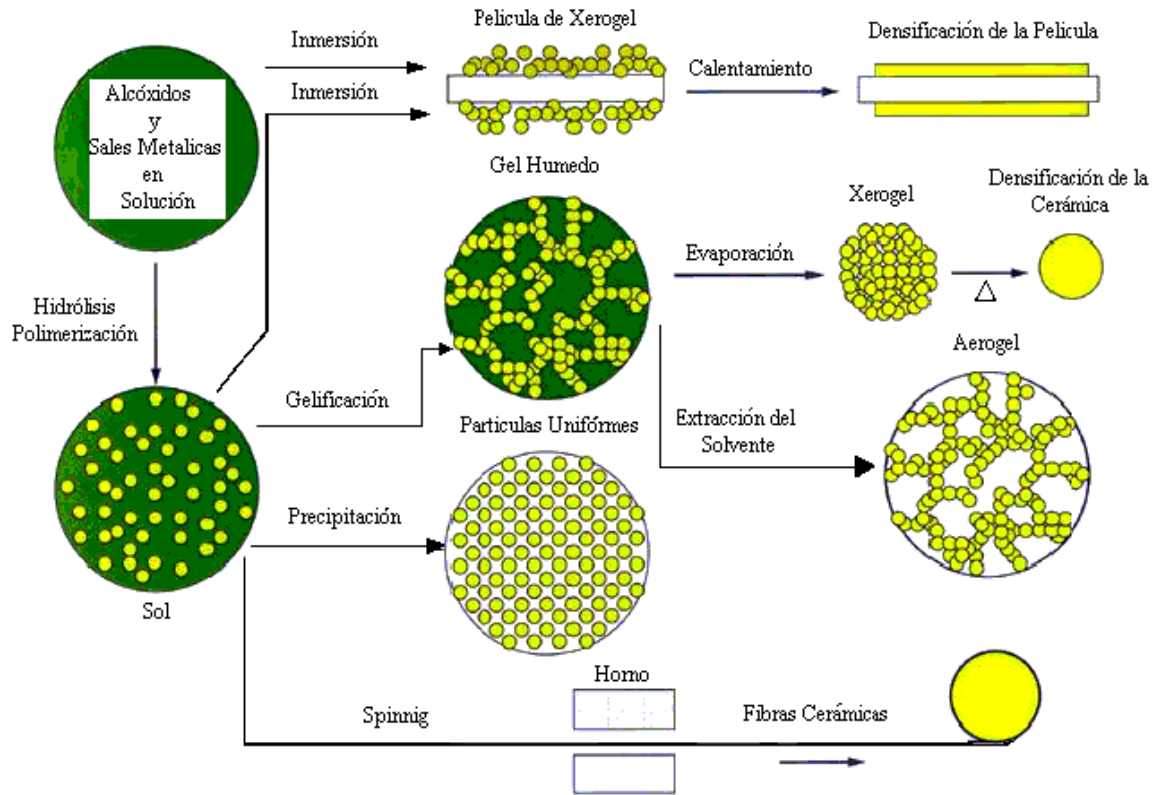
**1.1.1 Alcóxidos.** Los alcóxidos, son compuestos con fórmula química  $M(OR)_Z$ , estos generalmente deberán estar disueltos en un solvente como alcoholes o cualquier sustancia orgánica volátil, que asegure una buena hidrólisis-condensación para la formación de los óxidos cerámicos correspondientes<sup>65</sup>.

**1.1.2 Sales Metálicas.** Según Pierre<sup>65</sup>, cuando las sales metálicas son usadas como precursores, estas deben estar disueltas en un medio acuoso. La sal metálica con fórmula general  $MX$  se disocia en dos iones que se dispersan en la solución; de los cuales los aniones  $X$  son en algunas ocasiones considerados como impurezas; sin embargo, estos pueden ser eliminados sistemáticamente para producir los correspondientes óxidos cerámicos.

Estas dos clases de precursores pueden tras diversas etapas de mezcla, condensación y polimerización evolucionar a geles formando una red tridimensional con una microestructura de escala coloidal formada por una estructura sólida continua junto a una fase líquida también continua ambas interconectadas de manera estable. La continuidad de esta estructura sólida, es la que le proporciona la característica de elasticidad al gel según lo afirma Sánchez <sup>71</sup> y Rude <sup>70</sup>.

Los distintos procesos a los que se pueden someter los geles y los correspondientes productos que se obtienen, se rigen por etapas de digestión o envejecimiento y secado a presión ambiente, lo que conlleva generalmente a una gran reducción del volumen original obtenido. De esta manera se pueden obtener diversas clases de productos a partir del sol original como lo indica el siguiente diagrama <sup>102</sup>:

Figura 1. Diagrama general del proceso sol gel con sus diferentes productos.



A continuación se exponen mas detalladamente las distintas etapas que se siguen en el proceso sol gel, considerando para su mejor entendimiento, ejemplos generalizados para la gelificación de una sal inorgánica o un alcóxido.

## 1.2 QUIMICA DEL PROCESO SOL GEL

**1.2.1 Hidrólisis.** Las suspensiones coloidales ó soles de los precursores se forman por la mezcla de los mismos en un disolvente adecuado (normalmente

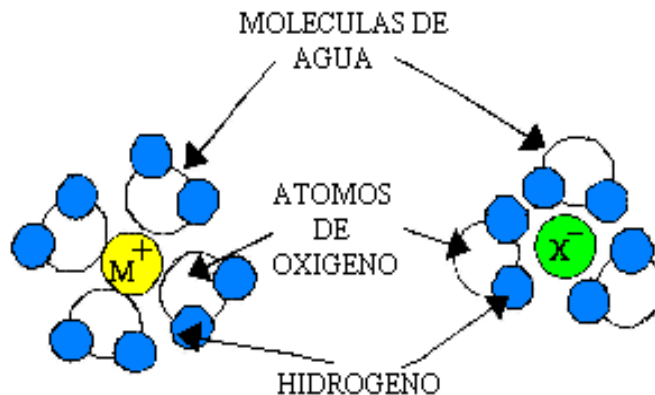
agua para las sales inorgánicas y alcoholes o solventes orgánicos para los alcóxidos) a un valor de pH que prevenga la precipitación <sup>57, 101</sup>.

Cuando se disuelve una sal inorgánica en agua pura, los cationes metálicos  $M^{Z+}$ , sé solvatan con moléculas de agua, rodeándose de una esfera de hidratación, causada por las moléculas de agua que forman enlaces parciales de Oxígeno con el cation metálico por la diferencia de carga entre los dos átomos según <sup>65</sup>:

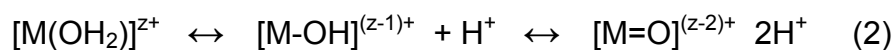


Lo cual puede apreciarse mas observando el siguiente gráfico, en el cual varias moléculas de agua rodean al cation metálico M y de igual manera al anión correspondiente X:

Figura 2. Solvatación de un cation  $M^+$  y un anión  $X^-$ .



Para cationes de metales de transición, la transferencia de cargas se produce entre los orbitales de la molécula de agua y los orbitales *d* vacíos del metal de transición, esto hace que el Hidrógeno quede parcialmente cargado positivamente haciéndose más ácida la molécula de agua <sup>1, 6, 65</sup>. Dependiendo de la acidez del agua, y por tanto de la magnitud de la transferencia de carga, se produce el siguiente equilibrio, que se define como hidrólisis:



En esta ecuación se definen tres tipos de ligandos presentes en medio acuoso (no complejantes), los cuales son de gran importancia en la comprensión de la naturaleza del proceso sol gel, los cuales son:

[M-(OH<sub>2</sub>)] Ligando “aquó”.

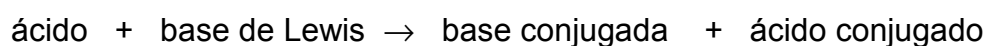
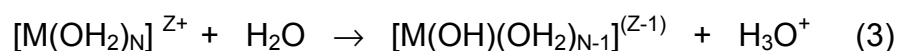
[M-OH] Ligando “hidroxo”.

[M=O] Ligando “oxo”.

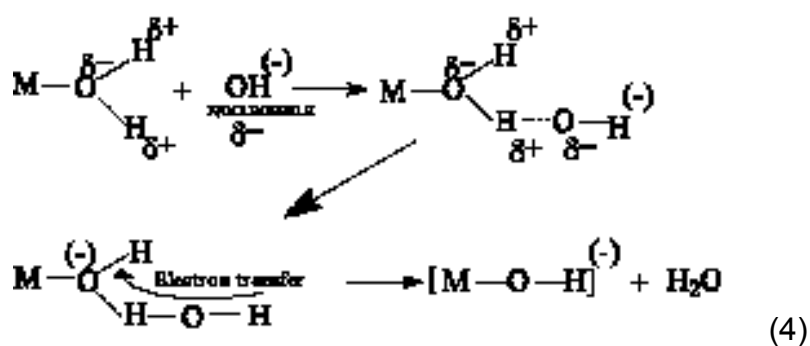
**1.2.1.1 Formación de Ligandos Aquó.** Los ligandos aquó formados a lo largo del proceso de hidrólisis, serán aquellos que se dan por la solvatación del catión metálico por acción de las moléculas de agua, que se agrupan alrededor de este último por la diferencia de cargas que ambos experimentan tanto el agua (debido al átomo de Oxígeno, parcialmente cargado negativamente), como el catión

metálico (con carga altamente electropositiva), formando enlaces parciales que contribuyen a la formación de los hidróxidos metálicos <sup>1, 20, 36</sup>.

**1.2.1.2 Formación de Ligandos Hidroxo.** En el caso de la formación del ligando hidroxo, cuando el metal solvatado es un ácido y la molécula de agua actúa como una base de Lewis <sup>58, 65, 81</sup>, la reacción correspondiente será la siguiente:



Una forma equivalente de la reacción de desprotonación explica la formación de ligandos hidroxo por adición de una base a la solución. Esta reacción presenta el siguiente mecanismo reportado por Pierre <sup>65</sup>.

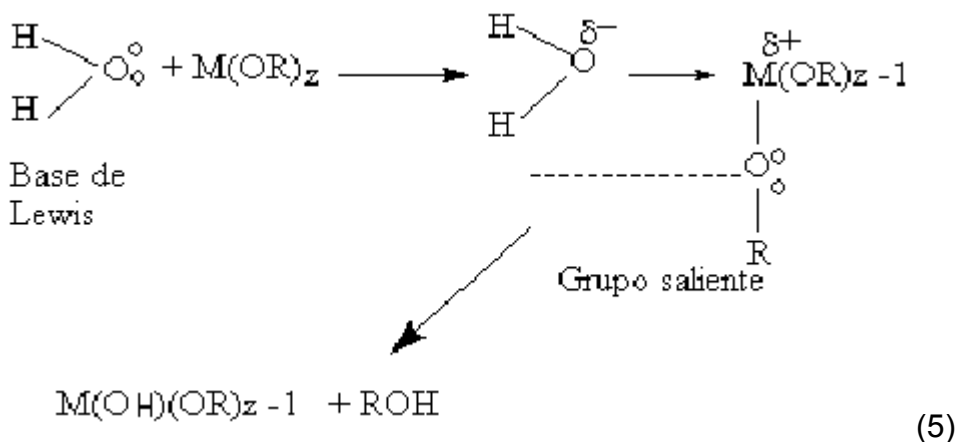


En este mecanismo, un ion nucleofílico libre OH<sup>-</sup> ataca un átomo de hidrógeno de una molécula de agua enlazada al metal M en la primera etapa de la solvatación.

Este hidrógeno lleva una carga parcial positiva, y la carga electrónica se transfiere mientras esto ocurre entre el ion  $\text{OH}^-$  y el complejo metálico original. Consecuentemente la carga parcial del grupo  $\text{H}_2\text{O}$  compuesto del ion  $\text{OH}^-$  y el átomo de hidrógeno atacado incrementando la carga del agua. En este momento se da la liberación del complejo metálico por acción de la molécula de agua, estas reacciones de desprotonación ocurren de una manera compleja y extensa <sup>65</sup>.

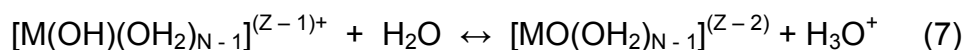
En el caso de los alcóxidos, el correspondiente mecanismo para la formación del ligando hidroxilo, se ilustra en la siguiente reacción la cual, consiste en la sustitución nucleofílica en la cual una molécula de agua ataca el alcóxido <sup>58, 65</sup>.

Dependiendo de la cantidad de agua y precursor, la hidrólisis puede producirse completamente  $\text{M}(\text{OH})_z$  o parcialmente  $\text{M}(\text{OR})_{z-1}(\text{OH})_z$ , según el siguiente mecanismo:





**1.2.1.3 Formación de Ligandos Oxo.** La formación de este ligando tanto en las sales metálicas como en los alcóxidos se dan generalmente con ayuda de un agente químico que actúa como una base de Lewis, las cuales desarrollan el papel de nucleofilos fuertes; formando óxidos ácidos. Para los alcóxidos (ecuación 6) y una base conjugada en el caso de las sales metálicas (ecuación 7), esta base de Lewis puede ser una molécula de agua o grupos  $\text{NH}_3$ , según Mazdiyasni <sup>56</sup>, estos deben ser catalizados para favorecer la formación de los ligandos oxo.



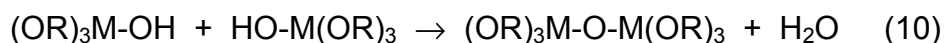
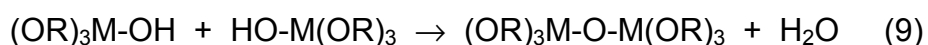
**1.2.2 Condensación.** En esta etapa se producen reacciones de condensación por formación de puentes hidroxilo ( $\text{M}-\text{OH}-\text{M}$ ) o puentes oxo ( $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ ). Por definición, en estas reacciones se libera una molécula pequeña, como agua (precursores inorgánicos) o alcoholes (precursores orgánicos) <sup>90, 98</sup>.

Según Wade <sup>96</sup>, en los precursores inorgánicos, donde el metal se encuentra en forma de complejo acuó-hidroxilo, la condensación tiene lugar normalmente por un proceso de sustitución nucleofílica, donde las especies  $\text{M}-\text{OH}$  actúan como nucleofilos y las moléculas de agua como grupos salientes:



Además los precursores eléctricamente cargados, no pueden condensar indefinidamente y alcanzar así una fase sólida. En realidad, la policondensación se limita en estos casos a la formación de policationes, debido a que los grupos OH de las especies catiónicas que se van formando pierden su carácter nucleofílico deteniéndose la condensación en una fase determinada, dependiente de las condiciones experimentales adoptadas y en particular del pH del medio <sup>3, 55, 93</sup>.

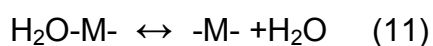
Para el caso del alcóxido metálico como precursor, las reacciones de condensación, se producen de forma semejante:



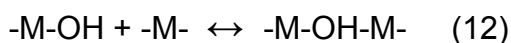
Este tipo de reacciones pueden continuar en procesos de polimerización, formándose polímeros de cientos y miles de unidades monómeras, lineales y ramificados <sup>58, 96</sup>.

Tanto en las sales metálicas como en los alcóxidos las reacciones de condensación pueden darse por dos vías a saber la Olación y la Oxolación <sup>65</sup>.

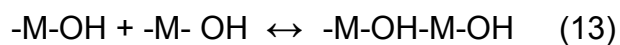
**1.2.2.1 Condensación por Olación.** Este proceso se lleva a cabo en sales metálicas inicialmente con el atrapamiento del ligando hidroxilo entre dos átomos metálicos por la baja carga de los cationes, en este caso se sufre un mecanismo de disociación  $S_N1$ <sup>58, 65</sup>.



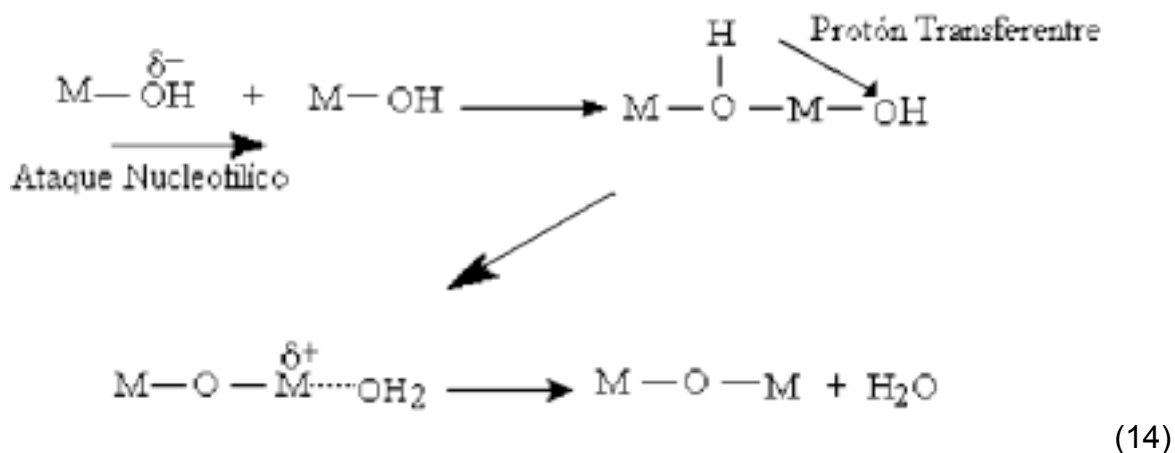
Donde:



De esta manera se da una reacción de adición nucleofílica ( $A_N$ )<sup>58, 96</sup>, la cual también es posible cuando el número de coordinación del átomo metálico se incrementa, en este caso:



Para el caso de los alcóxidos, el primer paso es la formación del puente "ol" como se muestra en la siguiente reacción:



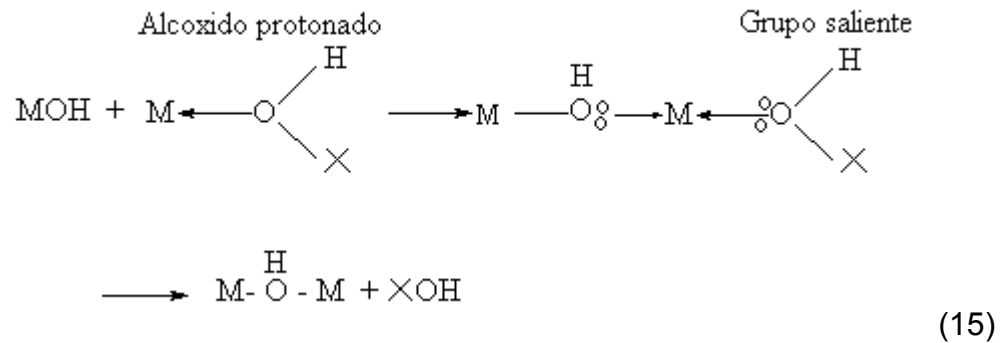
Este puente primero es estabilizado entre dos átomos metálicos para que se pueda desarrollar la transformación y la formación de un puente “oxo” a través de un mecanismo de sustitución nucleofílica  $S_N2$ <sup>58, 65</sup>.

Según Yamane<sup>98</sup> una reacción cualquiera de sustitución nucleofílica requiere de tres partes específicas a saber:

1. Un electrón cargado donador, denominado nucleofilo. Este es el átomo o grupo molecular con una alta carga parcial negativa  $\delta^-$ .
2. Un electrón aceptor, denominado electrofilo, este es el catión metálico M con una carga parcial positiva  $\delta^+$ .
3. Un grupo separable fácilmente removible, este es el ligando del metal M con una alta carga parcial positiva  $\delta^+$ .

De esta manera, el proceso de condensación evoluciona a la siguiente etapa que consiste en la gelificación del material.

**1.2.2.2 Condensación por Oxolación.** En la condensación por oxolación siempre se involucra la formación de un puente “ol” que se transforma en el ligando oxo, a través de sustituciones nucleofílicas  $S_N2$ . La reacción generalizada para los alcóxidos (R) y las sales metálicas (H) se muestra a continuación donde X = R ò H:



**1.2.3 Gelificación.** Las reacciones de condensación y policondensación siguen produciéndose, y el precursor evoluciona con el tiempo hasta convertirse en un gel, que se define como una red tridimensional con microestructura de escala coloidal, formada por la interconexión de una estructura sólida continua junto con una fase líquida continua. En el caso de que el precursor sea un alcóxido, normalmente solo con el agua añadida es suficiente para obtener el gel; sin embargo, como ya se ha comentado, si el precursor es una sal inorgánica, las

reacciones de condensación-policondensación están limitadas, y es necesario la adición de una base que aumente el pH del medio para que el gel llegue a formarse. El momento (o el grado de reacción) en el cual se forma el gel es llamado punto de gelificación<sup>63, 64 65, 74</sup>.

**1.2.4 Envejecimiento o Digestión.** El envejecimiento del gel consiste en mantenerlo por un periodo de tiempo (de horas a días) en el líquido que lo envuelve. Las reacciones de policondensación y la formación de enlaces no se detienen en el punto de gelificación, continúan produciéndose si el gel se mantiene en digestión. Se producen procesos de disolución-reprecipitación en el interior de los poros del gel, lo que incrementa el espesor de las uniones entre partículas y la porosidad decrece<sup>74, 104</sup>. También se producen fenómenos de sintéresis, que consisten en la disminución espontánea, por la formación de nuevos enlaces en reacciones de condensación, de la estructura del gel, y como resultado la expulsión de líquido de los poros. Todos estos procesos aumentan la fortaleza de la estructura del gel, que le proporcionará una mayor resistencia a la sinterización en las etapas de secado<sup>26, 65</sup>.

**1.2.5 Secado.** En esta etapa el líquido que se encuentra en la estructura de poros del gel es eliminado. La evaporación de este líquido a presión ambiente, que conduce a los xerogeles, aumenta la presión capilar dentro de los poros y provoca la reducción de la estructura del gel. Si el diámetro del poro es pequeño, se producen grandes presiones capilares, que pueden conducir a una ruptura brusca

de la estructura del gel. La extracción del líquido en condiciones supercríticas, que conduce a los aerogeles, no produce tensiones capilares, y la estructura del gel se mantiene en gran medida, por lo que los aerogeles poseen grandes volúmenes de poros y muy bajas densidades con una estructura de poro que se extiende entre los niveles de la nanoescala y que por tanto abarca desde los microporos hasta los macroporos <sup>26</sup>.

**1.2.6 Estabilización y densificación.** Pierre <sup>65</sup> y Hench <sup>36</sup>, afirman que la transformación del hidrosol (dispersión coloidal en agua; en el caso de las sales metálicas) y/o del alcósol (dispersión coloidal en alcohol; en el caso de los alcóxidos), en gel se lleva a cabo por un proceso de estabilización o gelificación que se inicia en el proceso de condensación con un fuerte aumento de la viscosidad y que finalmente conduce a una coagulación con la formación de un material rígido altamente poroso, dando lugar después a un retículo tridimensional. La transformación final de un material cerámico se logra sometiendo el gel ya densificado a un calentamiento hasta temperaturas por lo general superiores a 800 °C. A lo largo de este tratamiento térmico se va a ir eliminando el agua que contiene el gel en elevada proporción y se va a ir produciendo una progresiva densificación del mismo.

Fernández <sup>26</sup>, afirma que la mayor parte del agua libre retenida entre sus poros desprende a temperaturas inferiores o iguales a 110 °C; la que se halla adsorbida superficialmente requiere un calentamiento por encima de los 150 °C, y finalmente

el agua reticular fijada a la estructura en forma de grupos OH no se llega a perder totalmente ni a temperaturas muy elevadas además de esta deshidratación escalonada se va a producir en esta etapa la eliminación de otros componentes mas o menos volátiles resultantes de la descomposición de algunas de las sales incorporadas a la mezcla. La pérdida de estos componentes va acompañada de una disminución de la porosidad y por lo tanto de la superficie específica ya que parte de los poros más pequeños se cierran y parte se rompen formando otros de mayor tamaño.

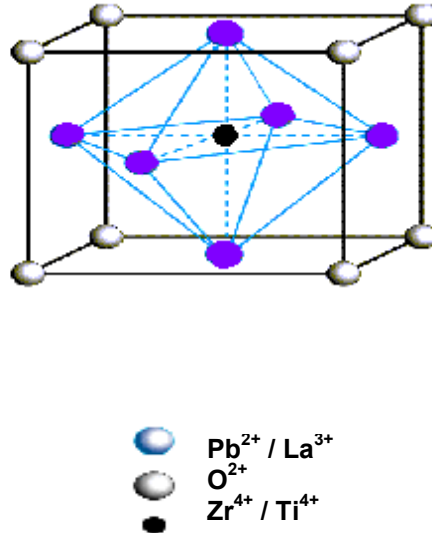
Los grupos OH residuales y más aun, las impurezas de iones alcalinos que eventualmente acompañan a la mezcla actúan como mineralizadores y pueden inducir la cristalización del gel a temperaturas no muy altas. Para reducir este riesgo generalmente debe efectuarse un lavado del gel <sup>45, 46, 53</sup>.

### **1.3 PEROVSKITAS EN CATALISIS**

Los óxidos tipo Perovskita manifiestan propiedades catalíticas inherentes a esta clase de compuestos, debidas a la presencia de cationes metálicos <sup>61</sup>. En la celda unitaria de la estructura perovskita tipo PLZT, los iones de Plomo ocupan las esquinas de la celda, este lugar es comúnmente conocido como sitio A, los oxígenos ocupan las caras de la celda en los sitios denominados O, y el Titanio y el Circonio el centro de la celda octaédrica o sitio B <sup>103, 105</sup>.



Figura 3. Estructura básica de la celda de PLZT.



La presencia de elementos de transición, en la posición del átomo A y de un ión metálico de transición en la posición B, consolidan a esta clase de compuestos como potenciales catalizadores en la combustión y oxidación de un gran número de hidrocarburos, principalmente controladas por las propiedades fisicoquímicas de los cationes metálicos del sitio B, y la configuración electrónica del electrón d, donde las propiedades químicas y físicas de dichos óxidos son muy importantes en esta clase de procesos <sup>84, 86, 92</sup>. Voorhoeve <sup>94</sup>, propuso dos tipos de procesos catalíticos para los catalizadores de tipo perovskita; uno es el intrafacial y el otro el proceso suprafacial; el proceso intrafacial, que incluye la liberación de oxígenos desde la celda o el proceso contrario del compuesto a catalizar hacia la celda, muestran el comportamiento redox. El proceso suprafacial es la reacción sobre la superficie donde la especie absorbida participa fuertemente, la superficie de la reja

y el oxígeno absorbido sobre la superficie, no es aun suficientemente clara y debería distinguirse por la discusión del papel del oxígeno en el proceso de oxidación parcial<sup>95, 100</sup>.

Usualmente se ha mostrado al oxígeno de la celda como el facilitador de muchas reacciones parciales de oxidación y sus actividades catalíticas son con frecuencia determinadas por las propiedades de estos óxidos<sup>87, 97</sup>. Particularmente la energía de enlace del oxígeno esta relacionada con los procesos parciales de oxidación, siendo una de las propiedades físicas más importantes en esta clase de reacciones. En cuanto a la oxidación de alcoholes se han estudiado procesos que permitan la maximización en la formación de la oxidación parcial, mientras se minimiza la formación de subproductos indeseables tales como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, así como tiempos de contacto con el catalizador, bajo condiciones determinadas de temperatura, pH y presión, Debiéndose efectuar un control estricto de las condiciones de catálisis, las cuales influyen decisivamente en la obtención de los compuestos finales como lo reportan diversos autores<sup>4, 66, 80, 83</sup>.

**1.3.1 Definición de Catalizador.** Se conoce que un catalizador es una especie química, capaz de acelerar una reacción sin ser consumido por esta<sup>28</sup>. Barrow<sup>9</sup>, señala que la forma general como actúan todos los catalizadores, puede comprenderse considerando una reacción en disolución catalizada por un soluto añadido a la misma, y es fácil determinar el papel exacto de un catalizador en reacciones homogéneas. Sin embargo en la catálisis heterogénea es mas

complicado este campo, en donde el catalizador es generalmente un cuerpo sólido, sobre el cual actúa una sustancia gaseosa o líquida, aspecto que estudiaremos en este trabajo, al utilizar bloques de PLZT reaccionando con compuestos líquidos orgánicos.

Varios autores <sup>31, 43, 47, 95</sup>, trabajan la catálisis con perovskitas, y la gran mayoría, han empleado elementos alcalinos, manganitas y zeolitas para dichos procesos y sin embargo es poco reportado para el caso de la estequiometría que se estudió en este trabajo.

**1.3.2 Clasificación.** Hay varias maneras de clasificar las sustancias catalíticas, pero ninguna es totalmente satisfactoria. Una de las más conocidas se basa en la fase en que se encuentran los catalizadores como lo reportan <sup>43, 47</sup>.

**1.3.2.1 Catalizadores Homogéneos.** Si ellos están presentes en la misma fase de los reactantes; es decir que los catalizadores están presentes como solutos en una mezcla de reacción líquida <sup>47</sup>.

**1.3.2.2 Catalizadores Heterogéneos.** Si ellos están presentes en una fase diferente, generalmente, el catalizador esta presente en fase sólida y los reactantes en fase líquida o como gases. La reacción catalizada ocurre en la interfase, es decir en la superficie del catalizador <sup>43, 47</sup>.

**1.3.3 Características de un Catalizador.** Droguett <sup>22</sup> afirma que “un catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico”. Entre estas se encuentra: la actividad, selectividad y estabilidad.

**1.3.3.1 La Actividad.** Puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En términos aplicados es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de productos por unidad de sólido catalizador <sup>22, 88</sup>.

Sin embargo la conversión de los reactivos esta limitada por las características termodinámicas de las especies reaccionantes, definidas por la constante de equilibrio de la reacción. El catalizador acelera la reacción, sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio <sup>22, 85</sup>.

**1.3.3.2 La Selectividad.** Es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias <sup>84</sup>.

**1.3.3.3 La Estabilidad.** Es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso

suficiente para aplicarlo industrialmente. Un catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos durante la reacción. La pérdida de estabilidad se atribuye generalmente a las siguientes causas <sup>84</sup>:

- a) Envenenamiento: consiste en la absorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios de sólido generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse <sup>84</sup>.
- b) Ensuciamiento: se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos <sup>84</sup>.
- c) Envejecimiento: es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica a causa de la recristalización o fusión mutua (sinterizado). Esto ocurre principalmente por las altas temperaturas de funcionamiento <sup>84</sup>.

## 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

### 2.1 SÍNTESIS, PURIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES

Los precursores de Lantano, Circonio y Titanio empleados en la Técnica Sol-gel, se sintetizaron basados en la metodología reportada por J. Mal y RNP Choudhary <sup>52</sup> en la estequiometría de  $Pb_{0.9} (La_{1-Z/3} K_Z)_{0.1} (Zr_{0.53} Ti_{0.47})_{0.975} O_3$ , para valores de  $Z = 0$ .

Inicialmente se sintetizaron los acetatos de Lantano y Circonio; el primero de estos se preparó a partir de Nitrato de Lantano ( $La(NO_3)_3$ ) (GR grade, M/s Jonson Chemical Co. Ltd) el cual se obtuvo a través de la disolución de 20g del óxido correspondiente ( $La_2O_3$ ) (Carlo Erba RP., Milano, Italia) en 100 ml ácido Nítrico concentrado ( $HNO_3$ )<sub>c</sub>. Para el caso del Acetato de Circonio se utilizó su nitrato correspondiente  $Zr(NO_3)_3$  (GR grade, Carlo Erba Chemic., Milano, Italia).

Los nitratos de ambos metales se sometieron a reacción con Hidróxido de Amonio concentrado, formando los hidróxidos insolubles, los cuales se filtraron y lavaron por separado, con adición de pequeños volúmenes de agua caliente, con el fin de eliminar subproductos derivados de la reacción. Posteriormente dichos hidróxidos se disolvieron en un volumen adecuado de Ácido Acético glacial ( $CH_3COOH$ ) y de esta manera se obtuvo cada acetato; que se sometieron a destilación

fraccionada con el fin de eliminar el exceso de Ácido Acético y agua; finalmente, se purificaron por recristalización en agua bidestilada y Etanol <sup>49, 67</sup>.

Posteriormente se sintetizó, el Isopropóxido de Titanio a partir del Sulfato de Titanio ( $Ti(SO_4)_2$ ), ( M/s. E. Merck- Schuchardt, Germany) disuelto en un volumen de agua, el cual se hizo reaccionar con Isopropóxido de Sodio, este último obtenido por la reacción del 2-propanol con Sodio metálico, hasta que no hubiera formación de Hidrogeno gaseoso.

De igual forma que los acetatos de Lantano y Circonio, el Isopropóxido de Titanio se sometió a destilación fraccionada con el fin de eliminar el agua y el alcohol Isopropílico que no pudo haber reaccionado, luego se purificó por recristalización en agua bidestilada y Etanol <sup>49</sup>.

El precursor de Plomo se utilizó en la síntesis como acetato puro (GR grade, M/s. E. Merck).

Finalmente, los precursores sintetizados se identificaron por medio de su punto de fusión y por espectroscopia IR en el rango de  $4000$  a  $500\text{ Cm}^{-1}$ .

## **2.2 SÍNTESIS DE LA CERÁMICA FERROELÉCTRICA PLZT Y CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Para la síntesis del compuesto PLZT por la Técnica sol-gel, los acetatos de Plomo Lantano y Circonio se combinaron en proporciones estequiométricas; la mezcla resultante que contiene los tres cationes se adicionó lentamente tras agitación continua a un volumen de Isopropóxido de Titanio, este último disuelto en un volumen proporcional de n-butanol. El sistema se agitó constantemente con ayuda de un imán magnético por media hora con el fin de asegurar una mezcla adecuada. Finalmente se adicionó ácido cítrico (M/s. E. Merck, Germany) ( agente quelante ) y glicerol (M/s. E. Merck, Germany), en una proporción de 1.5 y 1 mol por cada mol de PLZT; el producto se sometió a evaporación de los solventes orgánicos a 80 °C hasta obtener una resina color café oscura , la cual se calcinó posteriormente a 800 °C por 3.5 horas hasta la obtención de un conglomerado de polvos homogéneos de PLZT <sup>33, 52</sup>.

Este procedimiento se llevó a cabo con 5 repeticiones a tiempos y temperaturas de calcinación diferentes, para obtener una mayor confiabilidad en la aplicabilidad del método de síntesis.



La formación y cualificación del compuesto PLZT se evaluó con difracción de rayos X, para lo cual previamente, los polvos calcinados se pulverizaron usando un mortero de ágata como lo recomienda Drazic<sup>21</sup> y Richter<sup>69</sup>.

### **2.3 OXIDACIÓN DE ETANOL CON DICROMATO DE POTASIO POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LA CERÁMICA PLZT**

Para la evaluación de las características catalíticas de la Cerámica de PLZT, se procedió a plantear la reacción de oxidación de Etanol por medio de espectroscopía visible de acuerdo a lo reportado por Richter<sup>69</sup> y Chabanel<sup>13</sup>.

Inicialmente se procedió a determinar la longitud de onda de la absorbancia máxima de una solución de Cromato para lo cual se ajustó un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 11 a una longitud de onda comprendida entre 900 – 320 nm, utilizando como blanco una solución de HCL 3,6 M y como muestra una solución de  $K_2Cr_2O_7$  al 5% en HCL 3.6M. Con la longitud de onda seleccionada se realizó una curva de calibración de una serie de patrones preparados a partir de una solución de  $K_2Cr_2O_7$   $4 \times 10^{-3}$  M aforadas con HCl 3.6 M; y se comprobó la ley de Beer-Lambert<sup>78,97</sup>, trazando la mejor recta entre los puntos.

Luego, se preparó la mezcla de Reacción para lo cual se tomó la solución de  $K_2Cr_2O_7$   $4 \times 10^{-3}$  M, se le agregó agua, se agitó y se lo llevó a un baño de agua

termostatzado a 25°C y se le agrego 3ml de Etanol; se tomó inmediatamente una alícuota de 5 ml de mezcla y se le midió su absorbancia anotando el tiempo en el instante de hacer la lectura; y luego se tomaron muestras cada 10 minutos durante una hora. La mezcla resultante se destiló con el fin de obtener el Ácido Acético correspondiente como lo reporta Fierro y Tascon <sup>27, 86</sup>.

Luego, haciendo uso del procedimiento anterior se determinó la reacción de la oxidación de Etanol, pero adicionando 1.0g y 0.5g de catalizador de PLZT a la mezcla reactante, según <sup>86</sup>. Seguidamente, los polvos policristalinos de PLZT se recuperaron de la mezcla por filtración al vacío <sup>68, 75</sup>.

Finalmente, el compuesto obtenido en la oxidación se caracterizó por espectroscopía infrarroja en el rango de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para el desarrollo de la técnica sol-gel en la síntesis del compuesto PLZT, inicialmente se prepararon los precursores de Lantano, Circonio y Titanio. Los acetatos de Lantano y Circonio se sintetizaron a partir de la reacción de los nitratos de cada metal con Hidróxido de Amonio para formar los hidróxidos correspondientes de acuerdo a la reacción 16:



R: Lantano o Circonio

Dichos hidróxidos se sometieron a reacción con ácido acético glacial para formar las sales correspondientes:



R: Lantano o Circonio

Posteriormente, los acetatos se purificaron por destilación fraccionada a 120 °C en baño de arena por seis horas a sequedad, con el fin de eliminar el Ácido

Acético remanente de las reacciones preliminares y el agua. Los sólidos obtenidos en cada caso se recrystalizaron en agua bidestilada y se recuperaron por filtración al vacío y se desecaron por 24 horas <sup>49</sup>. Luego se caracterizaron los acetatos de Lantano y Circonio por espectroscopía IR, con dos repeticiones para cada compuesto, con el fin de obtener resultados confiables en la identificación de estos precursores ya que estos serán la base de la síntesis de la cerámica ferroeléctrica, la cual se llevó a cabo en un equipo Perkin Elmer LAMDA 1600 FT IR en el rango de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , los espectros se muestran a continuación:

Figura 4. Espectro IR para el Acetato de Lantano.

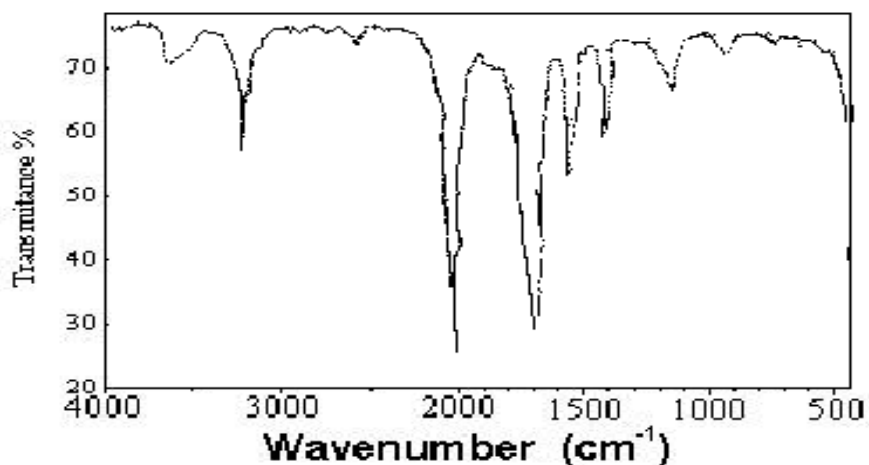
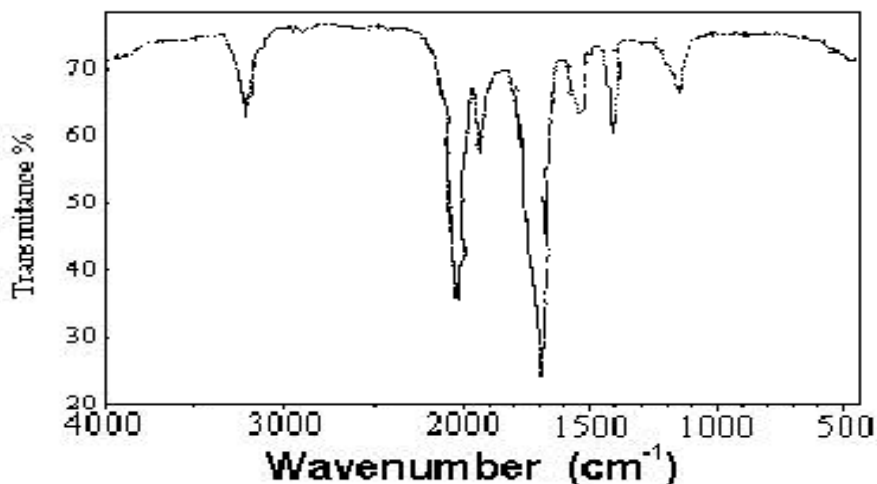


Figura 5. Espectro de IR para el Acetato de Circonio.

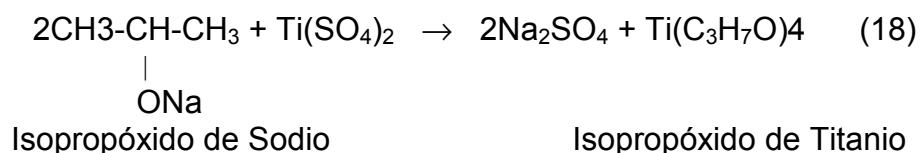


Cada uno de los espectros de IR obtenidos para las sales de Lantano y Circonio, muestran la existencia de bandas que corresponden a las vibraciones propias de los enlaces moleculares <sup>17, 77, 78</sup>, de esta manera podemos hacer un análisis de cada uno de los precursores empleados en esta síntesis.

Inicialmente la existencia de bandas de  $3375\text{ cm}^{-1}$  en ambos casos corresponderán a las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilos O-H presentes en ambos compuestos en forma de agua reticular que no pudo ser eliminada en los procesos de purificación. Las vibraciones comprendidas entre  $2100$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  en ambos espectros, se deben a la presencia del grupo carbonilo del grupo acetato. De igual manera las vibraciones comprendidas entre  $1770$  y  $1740\text{ cm}^{-1}$  corresponderan a las vibraciones de alargamiento del enlace

C=O normales y a la presencia de los metales de Lantano y Zirconio involucrados en la molécula. La banda ubicada a  $1897\text{ cm}^{-1}$  es correspondiente a la vibración simétrica de los enlaces La-O-C- y Zr-O-C- respectivamente en cada espectro y es considerada una de las bandas más importantes en la identificación de nuestros precursores. Las vibraciones que se presentan entre  $1530$  y  $1590\text{ cm}^{-1}$ , se deben principalmente a las vibraciones asimétricas de los enlaces carboxilatos del complejo COO- M (M = metal : La / Zr). Además se presentan bandas en los espectros que los diferencian claramente, como lo es el caso de las bandas de vibración ubicadas hacia  $1500\text{ cm}^{-1}$  las cuales se deben en su gran mayoría a enlaces directos R-M, donde R es el grupo orgánico completo ( acetato ), y a las interacciones que estos sufren en las sales como lo reporta Johnson <sup>40</sup>.

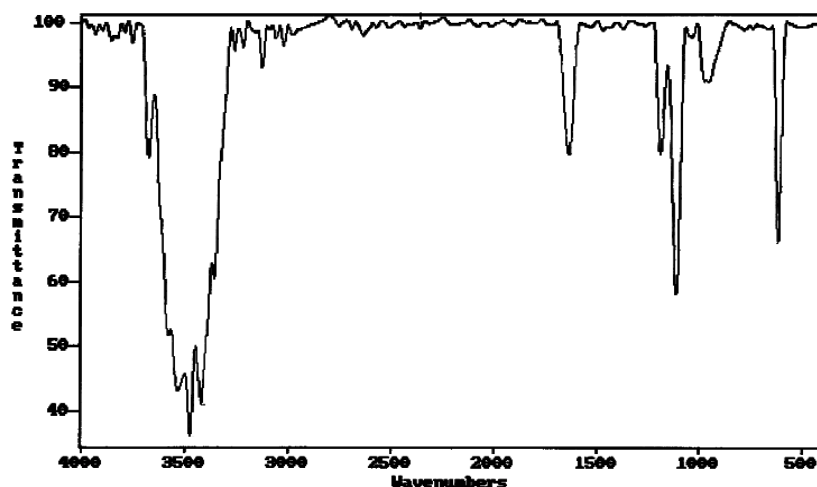
El precursor de Titanio, se sintetizó a partir de la reacción del sulfato de titanio con isopropóxido de sodio como se muestra en la reacción 18:



El isopropóxido de Titanio se purificó por destilación fraccionada a una temperatura de  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , hasta un volumen adecuado con el fin de eliminar el agua y las trazas de alcohol isopropílico, el sistema se llevó a baño de hielo por 24 horas hasta la aparición de cristales de isopropóxido de titanio en forma de agujas,

los cuales se purificaron por recristalización en Etanol y se caracterizaron por su punto de fusión de 225 °C, que comparado con el reportado en la literatura de 232 °C<sup>2</sup>, no presenta variables considerables. Sin embargo este precursor también se caracterizó por espectroscopía IR en el rango de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>. como se muestra en la figura 5.

Figura 6. Espectro IR para el Isopropóxido de Titanio.



El espectro del precursor de Titanio, presenta fuertes vibraciones de alargamiento O-H debidas a la presencia de trazas de alcohol Isopropílico utilizado como precursor que absorben fuertemente en la región comprendida entre 3650 y 3584cm<sup>-1</sup> y que no pudieron ser eliminadas por los métodos convencionales. Las leves vibraciones comprendidas entre 2954 y 2700 cm<sup>-1</sup> corresponderán de igual

manera a los enlaces de tensión C-H de los grupos metilo, y a su vez de las vibraciones de los grupos metilo.

La banda presente hacia  $1650\text{ cm}^{-1}$  es claramente provocada por las vibraciones asimétricas de tensión del enlace C-O-Ti, banda que es considerada como una de las más importantes en la identificación del Isopropóxido de Titanio; la cual aumenta de intensidad proporcionalmente a la incorporación de Titanio como lo reporta la literatura <sup>40</sup>. Hacia  $1600\text{ cm}^{-1}$ , se hace evidente la presencia de una banda claramente definida debida a la tensión de alargamiento C-C en el esqueleto carbonado. De igual manera las bandas comprendidas entre  $1390$  y  $1440\text{ cm}^{-1}$  debidas a las deformaciones de los enlaces C-H de los grupos metílicos, son también altamente definidas por la presencia de 4 grupos -CH- y de 8 grupos -CH<sub>3</sub> unidos al carbono cuaternario. Estas vibraciones se deben además a los compuestos orgánicos en los que interviene el Titanio como componente principal exhiben bandas bien definidas entre  $1087$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  son unas de las bandas más importantes ya que ponen de manifiesto los enlaces Ti-O- en condiciones de unirse y formar redes.

Por último las bandas comprendidas entre  $640$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  corresponderán a las vibraciones de los enlaces -O-Ti-O- las cuales aumentan su intensidad a medida que la cantidad de Titanio puro en el compuesto aumenta. Teniendo en cuenta el análisis anterior se puede confirmar que el precursor obtenido es evidentemente el Isopropóxido de Titanio <sup>40</sup>.



Con los precursores ya preparados, se sintetizó el compuesto PLZT por la técnica sol-gel, para lo cual las cantidades a utilizar de cada precursor se calcularon estequiométricamente y se adicionaron en orden apropiado a formar el compuesto, de la siguiente manera: Acetato de Plomo, Lantano y Zirconio e Isopropóxido de Titanio, el cual provoca por su elevado pH de 11.4 la hidrólisis básica y con esta la polimerización, evidenciada por la aparición de un precipitado blanco muy denso de todos los cationes en solución. En medios muy ácidos o muy alcalinos la reacción de hidrólisis transcurre mas rápidamente y se obtienen superficies específicas mas elevadas y mayor volumen de poros factores que son determinantes en los procesos de catálisis <sup>42, 54, 56, 59, 91</sup>, la catálisis empleada para la síntesis del PLZT fue altamente básica (pH = 11.4), debido a que se evidenció tras varias pruebas a pH bajos (pH = 1, 2.5, 3.5, y 5), que no se producía la precipitación, ni la polimerización de los iones metálicos en solución después de la adición del Isopropóxido de Titanio.

La mezcla se agitó constantemente y finalmente se procedió a la adición del Ácido Cítrico y Glicerol en una relación de 1.5 y 1 mol por cada mol de PLZT, los cuales se adicionaron en orden a formar una mezcla que actuó como agente quelante y aglutinante respectivamente <sup>52</sup>, además la adición del ácido cítrico se realizó con el fin de llevar la mezcla resultante a un pH neutro y detener los procesos de polimerización que aun se llevan a cabo en menor proporción que en las etapas iniciales <sup>58, 96</sup>. Nuestras condiciones de trabajo permitieron la evaporación de las fases orgánicas volátiles y de agua a 120 °C, y a una posterior carbonización de

las sustancias orgánicas con oclusión de partículas carbonosas hasta la formación de los polvos policristalinos a una temperatura de 800 °C por 3.5 horas.

Los polvos policristalinos de PLZT obtenidos se sintetizaron a cinco repeticiones, con tiempos y temperaturas de calcinación diferentes, obteniéndose los mejores resultados con un tiempo de exposición de 3.5 horas a 800°C ya que las otras muestras obtenidas, presentaron con tiempos mas prolongados calcinación casi total y fundición de la muestra, las cuales fueron imposibles de analizar por DR-X. Por el contrario tiempos y temperaturas mas bajas nos llevaron a la obtención de los polvos precursores sin reaccionar; es decir sin haber formado el compuesto, dicho fenómeno se comprobó por simple inspección visual; los polvos policristalinos de PLZT son de un color amarillo claro para pruebas positivas (cuando el compuesto se ha formado) y de color negro cuando no se ha llegado al punto de síntesis ideal.

Para comprobar la efectividad del proceso sol-gel, de una manera mas confiable que la simple inspección visual y teniendo en cuenta las variaciones en la metodología propuesta, se caracterizó el compuesto obtenido, por Difracción de rayos X (DR-X), mediante tres repeticiones, en un equipo Rigaku D/Max (III) con geometría tipo Bragg-Brentano y con radiación de CuK con  $\alpha = 0.15418$  nm en un barrido  $2\theta$ .

El difractograma reportado en la literatura <sup>103</sup>, se presenta a continuación junto con el obtenido experimentalmente:

Figura 7. Patrón de Difracción Para PLZT Obtenido Experimentalmente.

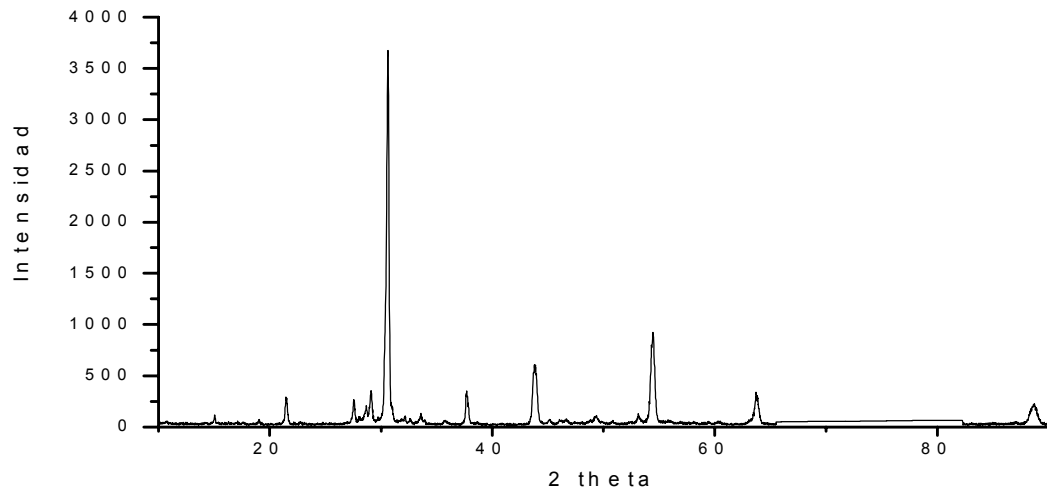
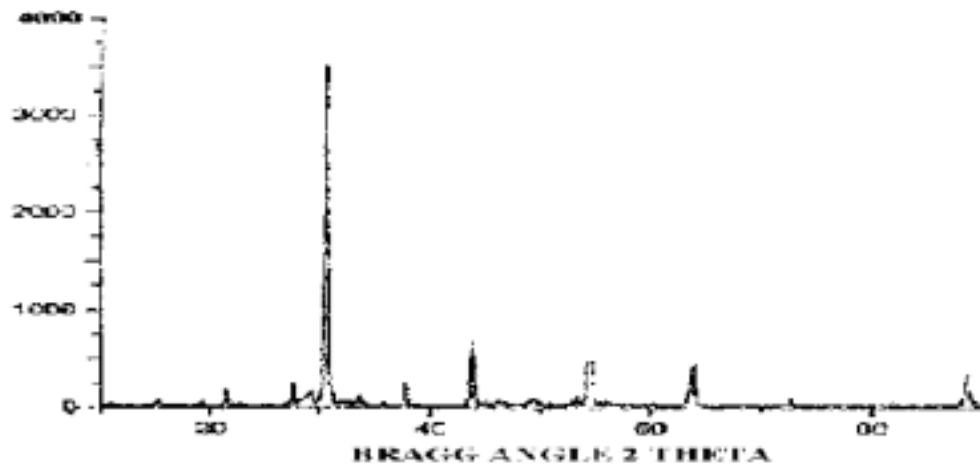


Figura 8. Patrón de Difracción Para PLZT Reportado en la Literatura.

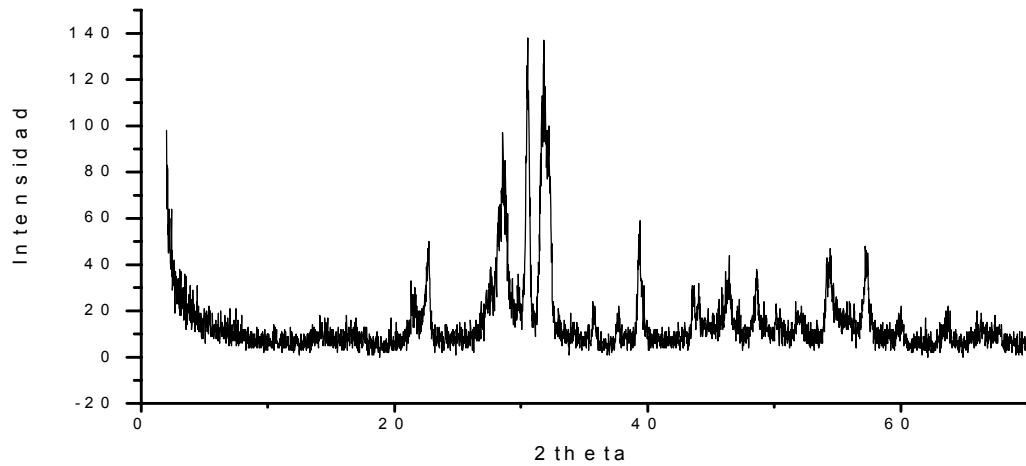


Al comparar el difractograma reportado en la literatura con el obtenido experimentalmente se observa que ambos presentan la misma fase tetragonal la cual se identificó mediante búsqueda por comparación con los patrones de difracción que se encuentran en la base de datos PDF-2 de la ICDD(PDF-2, 1973) de la Universidad Industrial de Santander.

La síntesis de materiales cerámicos y vítreos por sol gel representa una gran ventaja con respecto a los métodos comúnmente usados para la preparación de cerámicas como la reacción del estado sólido, en las cuales no siempre se obtienen resultados positivos en la fabricación de esta clase de materiales <sup>51</sup>, debido a fallas en el proceso de mezcla de los óxidos componentes o en el manejo de las temperaturas de fusión, que en muchas ocasiones son difícilmente alcanzables.

A continuación se presenta el espectro de difracción de rayos X para el compuesto PLZT obtenido por la combinación estequiométrica de sus óxidos metálicos componentes a altas temperaturas, en el cual se puede observar la gran cantidad de ruido, debido a las impurezas presentes, desprendidas por los crisoles en el proceso de calcinación <sup>41, 44 48, 62</sup>, las cuales afectan notablemente el espectro de difracción, debido a los factores anteriormente mencionados.

Figura 9. Patrón de difracción para PLZT obtenido por la reacción del estado sólido.



Para el indexado de los máximos de difracción en cada fase se emplearon las 20 líneas más intensas de cada difractograma y se utilizó el programa DICVOL-91 con el fin de determinar las constantes de red de esta estructura. Teóricamente las constantes de red según Mal y Choudhary <sup>52</sup> para el compuesto PLZT y las obtenidas experimentalmente junto con los respectivos porcentajes de error se registran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Constantes de red para el compuesto PLZT.

Fase Tetragonal	PLZT Experimental	PLZT Reportado en la literatura	% de Error
a = b (Å)	41.1141	40.204	2.21
C (Å)	41.3438	42.005	1.59
c/a	10.055	10.448	3.90
V (Å)	69.89	67.90	2.84

La importancia del difractograma en el análisis hecho a la cerámica, radica en conocer que clase de estructura y parámetros de red se llegaron a obtener, debido a que pueden desarrollarse a lo largo del proceso de síntesis diversas clases de estructuras que aunque presentan la misma composición, pueden variar la estructura básica de la celda y de esta manera alterar algunas de sus propiedades eléctricas, ópticas y elásticas <sup>15,18, 23, 89</sup>.

A continuación se presentan las dos clases de estructuras posibles para la perovskita de PLZT <sup>104, 105</sup>, tanto la estructura romboédrica como la tetragonal.

Figura 10. Estructura Tetragonal PLZT.

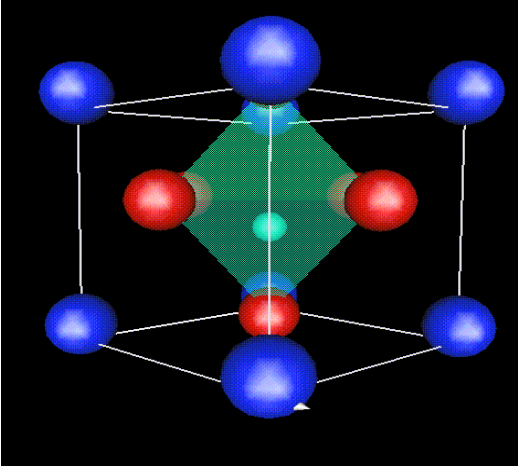
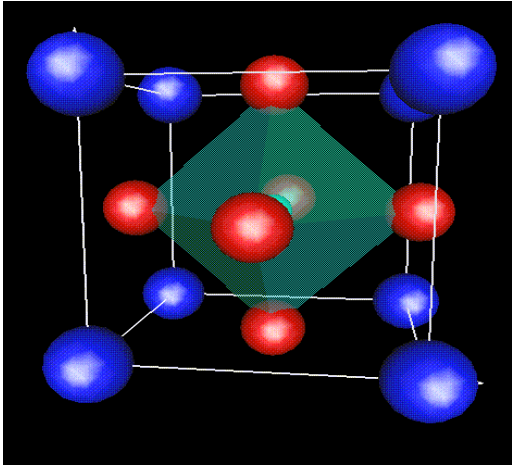
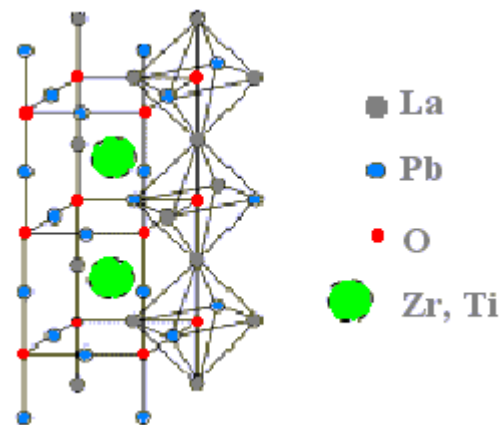


Figura 11. Estructura Cúbica PLZT.



En el compuesto PLZT, la estructura ideal de tipo perovskita presenta la siguiente configuración, en la cual se pueden observar planos que conforman la estructura donde los átomos de Zirconio y Titanio pueden alternarse en cada hueco octaédrico, así como los átomos de Plomo y Lantano en la subcelda interna <sup>47, 50, 76</sup>.

Figura 12. Estructura real del PLZT.



Experimentalmente se observó por DRX que la estructura idealizada del PLZT es de la forma Tetragonal cuya composición es  $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$  <sup>76</sup>, lo cual sugiere contribuciones entre átomos de Plomo y Lantano, y de Circonio y Titanio, los dos primeros para favorecer con sus respectivas densidades electrónicas estados de oxidación que se comporten como un solo componente de la estructura en la celda, de igual manera, tanto el Circonio como el Titanio se comportaran como un componente unitario totalmente diferente, de esta manera, en el primer caso, el Plomo y el Lantano se consideraran como el componente A



de la estructura tipo  $ABO_3$  y el Circonio y el Titanio como el componente B de la misma como lo afirma Jiménez <sup>39</sup>.

Desde el punto de vista químico la cerámica de PLZT, representa también una buena contribución para el estudio de las cerámicas Perovskitas y aunque las investigaciones sobre esta se limitan básicamente a los estudios de difracción y estudio de su estructura cristalina <sup>67, 73, 88, 99</sup>, no pueden compararse en cantidad a los desarrollados en el campo de la Física <sup>35</sup>, por lo que la evaluación catalítica de estos compuestos es uno de los tópicos más interesantes en el campo de la química. <sup>86, 91</sup>. Por tal motivo, la cerámica PLZT se utilizó como catalizador, en la reacción de oxidación de Etanol a través de espectroscopía visible usando el ión cromato como agente oxidante <sup>13</sup>.

La oxidación del Etanol con un agente oxidante como el cromato ocurre a velocidades fácilmente medibles. El progreso de la reacción puede ser medido espectrofotométricamente debido a que el color de la solución cambia de amarillo naranja [ $HCrO_4^-$ ] a verde ( $Cr^{+3}$ ) <sup>13, 40, 69</sup>. La reacción que ocurre es la siguiente:



La disminución en la absorbancia del cromato es una medida directa de la variación de la cantidad de Etanol presente en la mezcla.

Para ello, inicialmente se seleccionó la longitud de onda de la máxima absorción de cromato, utilizando una solución de HCl 3.6 M como blanco y una solución de  $K_2Cr_2O_7$  al 5% en HCl 3.6 M como muestra. Dicha longitud de onda correspondió a 505.2 nm.

Con la longitud de onda escogida, se determinó la absorbancia de distintas soluciones de  $K_2Cr_2O_7$  al  $4 \times 10^{-3} M$  aforadas con la solución de HCl 3,6 M.

Según Richter <sup>69</sup> a partir de los datos experimentales se elaboró una gráfica de absorbancia en función de la concentración. Por regresión lineal se obtuvo la ecuación:

$$y = 87.129x - 0.007 \quad (20)$$

Que corresponde a la ley de Lambert-Beer  $A = Ebc$ , donde:

A: Absorbancia.

E: Absortividad Molar ( L / mol . cm ).

B: Tamaño de la Celda de Muestra ( 1cm ).

C: Concentración ( mol / L ).

Por lo tanto, la ecuación 20 se convierte:

$$A = 87.129C - 0.007 \quad (21)$$

En la oxidación de Etanol, se preparó la mezcla de reacción con una solución de dicromato  $4 \times 10^{-3} \text{M}$  y agua, sistema que se termostató a  $25^\circ\text{C}$ , luego se agregó Etanol y se comenzó a tomar alícuotas de la mezcla, midiéndoles su absorbancia a  $505.2 \text{nm}$  cada 10 minutos durante una hora usando como referencia agua pura bidestilada como lo afirma Chabanel y Gressier<sup>13</sup>.

Las concentraciones de  $[\text{HCrO}_4^-]$  se determinaron por medio de los datos experimentales de las absorbancias a partir de la ecuación 21.

Con base en los datos obtenidos por tres réplicas se calcularon los valores promedio, desviaciones estándar y covarianza utilizando Microsoft Excel para Windows 98.

Tabla 2. Concentraciones del Ión Cromato en la Oxidación del Etanol.

TIEMPO (minutos)	$[\text{HCrO}_4^-] \text{ mol / L}$				DESVIACION ESTANDAR, $\sigma$	COEFICIENTE DE VARIACION, CV %*
				PROMEDIO		
0	1,030E-03	1,050E-03	1,020E-03	1,033E-03	1,528E-05	1,478
10	8,740E-04	8,760E-04	8,730E-04	8,743E-04	1,528E-06	0,175
20	7,760E-04	7,740E-04	7,780E-04	7,760E-04	2,000E-06	0,258
30	6,840E-04	6,850E-04	6,820E-04	6,837E-04	1,528E-06	0,223
40	6,150E-04	6,180E-04	6,160E-04	6,163E-04	1,528E-06	0,248
50	5,750E-04	5,730E-04	5,760E-04	5,747E-04	1,528E-06	0,266
60	5,700E-04	5,710E-04	5,710E-04	5,707E-04	5,774E-07	0,101

Luego haciendo uso del procedimiento anteriormente mencionado, se procedió a determinar la reacción de oxidación de Etanol pero adicionando 0.5 y 1.0 g del catalizador de PLZT, el cual por filtración empleando microfiltros de 0.45  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro fue separado de la mezcla de reacción. Los datos de concentración de ion cromato  $[\text{HCrO}_4^-]$  obtenidos se muestran en las tablas 5 y 6.

Tabla 3. Concentraciones del Ión Cromato en la Oxidación de Etanol con 0.5 g del catalizador PLZT.

TIEMPO (minutos)	$[\text{HCrO}_4^-]$ mol / L				DESVIACION ESTANDAR, $\sigma$	COEFICIENTE DE VARIACION, CV %*
			PROMEDIO			
0	5,150E-04	5,170E-04	5,170E-04	5,163E-04	1,155E-06	0,224
10	4,180E-04	4,150E-04	4,160E-04	4,163E-04	1,528E-06	0,367
20	3,340E-04	3,300E-04	3,320E-04	3,320E-04	2,000E-06	0,602
30	2,140E-04	2,120E-04	2,140E-04	2,133E-04	1,155E-06	0,541
40	1,780E-04	1,790E-04	1,760E-04	1,777E-04	1,528E-06	0,860
50	1,650E-04	1,630E-04	1,650E-04	1,643E-04	1,155E-06	0,703
60	1,560E-04	1,550E-04	1,540E-04	1,550E-04	1,000E-06	0,645

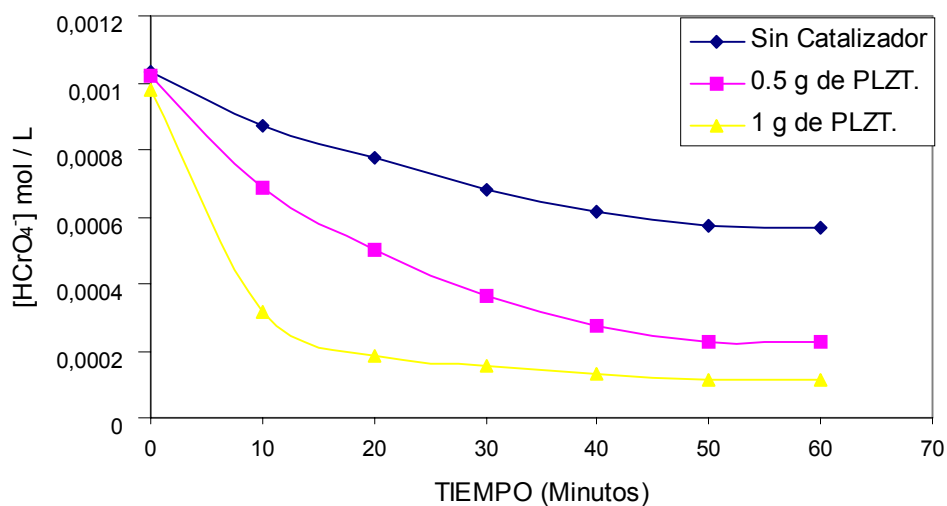
Tabla 4. Concentraciones del Ión Cromato en la Oxidación de Etanol con 1.0 g del catalizador PLZT.

TIEMPO (minutos)	[HCrO <sub>4</sub> ] mol / L				PROMEDIO	DESVIACION ESTANDAR, $\sigma$	COEFICIENTE DE VARIACION, CV %*
0	1,030E-03	1,010E-03	1,040E-03	1,027E-03	1,027E-03	1,528E-05	1,488
10	8,280E-04	8,240E-04	8,260E-04	8,260E-04	8,260E-04	2,000E-06	0,242
20	6,600E-04	6,610E-04	6,630E-04	6,613E-04	6,613E-04	1,528E-06	0,231
30	4,250E-04	4,270E-04	4,260E-04	4,260E-04	4,260E-04	1,000E-06	0,235
40	2,120E-04	2,100E-04	2,110E-04	2,110E-04	2,110E-04	1,000E-06	0,474
50	1,660E-04	1,640E-04	1,670E-04	1,657E-04	1,657E-04	1,528E-06	0,922
60	1,560E-04	1,570E-04	1,550E-04	1,560E-04	1,560E-04	1,000E-06	0,641

La reducción de Cr (VI) a Cr (III) se favorece a pH ácido (pH = 3.5) debido a que en la reacción se consumen protones (ecuación 19), la reacción en condiciones neutras o alcalinas (pH = 7.0, 10 y 12), presenta la ventaja de que el Cr (III) precipite y por lo tanto no se requeriría de una separación posterior del catalizador; sin embargo, el depósito de Cr(OH)<sub>3</sub> en la superficie del catalizador disminuye la eficiencia de la reacción como lo reporta <sup>60</sup>.

En la figura 13 se presenta la evolución de la concentración de Cr (VI) con el tiempo en los ensayos realizados sin catalizador y con 0.5 y 1.0 g de PLZT. Como puede observarse, la reacción de reducción de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, se favorece con 1 g de catalizador en comparación con la obtenida con 0.5 g de este.

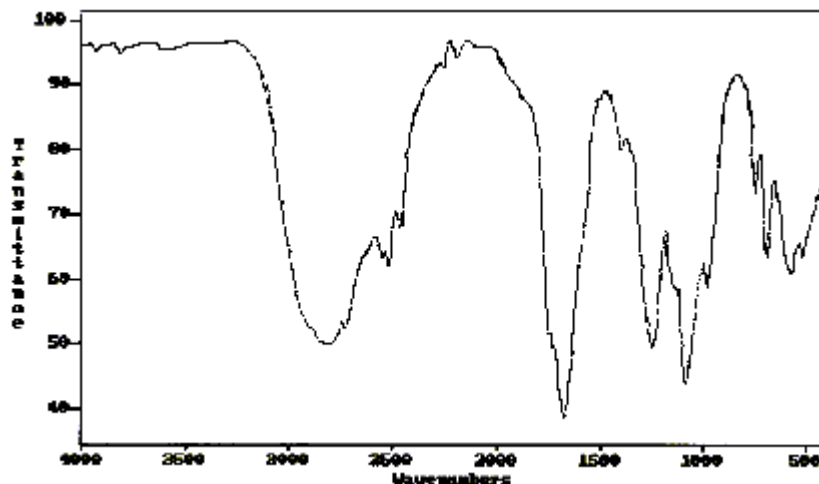
Figura 13. Evolución de la concentración de Cr(VI) con el tiempo, para ensayos sin catalizador y con 0.5 y 1.0 g de PLZT.



Los ensayos indican que la disminución en la cantidad de catalizador empleado es directamente proporcional al grado de reducción de ion cromato, pero en los dos casos se llega al mismo punto de equilibrio, después del cual ya no existe conversión.

Luego el Ácido Acético obtenido en la oxidación, se purificó por destilación para separar las trazas de Etanol y agua presentes, a una temperatura de 90 °C durante una hora <sup>28, 49</sup>. El Ácido Acético purificado se lo identificó mediante espectroscopía IR mediante dos repeticiones.

Figura 14. Espectro IR del Ácido Acético.



Los Ácidos Carboxílicos, en estado líquido manifiestan absorciones intensas de alargamiento del hidroxilo libre entre  $3250$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ , generalmente esta banda queda centrada cerca de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , y se considera como una de las bandas más importantes en la identificación del ácido Acético. Las bandas de alargamiento C-H al igual que las bandas correspondientes al enlace O-H, por lo general también contribuyen en la sobreposición de las bandas ubicadas hacia  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de alargamiento C=O de los ácidos son notablemente intensas y absorben en regiones comprendidas entre  $1720$  y  $1707\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se consideran como una de las características más importantes de los ácidos carboxílicos. Finalmente las bandas que corroboran la obtención del ácido Acético se originan por el alargamiento y flexión de los enlaces C-O y O-H respectivamente hacia  $1440$  y  $1395\text{ cm}^{-1}$  <sup>17, 77</sup>.

Después de analizar los datos de concentración obtenidos a partir de las absorbancias, se encontró que la sensibilidad del equipo UV-VIS es de 900-220 nm, lo que permitió obtener resultados óptimos y así probar en un rango mas amplio la muestra analizada. Además el método utilizado para determinar la reacción de oxidación puede considerarse como preciso porque los resultados no varían considerablemente entre ellos, como lo muestran las desviaciones estándar y el coeficiente variación calculadas en las tablas 2, 3 y 4.

### **3.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL EN LA SINTESIS DEL COMPUESTO PLZT**

El procedimiento sol-gel permite preparar a temperaturas relativamente bajas, materiales muy puros y con buena capacidad para desarrollar procesos de Absorción-Desorción de Oxígenos vitales en las reacciones orgánicas <sup>5, 7, 12, 27</sup>, y sin los inconvenientes de temperaturas difícilmente alcanzables o bien por que pueden tanto los precursores como el mismo material cerámico presentar algunos fenómenos de inmiscibilidad que dificulten la síntesis de los materiales cerámicos <sup>32, 38</sup>.

El proceso sol-gel nos ofrece una oportunidad única para la síntesis de innumerables compuestos, ya que muchos de los precursores empleados pueden ser obtenidos en algunos casos por la simple purificación de estos con el empleo



de técnicas sencillas y económicas. Además como una de las mayores ventajas del método, este permite la obtención de redes a bajas temperaturas las cuales a su vez permiten una polimerización química en fase líquida debido a la alta versatilidad de este, lo cual abre un nuevo camino hacia el estudio de los compuestos tipo Perovskita en áreas estrictamente químicas, como lo es el área de la catálisis <sup>60</sup>.

Una de las desventajas críticas que experimenta este proceso, es la limitación de obtener recubrimientos policristalinos, bloques monolíticos y fibras entre otros, por métodos más sencillos y económicos que los existentes actualmente, lo cual se convierte en una limitante para el desarrollo masivo de la técnica sol-gel, así como en muchos casos, el elevado costo de algunos precursores, especialmente los alcoholes de los metales pesados y de transición restringen en ocasiones su empleo en los laboratorios de investigación.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se preparó por el proceso sol-gel, una cerámica PLZT tipo Perovskita de fase tetragonal, la cual se identificó a través de DR-X, evaluándose cada una de las constantes de red de la misma con el empleo del programa DICVOL 91, lo cual cumplió a cabalidad con los objetivos propuestos.
- Se confirmó por espectroscopía IR la efectividad en la síntesis propuesta de cada uno de los precursores de Lantano Circonio y Titanio empleados en la preparación de la cerámica de PLZT.
- Se identificó claramente que las variaciones en el pH alteraron notablemente la síntesis del PLZT; en nuestro caso la catálisis básica, favoreció velocidades de reacción altas, resultado que restringe la posibilidad de un estudio más amplio en la síntesis de esta cerámica.
- Se identificaron las principales dificultades que presenta la síntesis del compuesto PLZT, lo cual impide la obtención de la estequiometría deseada:

◇ El tiempo de calcinación exactamente debe ser a 3.5 horas, por

encima o debajo de este no se observó la formación de la cerámica.

◇ El control de la temperatura de calcinación debe controlarse exactamente a 800°C, ya que esta, es definitiva en la obtención de un conglomerado de polvos homogéneos de PLZT de fácil manipulación para su análisis; temperaturas superiores conllevan a la fundición de la muestra haciendo imposible su caracterización por DR-X.

- En la síntesis de los precursores de Isopropóxido Titanio y los Acetatos de Lantano y Circonio se partió de cantidades significativas de compuestos que involucraban estos metales como 20, 40 y hasta 100 gramos para obtener solo cantidades que oscilaban entre los 0.5 y 1.5 gramos de cada uno de estos precursores, limitando el rendimiento en la síntesis.
- Al precursor de Titanio, se hizo necesario aplicarle un procedimiento diferente a lo reportado en la literatura, ya que no presento solubilidad en agua, este inconveniente no favorecía la formación del complejo metal orgánico, el cual se solucionó disolviendo el Isopropóxido de Titánio en un solvente no polar totalmente diferente, como lo es el n-butanol.
- Se confirmó que este proceso de síntesis, es uno de los más efectivos y es una alternativa para la fabricación de los nuevos materiales con respecto a

los métodos empleados por la química de las alta temperatura con mayor efectividad y buena homogeneidad.

- Se identificaron diversos factores críticos que pueden llegar a influenciar los procesos de catálisis como lo son el pH, la temperatura, el tipo de catalizador utilizado y los tiempos de reacción y contacto, los cuales pueden bajo ciertas condiciones limitar el empleo de nuevas clases de catalizadores basados en estructuras tipo perovskita.
- Se confirmó por espectroscopía IR el Ácido Acético obtenido en la oxidación parcial de Etanol.
- Se comprobó que la síntesis de nuevos compuestos aplicados a los procesos catalíticos son una de las mayores fuentes de desarrollo para la industria química actual y ponen de manifiesto la capacidad que estos presentan para catalizar diversas reacciones de carácter orgánico que han sido dominio de los catalizadores típicos.
- Se comprobó que el catalizador PLZT aceleró la conversión de Cr (VI) a Cr (III), en comparación con la reacción de oxidación sin catalizador.

- Se estableció que en la reacción de oxidación de Etanol, las concentraciones de ion cromato varían proporcionalmente con la cantidad de catalizador de PLZT empleado.
- El presente trabajo, favorece y fortalece nuevos grupos de investigación a nivel de ciencias básicas y aplicadas, en la síntesis y evaluación de los nuevos materiales producidos con ayuda de la técnica sol-gel, además provee un enriquecimiento en el desarrollo de los marcos conceptuales en nuestra región y en la universidad.

## RECOMENDACIONES

- Establecer adecuadamente las reacciones de síntesis a partir de sus precursores para la obtención de la cerámica PLZT con el fin de identificar algunos factores negativos que puedan llegar a influenciar de cierta forma la formación final del compuesto y que permitan una mejor metodología para la eliminación de los complejos intermedios.
- Identificar como se podría mejorar las condiciones de síntesis bajo la presencia de atmósferas inertes con el fin de obtener precursores más puros y menos sensibles a los cambios ambientales y de reacción.
- Estudiar mas profundamente los efectos causados por la adición de pequeñas alícuotas de agua en los precursores, ya que en muchas ocasiones, esto afectó las características tanto físicas como químicas de los mismos.
- Mejorar las condiciones de calcinación de la resina de PLZT en morteros de alúmina para evitar la contaminación de las muestras policristalinas por desprendimiento de minerales o alguna otra interferencia causada por efecto de la temperatura, que dificulte el proceso de identificación por DRX.

- Seguir adecuadamente el proceso de estequiometría y formulación de la cerámica de PLZT, ya que plantear una nueva síntesis con precursores adquiridos en el comercio o que no pertenezcan a las mismas casas comerciales reportadas, podría ocasionar fallas en el proceso de síntesis y llevar a obtener productos de composiciones diferentes.
- Evitar el contacto directo de los precursores de Lantano y Circonio con el ambiente ya que son compuestos altamente higroscópicos que se hidratan con gran rapidez lo cual dificulta su proceso de identificación por espectroscopía IR y no son fácilmente tratables por su condición de acetatos.
- Utilizar pipetas o instrumentos de medida de alta exactitud en el momento de medir los volúmenes de cada precursor en el instante de establecer la mezcla de los cationes en solución que van a dar origen a la cerámica de PLZT.
- Utilizar columnas para destilación fraccionada tipo SNAYDER <sup>105</sup> con el fin de evitar pérdidas masivas de precursores en los procesos de purificación.
- Se recomienda mejorar el método utilizado en la catalisis, con el fin de que este se emplee en otras reacciones orgánicas de oxidación que involucren

las mismas bases teóricas que las empleadas para el caso del Etanol, que pueden representar interés tanto intelectual como económico a nivel industrial, de ciencias básicas y en laboratorios de investigación.



## CITAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] AELION, R., LOEBEL, A., ELRICH, F. Solvatation Phenomena in Sol Gel. Journal of American Chemical Society. Volume 15. Number 100. New York. 1950
- [2] ALDRICH. Catalog Handbook of Fine Chemicals. Aldrich Chemical Company. Inc. 1990
- [3] Aplicaciones sol-gel. Tomado de :  
[http://www.sciperio.com/competencies/materials\\_research/materials\\_research.shtml#background](http://www.sciperio.com/competencies/materials_research/materials_research.shtml#background)
- [4] ARAI, H., YAMADA, K. and SEIYAMA, T. Catalytic Combustion of Methane Over Various Perovskite-Type Oxides. Chemical Letters. Volume 56. Number 01. New Jersey. 1986
- [5] ARAKAWA, T., YOSHIDA, A. and SHIOKAWA, J. The Catalytic Properties of Rare Earth Cobaltites and Related Compounds. Bulletin of Material Science. Volume 1. Number 84. New York. 1980
- [6] BAES, C. S., MESMER, R. E. The Hydrolysis of Cations. Ed Wiley. New York. 1976
- [7] BALASUBRAMANIAN, M. R., NATESAN, R. and RAJENDRAN. P. Correlation Between Catalytic Activities and Physicochemical Properties of Perovskite Oxides. Journal of Science. January. India. 1984
- [8] BANERJEA, D. Review of Ceramics. Journal of American Ceramic Society. Volume 12. Number 78. India. 1999
- [9] BARROW, G. Chemical Physics. Ed Kapeleux. New York. 1964
- [10] BERTHLOTI, M. Non Crystalline Solids. Tomado de:  
<http://www.elsevier.nl/inca/publications/store/5/0/5/7/0/9.htm>
- [11] Brinker, C. J., KEEFER, D. W., SCHAEFER, D. W., ASHLEY, C. S. Journal of Non Crystalline Solids. December. New York. 1982
- [12] BRINKER, C. J., BUNKER, B. C., TALLANT, D. R., WARD, K. J. De Chimie Physique. Ed Group Bordeaux. Paris. 1986

[13] CHABANEL, M., GRESSIER, P. "Liaison chimique et spectroscopie". Ed group Bordeaux. Paris. 1991

[14] COLOMBAN, P. L' Industrie Cerámica. Ed Kapeleux. France. 1985

[15] CORDOBA, Carlos. Cristalografía Básica. Ed Universidad de Nariño. Pasto. Octubre de 1992

[16] CORDOBA, Carlos. GOMEZ, Jairo. MONTENEGRO, Andrea. NARVAEZ, Magda. Síntesis vía sol gel de un vidrio en el sistema  $\text{SiO}_2$   $\text{B}_2\text{O}_3$ . Trabajo presentado en el XII Congreso Nacional de Química. Bogota, Colombia. 2001.

[17] CORRALES, Z. F., INSUASTY, B. O., YATES, B. Análisis Orgánico Clásico y Espectral. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Santiago de Cali. Marzo. 1999

[18] CROSS, L. E. Ferroelectric Ceramics. Tutorial Reviews, Theory, Processing and Applications. Tomado de:

<http://www.rgi.rutgers.edu/~rkpanda/ferroelectric.htm>

[19] DEBSIKDAR, J. C. Journal of Non Crystalline Solids. Volume 004. Number 17. New York. 1986

[20] DIAZ, Luis. Química del Estado Sol-Gel. Una alternativa a la modificación Química de superficies de silicio. Ed Layer. Buenos Aires. 1999.

[21] DRAZIC, G. and KOSEC, M. La Microscopia Electrónica Analítica Aplicada a Materiales Ferroelectricos de PLZT Obtenidos por Sol Gel. Academic Press. Universidad de Ljubljana. Jamova. Slovenia. 1992

[22] DROGGETT, S. E. Elementos de Catalisis Homogénea. Washington: OEA. USA. 1983

[23] EDWARDS, P. P., HARRISON, M. R. and JONES, R. Superconductivity Returns to Chemistry. Ed Chemical British. Great Britain. 1987

[24] ERNEST ORLANDO LAWRENCE. BERKELEY NATIONAL LABORATORY. Aerogeles. Tomado de:

<http://www.eande.lbl.gov/ECS/Aerogeles>

- [25] ERNEST ORLANDO LAWRENCE. BERKELEY NATIONAL LABORATORY Química de los aerogeles. Tomado de:  
<http://www.eande.lbl.gov/ECS/saschem.htm>
- [26] FERNÁNDEZ, J. M. El Vidrio. Centro Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 1994
- [27] FIERRO, J. L. G. TASCÓN, J. M. D. and TEJUCA, L. G. Physicochemical Properties of  $\text{LaMnO}_3$ : Reducibility and Kinetics of Oxygen Adsorption. Physical Chemistry. Volume 45. Number 65. New México. 1984
- [28] FONTANA, S., NIRBIS, M. Química General Universitaria. Fondo Educativo Interamericano. 1988
- [29] FRITZ, Chenk. Química Analítica Cuantitativa. Ed. Limusa. Mexico. 1979
- [30] GARRIOTH, J. and FILLARD, J. P. Chemistry of New Materials. Tomado de:  
<http://www.unm.edu/cmen/REVnewsflash.htm>
- [31] GEORGE, S. and VISWANATHAN, B. catalytic Oxidation of CO on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  Perovskite Oxides. Chemical Review. Bulletin of Catalysis. Volume 004. Number 23. New York. 1980
- [32] GOLDSCHMIDT, V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII. Nature. Volume 1. Number 16. Berlín. 1926
- [33] GOMEZ, Jairo. MERA, Jenny. Síntesis por sol gel de la perovskita tipo PZT. Trabajo presentado en el XXV Congreso Latinoamericano de Química. Cancún, Quintana Roo. México. 2002.
- [34] GOODENOUGH, J. B. Metallic Oxides, Progress in Solid State Chemistry. Academic Press. Oxford. USA. 1971
- [35] HALLIDAY, D., RESNICK, R. Física Vol II. Ed Addison Wesley Iberoamericana S. A. De C. V. México. 1984
- [36] HENCH, L. and WEST, J. The Sol Gel Process: Chemical Review. Volume 78. Number 98. Florida. 1990
- [37] HIGUCHI, K., NOKA, S., HIRANO, S. S. Advanced Ceramic Materials. Tomado de:  
[http://www.pku.edu.cn/academic/Xb/99/\\_99ech\\_a.htm](http://www.pku.edu.cn/academic/Xb/99/_99ech_a.htm)

- [38] HUIGING, F. and HYOUN, E. K. Perovskite Stabilization and Electromechanical Properties of Polycrystalline Lead Zinc Niobate–lead Zirconate Titanate. *Journal of Applied Physics* Volume 91. Number 1. January 2002
- [39] JIMÉNEZ, B. VICENTE, J. M. Propiedades de materiales cerámicos con Estructura tipo perovskita. 498, 502.1999.
- [40] JOHNSON, C. E., HICKEY, D. C. *SPIE Proceedings of "Infrared and Optical Transmitting Materials*. Ed Wiley. Texas. 1986
- [41] JOLIVET, J. P., HENRY, M. and LIVAGE, J. *De la Solución a l Oxide*. Academic Press. CNRS. Paris. 1994
- [42] KAMIYA, K., OHYA, M., YOKO, T. *Journal of Non Crystalline Solids*. Tomado de:  
[http://www.swets.nl/backsets/catalogue\\_result\\_0022-3093.htm](http://www.swets.nl/backsets/catalogue_result_0022-3093.htm)
- [43] KELLER, G. H. and BHASIN, M. M. Synthesis of Ethylene Via Oxidative Coupling of Methane I Determination of Active Catalysts. *Journal of Catalyt*. Volume 56. Number 96. Boston. 1982
- [44] KINGON. A. Y. and MYERS. E. R. Conference: Proceedings for the Synthesis of Materials. San Diego. 1992
- [45] KISTLER, S. S. *Drying of Gels*. Nature. Volume 1546. Number 45. New York. 1931
- [46] KLUWER ACADEMIC PUBLIESHERS. *Sol Gel Optics: Processing and Application*. New Jersey. 1994
- [47] KOJIMA, I., ADACHI, H. and YASUMORI, I. Electronic Structure of the  $\text{LaBO}_3$  ( B = Co, Fe, Al ) Perovskite Oxides Related to Catalysis. *Surfaces Science*. Volume 456. Number 74. Boston. 1983
- [48] KRUPANIDHI, S. B. and SAYER, M. *Journal of Matter Technology*. Volume 741. Number 56. San Francisco. 1984
- [49] LAGOWSKI, J. J. *The Chemistry of Non-Aqueous Systems*. Academic Press. New York. 1976
- [50] LIVAGE, J., HENRY, M., JOLIVET, J. P., SÁNCHEZ, C. *Materials Research Society. Bulletin*. January. 1990

[51] LIVAGE, J., HENRY, M., SÁNCHEZ, C. Progress In Solid State Chemistry. Ed Group Harris. Paris. 1988

[52] MAL, J. and CHOUDHARY, R. N. P. Structural and Dielectric Properties of Sol Gel Prepared PZT (La, K) Ferroelectric Ceramics. Journal of Chem Solids. Volume 15. Number 89. Great Britain. 1997

[53] MALIC, B. and KOSEC, J. Sol Gel Technology. Tomado de:

<http://www.micromaterials.com/1997/review/.htm>

[54] MANIFACIER, J. C. and GARRIOT, C. S. Review and Study of Catalysts in the Industry. Tomado de:

<http://wwwnt.f.pwr.wroc.pl/VP/institut/Abstracs15.htm>

[55] MATIJEVIC, E. "Monodisperse colloids (Preparation properties and applications), and interactions in mixed colloidal systems (heterocoagulation, adhesion y microflotation) Conference presented at de Bordeaux I, France 9-10. June.1987

[56] MAZDIYASNI, K. S., LYNCH, C. T. , SMITH, J. S. Journal of American Cerámic Society. Volume 963. Number 91. Columbus. Ohio. 1963

[57] Mc CARTHY, G. J., ROY, R. J. Study of Gels and Glasses. Journal of American Ceramic Society. Volume 06. Number 74. New York. 1971

[58] MORRISON, T., BOYD, R. N. Química Orgánica. Ed Addison Wesley Iberoamericana. Massachusetts. 1987

[59] MOULSON, A. J. and HERBERT, J. M. Electroceramics Materials: Properties and Applications. Volume 47. Number 98. San Diego. 1990

[60] NAKAMURA, T., MISONO, M. and YONEDA, Y. Reduction and Oxidation and Catalytic Properties of Perovskite Type Mixed Oxide Catalysts. Chemical Letters. Oxford. Academic Press. USA. 1981

[61] NAKAMURA, T., MISONO, M. and YONEDA, Y. Reduction –Oxidation and Catalytic Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Journal of Catalysts. Volume 58. Number 65. New York. 1983

[62] NETTLETON, E. R. Ferroelectrics. Physics Review. Volume 329. Number 01. Boston. 1970

[63] PHALIPPOU, Jean. SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel proceso de baja

temperatura para el nuevo milenio. Mayo 2002. Tomado de:  
<http://www.sol-gel.com/articles/June00/phalip/introsolgel.htm#AUTHOR>

[64] PHALIPPOU, Jean SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel aplicaciones. Tomado de:  
<http://www.sol-gel.com/articles/Nov00/menning.htm>

[65] PIERRE, A. C. Introduction to Sol Gel Processing. Kluwer Academic Publishers. Boston. Dor drecht. Londón .1998.

[66] PRAKASH, O., GANGULY, P., RAMARAO, C. N. R., RAO, V. G., BHIDE, H. and RAJORIA, D. S. Rare Earth Cobaltite Catalysis-Decomposition of Nitrous Oxide and Oxidation of Carbon Monoxide. Journal of Chemistry. Volume 89. Number 004. India. 1978

[67] RAJESH, K. P. PLZT Ferroelectric Ceramics: Tutorial Reviews, Theory, Processing and Applications. Tomado de:  
<http://www.rgi.rutgers.edu/~rkpanda/ferroelectric.htm>

[68] RELLER, A. and WILLIAMS, T. Perovskites-Chemical Chameleons. Ed Chemical British. Great Britain. 1989

[69] RICHTER, L. BADAR, S. D. and BRODSKY, M. B. Ultraviolet, X-ray Photoelectron and Electrón Energy Loss Spectroscopy Studies on LaCoO<sub>3</sub> and Oxygen Chemisorbed on LaCoO<sub>3</sub>. Physical Review. Bulletin. April. New York. 1980

[70] RUDE, E., LORENTZ, J., MANS, C. Seguimiento Continuo del Proceso de Gelificación de Alcoxidos de Silicio y Titanio Mediante Ensayos Reológicos. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Barcelona. 2000

[71] SANCHES, Clemente. SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel. Tomado de:  
<http://www.solgel.com/hybrids/hyb.htm>  
<http://www.solgel.com/hybrids/hybrids.htm>

[72] SCOTT, J. F. and ARAUJO, C. A. Materials Science. Tomado de :  
<http://web.mit.edu/mpc/wwas/publications/newsletter/16-2-color.pdf>

[73] SCRENCIAS, K. and SAYER. Journal Applied Physics. Volume 56. Number 98. Texas. 1988

- [74] SEYFERT, D. and WISEMAN, G. H. Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites. Ed Columbus. New York. 1984
- [75] SHELEF, M. and GANDHI, H. S. Ammonia Formation in Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Molecular Hydrogen. Chemical Review. Bulletin. June. New York. 1972
- [76] SHIMIZU, T. Effect of Electronic Structure and Tolerance Factor and CO Oxidation Activity of Perovskite Oxides. Chemical Letters. Volume 01. Number 1002. New York. 1980
- [77] SHRINER, R., FUSHON, R. and CURTIN, D. Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos. Ed Limusa. México. 1995
- [78] SKOOG, D. A., WEST, D. and HOLLER, J. Química Analítica. Ed Addison. México 1997
- [79] SMART, L. y MOORE, E. Química del Estado Sólido: Una Introducción. Ed Limusa. México. 1992
- [80] STOCKMAYER, W. H. Journal of Chemical Physic. Volume 6. Number 11. New York. 1943
- [81] STREITWIESER, A., CLAITON, H. Química Orgánica. Ed Wesley. California. 1981
- [82] TASCÓN, J. M. D. and TEJUCA, L. G. Adsorption of O on the Oxides Type Perovskite. Physical Chemistry. Volume 22. Number 36. New Mexico. 1986
- [83] TASCÓN, J. M. D. and TEJUCA, L. G. Adsorption of CO on the Perovskite Type Oxide,  $\text{LaCoO}_3$ . Physical Chemistry. Volume 14. Number 56. New Mexico. 1980
- [84] TASCÓN, J. M. D. and TEJUCA, L. G. Catalytic Activity of Perovskite Type Lanthanum Metal Oxides,  $\text{LaMeO}_3$ . Physical Chemistry: Catalytic Kinetics. Chemicals Letters. Volume 40. Number 10. New York. 1980
- [85] TASCÓN, J. M. D., FIERRO, J. L. G. and TEJUCA, L. G. Kinetics and Mechanism of CO Oxidation on  $\text{LaCoO}_3$ . Physical Chemistry. Ed Leyer. New México. 1981
- [86] TEJUCA, L. G. Properties of Perovskite Type Oxides II Studies in Catalysis. Journal of Common Methods for Obtention of Materials. Ed Leyer. México. 1988

[87] TERAOKA, Y., YOSHIMATSU, M., YAMAZOE, N. and SEIYAMA, T. Oxygen Sorptive Properties and Defect Structure of Perovskite Type Oxides. Chemical Letters . Oxford. Academic Press. 1984

[88] TIKODI, R, J. Journal of Chem Solids. Volume 67. Number 50. Boston. 1991

[89] VEST, R. W., CHANG, Xw. Magnetism Review. Tomado de:  
<http://www.org.gov/reports/m0012547/org/3063r142/pt4.html>

[90] VILLEGAS, M. A. y DURAN, A. J. Non Crystalline Solids. Tomado de:  
<http://www.elsevier.nl/inca/publications/store/5/02/5/7/0/9/>

[91] VISWANATHAN, B. Solid State and Catalytic Properties of Rare Earth Orthocobaltites-New Generation Catalysts. Journal of Science. Volume 63. Number 10. India. 1984

[92] VISWANATHAN, B. and GEORGE, S. Oxidation of Carbon Monoxide on Rare Earth Cobaltites – Role of Spin State Equilibrium. Catalysis Letters. Volume 8. Number 20. New Jersey. 1985

[93] VOGEL, A. J. Química Analítica Cuantitativa. Tomo1. Ed. Kapelux. 1969.

[94] VOORHOEVE, R. J. H. Perovskite-Related Oxides as Oxidation- Reduction Catalyst. Advanced Materials in Catalysis. Academic Press. New York. USA. 1977

[95] VRIELAND, E. The Activity and Selectivity of  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$  in Lanthanum Calcium Manganites for the Oxidation of Ammonia. Journal of Catalysts. Volume 45. Number 2. New York. 1974

[96] WADE, L. G. Química Orgánica. Ed Limusa. México. 1993

[97] WOLFRAM, T., KRAUT, E. A. and MORIN, F. J. d Band Surface States in Transition Metal Perovskite Crystals and Qualitative Features and Application to  $SrTiO_3$ . Physical Review. November. Boston. 1973

[98] YAMANE, M., KOJIMA, Journal of Non Crystalline Solids. Volume 1. Number 1. New York. 1981

[99] YAMAZOE, N., TERAOKA, Y. and SEIYAMA, T. TPD and XPS Study of Thermal Behavior of Adsorbed Oxygen on  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ . Chemical Letters. Oxford. Academic Press. USA. 1981



[100] YAMAZOE, N., FURUKAWA, S., TERAOKA, Y. and SEIYAMA, T. The Effect of Oxygen Sorption on the Crystal Structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{3-x}$ . Chemical Letters. Oxford. Academic Press. USA. 1982

[101] ZARAZYCKY, J. Glasses and the Vitreous State. Cambridge University. Academic Press. New York. USA. 1991

[102] \_\_\_\_\_ Tomado de:  
<http://nrs.mij.mrs.org/5s1/w3.12/article.pdf>

[103] \_\_\_\_\_ Tomado de: <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>

[104] \_\_\_\_\_ Tomado de:

<http://www.hwi.buffalo.edu/ACA/ACA00/abstracs/text/w0124.html>

[105] \_\_\_\_\_ Tomado de:  
<http://mtc.engr.siu.edu/mtc/does/research/mci.htm>