

EFFECTO DEL CONTENIDO DE ESTRONCIO SOBRE LA ESTRUCTURA DE LA
MANGANITA $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Sr}_{0,33-z}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$ ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z)) \leq 1$) Y
EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA OXIDACIÓN DE GAS LICUADO
DE PETRÓLEO COMERCIAL

EDDIE JHONATAN BORJA CULTID

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PASTO
2017

EFFECTO DEL CONTENIDO DE ESTRONCIO SOBRE LA ESTRUCTURA DE LA
MANGANITA $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Sr}_{0,33-z}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$ ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z)) \leq 1$) Y
EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA OXIDACIÓN DE GAS LICUADO
DE PETRÓLEO COMERCIAL

EDDIE JHONATAN BORJA CULTID

Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Químico

Director

LUIS ALEJANDRO GALEANO

Químico, *MSc.*, Doctor en Reactividad y Tecnología Química

Codirectora

JENNY MERA CORDOBA

Química, Magister en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente

UNIVERSIDAD DE NARIÑO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PASTO

2017

Las ideas y conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1° del Acuerdo N° 324 del 11 de octubre de 1966, emanado por el Honorable Consejo Superior de la Universidad de Nariño.

Nota de aceptación:

LUIS ALEJANDRO GALEANO

Director

Jurado

Jurado

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Nariño, por cultivar mi talento e incentivar en mí la cultura crítico-científica y humanística.

A mis asesores el Dr. Luis Alejandro Galeano y la M.Sc. Jenny Alejandra Mera, por su tiempo, por su valoración crítica y distintos aportes desarrollados no solo a mi investigación sino, además, a mí ser personal, por entender que no se es un vaso por llenar sino luz a ser encendida.

A mi tutor, el M.Sc. Carlos Córdoba Barahona, por su confianza y apoyo, por sus aportes críticos enfocados mi crecimiento como investigador y persona.

A los Químicos, David Arturo Perdomo y Juan Pablo Jiménez, quienes siempre se mostraron dispuestos a compartir su conocimiento y experiencia, por no limitar su aporte, y atreverse a enseñar sin descartar la posibilidad de aprender.

Al Dr. Cesar Mujica, quién apreció a mi trabajo con un sentir crítico profundo, que favoreció extensamente la preparación del documento final.

Al Centro de Investigación en Materiales Cerámicos (CIMA) de la Universidad de Nariño, y a todos sus integrantes por el respaldo incondicional hacia la ejecución de mis ideas.

Al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC) de la Universidad de Nariño, y a todos sus integrantes por la aceptación y colaboración en la investigación.

A los jurados de este trabajo por su tiempo, valoración y aportes.

Al Departamento de Química, compañeros de estudio y a todas las personas que me acompañaron desde el principio.

A la Gobernación de Nariño y la fundación CEIBA, por la beca otorgada como Joven Investigador, con que se financió el proyecto.

RESUMEN

Los óxidos tipo perovskita (fórmula tipo ABO_3) se han propuesto como nuevas alternativas destinadas a reemplazar catalizadores de metales nobles en la de oxidación completa de hidrocarburos, como los presentes en corrientes de escape de combustión, debido a su alta actividad y estabilidad térmica. En este trabajo se investigó el efecto del contenido de estroncio sobre la estructura de las manganitas LCeSMO con fórmula nominal $La_xCe_ySr_{0,33-z}MnO_{3\pm\sigma}$ ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z)) \leq 1$), sintetizadas por el método Pechini y se evaluó su actividad catalítica en la oxidación de gas licuado de petróleo (GLP) comercial. La estructura, composición y propiedades superficiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX) y yodometría. Las propiedades catalíticas se evaluaron en la oxidación de GLP entre 24 °C y 400 °C.

La metodología empleada permitió la síntesis de los nuevos materiales nanoestructurados con un porcentaje de rendimiento superior al 90 % en las mejores condiciones de síntesis determinadas en el estudio (pH = 1,0; temperatura de calcinación 1200 °C); no se observó una proporcionalidad de estas con respecto al rendimiento de síntesis. A partir de los datos de DRX, por refinamiento Rietveld se asignó una simetría hexagonal con grupo espacial $R\bar{3}c$ para los tres materiales preparados; esto coincidió con factores de tolerancia de Goldschmidt mayores a la unidad, evidencia de distorsiones estructurales respecto a la perovskita cúbica ideal, por la inserción de cationes voluminosos en las posiciones tipo A. Se observó que si bien la variación en la cantidad de estroncio no ocasionó un cambio considerable en las dimensiones de la celda unitaria, condujo a un importante reajuste en la relación de estados de oxidación $Mn^{3+}/Mn^{4+}/Mn^{5+}$ en los sitios tipo B para conservar la electroneutralidad. Simultáneamente, para una alta fracción de Sr al parecer la saturación de los dominios A condujo a una mayor concentración de vacancias catiónicas y aniónicas, dando lugar a un mayor grado de deformación estructural. Esto posiblemente provocó un efecto concertado de mayor concentración de defectos de superficie junto con un aumento en la concentración de oxígeno no estequiométrico (σ). Se encontró además que el Ce no fue totalmente incorporado en la red tipo perovskita, resultando un porcentaje de óxido segregado que pudo promover la existencia del par redox $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$, ambos parámetros muy importantes para la actividad catalítica oxidante de estos sistemas.

Mediante análisis MEB/EDX se estableció una buena uniformidad morfológica en términos de tamaño y forma de grano, además de una elevada homogeneidad en la composición

química promedio a nivel de superficie, que se aproximó en gran medida a la fórmula nominal en todos los casos (desviaciones relativos < 8 % para la mayoría de los cationes).

Los materiales LCeSMO demostraron ser catalíticamente activos en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs), con porcentajes de conversión máximos alcanzados en el rango de 48 a 54 % a 400 °C. A bajas temperaturas, se observó que la actividad catalítica de las perovskitas incrementó sistemáticamente con la concentración de oxígeno no-estequiométrico. Una explicación plausible de éste comportamiento fue la no-estequiometría inducida por la adición de Sr, cuyas vacancias iónicas formadas derivaron en defectos de superficie capaces de almacenar oxígeno. Estos sitios catalizaron la oxidación de tipo suprafacial, producto de la actividad del oxígeno adsorbido y absorbido débilmente sobre la superficie y los defectos estructurales. Por su parte, la actividad catalítica a mayor temperatura (400 °C) se pudo describir como un evento de tipo intrafacial, en el que el oxígeno de la red cristalina actuó como especie activa, promovido principalmente por el aumento de las vibraciones de la red, facilitando la movilidad interna de iones O^{2-} a través de la red cristalina.

ABSTRACT

Perovskite oxides (general formula ABO_3) have been proposed as new feasible alternatives to replace noble metal catalysts in the full oxidation of hydrocarbons, as those present in combustion exhaust streams, due to their high activity and thermal stability. This study was devoted to investigate the effect of the strontium content on the structure of manganites LCeSMO ($La_xCe_ySr_{0,33-z}MnO_{3\pm\sigma}$ ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z)) \leq 1$), synthesized by using Pechini's method as well as the assessment of their activity in the catalytic oxidation of commercial Liquefied Petroleum Gas (LPG). The structure, composition and surface properties were characterized by using X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and iodometry. The catalytic properties were assessed in the LPG oxidation between 24 °C and 400 °C.

The employed methodology allowed the synthesis of the new nanomaterials with a yield percent above 90 % under the best conditions of synthesis determined in the study (pH=1.0; calcination temperature 1200 °C); no relationship was observed between them and the synthesis yield. On the basis of Rietveld refinement of XRD data a hexagonal symmetry with space group $R\bar{3}c$ was assigned for the three prepared materials. It was consistent with tolerance Goldschmidt factors greater than unity, featuring structural distortions of the perovskite's perfect cubic lattice because of the insertion of voluminous cations in the A lattice points. In spite that change in the amount of strontium did not lead to significant change on the dimensions of the unit cell, it produced important variation on $Mn^{3+}/Mn^{4+}/Mn^{5+}$ ratio for preserving electroneutrality. On the other hand, high fractions of Sr led to increased number of both cationic and anionic vacancies, consequently resulting in higher degree of structural deformation. It probably induced a concerted effect of higher concentration of surface defects together with greater amount of non-stoichiometric oxygen (σ). It was further found that cerium was not fully incorporated into the perovskite lattice, giving rise to certain fraction of segregated oxide, which eventually promoted the existence of the redox couple $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$.

SEM-EDX analyses evidenced good morphological uniformity in terms of nanometric size and grain form. Besides, the materials exhibited uniform surface chemical composition approaching to a large degree the nominal targeted formulas (relative deviations below 8 % for most of the cations).

The LCeSMO materials proved to be catalytically active in the oxidation of typical volatile organic compounds (VOCs) included in commercial LPG, achieving maximum conversions

in the range of 48 to 54 % at 400 °C. At low temperatures, the catalytic activity of the perovskites systematically increased as a function of the amount of non-stoichiometric oxygen. A plausible explanation of this behavior was the non-stoichiometry induced by the addition of Sr, which ionic vacancies resulted in surface defects storing oxygen; this kind of sites typically catalyze suprafacial oxidation. On the other hand, the catalytic activity found at the highest temperature (400 °C) could be described as intrafacial-type oxidation promoted by oxygen atoms with increased mobility throughout the crystal lattice.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	23
2. MARCO TEÓRICO.....	26
2.1 Materiales cerámicos.	26
2.2 Perovskitas: estructura y propiedades	26
2.3 Perovskitas como materiales activos en la combustión catalítica	29
2.4 Síntesis de perovskitas	31
2.4.1 Síntesis de perovskitas por reacción de estado sólido.	31
2.4.2 Síntesis por sol-gel	32
2.5 Técnicas de caracterización de los materiales	36
2.5.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	36
2.6.2 Refinamiento Rietveld.....	37
2.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	38
3. ESTADO DEL ARTE	39
3.1 Metodología sol-gel	39
3.2 Efecto de la composición sobre la estructura y propiedades de las manganitas	40
3.3 Perovskitas en la combustión catalítica de COVs	41
3.4 Estroncio y cerio en eliminación catalítica de COVs	42
4. METODOLOGÍA.....	44
4.1 Síntesis de las perovskitas tipo $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Sr}_{0,33-z}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$ ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z) \leq 1)$) por el método Pechini	44
4.2 Caracterización de las perovskitas	45
4.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	45
4.2.2 Espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX)	46
4.2.3 Difracción de rayos X (DRX).....	46
4.2.4 Yodometría bajo atmósfera de nitrógeno	48
4.3 Evaluación del comportamiento catalítico en la oxidación de GLP comercial. 49	
4.3.1 Evaluación del comportamiento catalítico.....	49
4.3.2 Ensayo catalítico.....	52
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	53
5.1 Síntesis de las perovskitas por el método de Pechini	53

5.2 Caracterización de las perovskitas	57
5.2.1 Difracción de rayos x en polvo (DRX)	57
5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	77
5.2.3 Espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX)	81
5.2.4 Yodometría y determinación del oxígeno no estequiométrico en los materiales sintetizados.....	85
5.3 Evaluación del comportamiento catalítico en la oxidación de GLP comercial.	88
5.3.1 Caracterización del GLP	88
5.3.2 Acondicionamiento del sistema catalítico.	93
5.3.3 Comportamiento catalítico de los materiales en la oxidación de GLP	95
CONCLUSIONES.....	102
RECOMENDACIONES	104
PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA	105
BIBLIOGRAFÍA	108

LISTA DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

ADP	Archivo de Difracción de Polvos
AMCSD	The American Mineralogist Crystal Structure Database
CIMA	Centro de Investigación en Materiales
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
DRX	Difracción de rayos X
DTP	Desorción a temperatura programada
EDX	Espectroscopía dispersiva de rayos X
GIMFC	Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis
GLP	Gas licuado de petróleo
GSAS	General Structure Analysis System
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
LCeSMO	$\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Sr}_{0,33-z}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$ ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z)) \leq 1$)
LSMO	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

MEB Microscopía electrónica de barrido

MINCRYST Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their
 Structural Analogues

PCI Productos de combustión incompleta

LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Protonación del ácido cítrico y adición de la molécula de etilenglicol.....	35
Esquema 2. Esterificaciones primera y segunda.....	35
Esquema 3. Tercera esterificación.	36

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales por el método Pechini.	45
Tabla 2. Códigos asignados a los materiales tipo $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Sr}_{0,33-z}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$ ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z)) \leq 1$) según las fracciones nominal y real de estroncio.....	45
Tabla 3. Matriz de experimentos con las ejecuciones experimentales en el orden en que fueron desarrolladas.....	52
Tabla 4. Rendimiento de síntesis por variación de pH a 800 °C.....	56
Tabla 5. Rendimiento de síntesis a pH óptimo y variación de la temperatura de calcinación entre 800 y 1200 °C.	56
Tabla 6. Resultados estructurales obtenidos por refinamiento Rietved para las fases LCeSMO y la fase reportada.	66
Tabla 7. Radios iónicos reportados para sistemas cristalinos.....	69
Tabla 8. Relación porcentual de abundancias en las posiciones A y B de la celda, basadas en la composición obtenida por EDX, para cada fracción de Sr estudiada.....	71
Tabla 9. Estados de oxidación del manganeso y su proporción relativa a la abundancia de los iones en los dominios A y B.....	73
Tabla 10. Radios iónicos promedio, relación de radios y factor de tolerancia.....	75
Tabla 11. Correlación entre la estequiometría nominal y la distribución estequiométrica obtenida por EDX para las especies con concentración nominal de estroncio $\text{Sr}_{0,33}$, $\text{Sr}_{0,23}$ y $\text{Sr}_{0,17}$	84
Tabla 12. Oxígeno no estequiométrico en los materiales tipo LCeSMO $\text{Sr}_{0,33}$, $\text{Sr}_{0,23}$ y $\text{Sr}_{0,18}$	87
Tabla 13. Registro de datos en los ensayos de calibración con isobutano.	89

Tabla 14. Composición porcentual del GLP comercial obtenida por GC/FID..... 92

Tabla 15. Temperaturas de auto ignición y reacciones de oxidación, de los gases que componen la matriz de estudio..... 94

Tabla 16. Porcentajes de conversión de GLP en función de la temperatura de reacción para las perovskitas preparadas en función de la fracción nominal de Sr..... 97

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Celda cúbica unitaria general de una perovskita ABX_3	27
Figura 2. Proceso sol-gel y sus etapas para la fabricación de distintos materiales.	33
Figura 3. Representación de la difracción de un haz incidente.	37
Figura 4. Montaje de titulación yodométrica.	49
Figura 5. Sistema catalítico por oxidación sin llama.	50
Figura 6. Jeringa para gases Gas-TIGHT con capacidad de 10 mL.....	51
Figura 7. Diagrama de flujo del proceso catalítico y rampa de temperatura.....	51
Figura 8. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para los materiales correspondientes a la síntesis previa a 600 °C y pH 5,0.	53
Figura 9. Resultados del proceso térmico aplicado para la obtención de los materiales cerámicos.	55
Figura 10. Patrones de difracción de rayos X en polvo en función del pH de síntesis (1,0; 5,0; 9,0).	59
Figura 11. Patrones de difracción de rayos X para análisis semi cuantitativo de los materiales tipo LCeSMO 0,33 obtenidos a 1000 y 1200 °C.	60
Figura 12. Patrones de difracción de rayos X para análisis semi cuantitativo de los materiales tipo LCeSMO 0,23 obtenidos a 1000 y 1200 °C.	61
Figura 13. Patrones de difracción de rayos X para análisis semi cuantitativo de los materiales tipo LCeSMO 0,18 obtenidos a 1000 y 1200 °C.	62
Figura 14. Patrones de difracción de rayos X refinados por el método Rietveld para: $(La_{0,54}Ce_{0,14})Sr_{0,3}MnO_3$ reportado y $La_{0,57}Ce_{0,1}Sr_{0,33}MnO_{3\pm\sigma}$ correspondiente a la especie con mayor cantidad de estroncio, sintetizada a 1000 °C y 1200 °C.	64

Figura 15. Patrones de difracción de rayos X refinados por el método Rietveld para: LCeSMO 0,23 y LCeSMO 0,18 sintetizados a 1000 °C y 1200 °C.	65
Figura 16. Estructura tipo perovskita hexagonal de los sistemas LCeSMO sintetizados.	68
Figura 17. Variación en el estado de oxidación promedio en sitios B (Y) y el porcentaje de ocupación en los dominios A ($Ce^{3+} + La^{3+}$) y B (Mn^{n+}) en función del incremento de la fracción de estroncio en A.	73
Figura 18. Radio iónico promedio y relación de radios en función de la variación de la fracción de estroncio, para los dominios A y B.	76
Figura 19. Micrografías MEB para el compuesto de fórmula nominal $La_{0,57}Ce_{0,1}Sr_{0,33}MnO_{3+\sigma}$ a diferentes magnificaciones.	78
Figura 20. Micrografías MEB para el compuesto con fórmula nominal $La_{0,57}Ce_{0,1}Sr_{0,23}MnO_{3\pm\sigma}$ a diferentes magnificaciones.	79
Figura 21. Micrografías MEB para el compuesto de fórmula nominal $La_{0,57}Ce_{0,1}Sr_{0,18}MnO_{3\pm\sigma}$ a diferentes magnificaciones.	80
Figura 22. Espectros EDX del material cerámico LCeSMO 0,33, zonas 1, 2 y 3.	82
Figura 23. Espectros EDX del material cerámico LCeSMO 0,23, zonas 1, 2 y 3.	82
Figura 24. Espectros EDX del material cerámico LCeSMO 0,18, zonas 1, 2 y 3.	83
Figura 25. Curva de calibración para cuantificación de isobutano por GC/FID.	90
Figura 26. Cromatograma obtenido para la mezcla GLP comercial.	93
Figura 27. Concentración total de GLP en la corriente de salida en función de la temperatura de reacción para las perovskitas sintetizadas, el blanco de proceso (B) y el blanco de matriz (Bm).	96
Figura 28. Conversión porcentual de GLP en función de la temperatura de reacción para las perovskitas con diferentes cantidades de Sr.	97
Figura 29. Factores individuales y su efecto relativo sobre el porcentaje de conversión del GLP.	99

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Micrografías a 5 KX correspondientes a las 3 zonas en que se llevó a cabo la evaluación composicional por EDX.....	118
Anexo B. Resultados CG/FID.....	119

GLOSARIO

CATALIZADOR: Sustancia que, en contacto físico con los reactivos, acelera o retarda un proceso químico sin participar directamente en el mismo al no hacer parte del producto.

CATALISIS HETEROGÉNEA: Tiene lugar cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en dos fases diferentes.

CELDA UNIDAD: Fragmento más simple de la estructura cristalina cuya reproducción en traslación reproduce todo el cristal, refiere al mínimo arreglo espacial de átomos que se repite en un espacio tridimensional definiendo la estructura base de un cristal.

CERÁMICO: Material inorgánico de aglomerados policristalinos, esencialmente no metálico, formado por enlaces iónicos y/o covalentes, producido mediante tratamiento térmico.

CRISTALES: Sólidos que presentan un ordenamiento estructural específico concreto con un patrón de difracción no difuso y definido.

ESTADOS DE OXIDACIÓN: indicador numérico del grado de oxidación de un átomo adquirido por pérdida o ganancia de electrones. Es la carga eléctrica hipotética que el átomo tendría al suponer enlaces 100 % iónicos.

ESTEQUIOMETRÍA: Relación numérica entre los elementos que forman una sustancia o proporción en que se combinan los elementos o compuestos en una reacción química.

MECANISMO DE REACCIÓN: Conjunto secuencial de estados y etapas que describen un proceso y corresponden al avance de una reacción química a escala molecular desde reactivos hacia productos.

NÚMERO DE COORDINACIÓN: Factor que indica el número de átomos iones o moléculas que un átomo o ion central mantiene como sus vecinos más próximos en la celda unidad.

OXIDACIÓN CATALÍTICA: Proceso que se basa en el uso de catalizadores como agentes externos metálicos o cerámicos que provocan o aceleran las reacciones químicas de transformación por acción del oxígeno u otro oxidante.

PEROVSKITAS: Denominación que reciben algunas clases de cerámicas cuya estructura básica pseudocúbica es de tipo ABO_3 , donde A y B son cationes metálicos.

POLICRISTALINO: Agregados de pequeños cristales de diferentes sustancias y por tanto constituidos por más de un tipo de red cristalina.

PRECURSORES: Compuestos o sustancias indispensables, a partir de las cuales derivan otras, estos constituyen la primera etapa en un proceso químico.

SOL-GEL: Técnica empleada para la síntesis de diversos materiales cerámicos, la cual resume un proceso cuyas etapas básicas son la solución-gelificación de los materiales.

INTRODUCCIÓN

Los óxidos tipo perovskita se caracterizan por la fórmula general ABO_3 , en cuya estructura los sitios A pueden ser ocupados por elementos de las tierras raras, alcalino-térreos, alcalinos, u otros cationes grandes y los sitios B son ocupados generalmente por cationes de metales de transición. Una ventaja de este tipo de materiales está en que su composición puede ser ampliamente cambiada por la sustitución parcial de los iones A y/o B con otros metales, que pueden tener un estado de oxidación diferente. La alta estabilidad estructural de la perovskita permite esta sustitución parcial y la consiguiente creación de defectos estructurales, tales como vacantes aniónicas o catiónicas y por tanto cambios en el estado de oxidación del catión metálico de transición para mantener la electroneutralidad del compuesto. En términos generales, la sustitución del sitio A afecta principalmente a la cantidad de oxígeno adsorbido, mientras que la sustitución en B influye en la naturaleza de oxígeno adsorbido y, por tanto, dicha sustitución isoestructural produce modificaciones en el comportamiento catalítico de las perovskitas¹.

La síntesis de nuevos materiales tipo manganita, como el $La_xCe_ySr_{0,33-z}MnO_{3\pm\sigma}$ ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z)) \leq 1$) (LCeSMO), resulta de interés, pues la sustitución o inclusión, así como la variación de los distintos metales dopantes o que componen su estructura, podrían generar una variación de tipo estructural y de las distintas propiedades, entre ellas las catalíticas, aplicadas por ejemplo, a la eliminación de contaminantes volátiles de naturaleza orgánica como los compuestos orgánicos volátiles (COVs).

Los COVs se hallan entre los principales contribuyentes en la contaminación del medio ambiente, afectando a éste de manera directa o indirecta². La oxidación catalítica se ha presentado últimamente como uno de los procesos ambientalmente amigables para la destrucción de COVs debido a que se lleva a cabo a temperaturas mucho más bajas que las requeridas para la oxidación térmica convencional³. Frecuentemente, metales nobles soportados como el Pd, han sido empleados al ser muy activos para la oxidación completa de COVs; sin embargo, son caros, son sensibles a las temperaturas elevadas y

¹ TANAKA, Hirohisa and MISONO, Makoto. Advances in designing perovskite catalysts. En: Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2001. Vol. 5, p. 381–387

² RIVAS, Beatriz *et al.* Catalytic behaviour of thermally aged Ce/Zr mixed oxides for the purification of chlorinated VOC-containing gas streams. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2009. Vol. 90, p. 545–555

³ EVERAERT, K and BAEYENS, J. Catalytic combustion of volatile organic compounds. En: Journal of Hazardous Materials B. 2004. Vol. 109, p. 113–139

pueden ser desactivados por el envenenamiento debido a productos de oxidación generados durante el proceso⁴.

Como alternativa, los óxidos tipo perovskita han sido investigados como catalizadores ya que han presentado buena actividad en los procesos de combustión catalítica, así como una mayor estabilidad térmica, lo cual los destaca como potenciales materiales destinados a reemplazar a los metales nobles para la oxidación completa de hidrocarburos puros o combinados, como por ejemplo la mezcla denominada gas licuado de petróleo (GLP: propano 61,4%; n-butano 26,4%, isobutano 12% y gasolina natural 0,2%)^{5, 6}.

La actividad catalítica de estos materiales cerámicos se relaciona principalmente con propiedades como: la movilidad de las especies de oxígeno a través de la red molecular del catalizador, la capacidad para completar los ciclos redox a altas temperaturas y termoestabilidad de las superficies. De acuerdo con esto, se han propuesto estrategias básicas de diseño de catalizadores tipo perovskita para la mejora de su rendimiento catalítico, es decir, se han identificado los aspectos más importantes a tener en cuenta durante el diseño de los nuevos catalizadores con esta estructura. Dos de los parámetros de control de mayor relevancia son la selección de los elementos del sitio B, a los que se les atribuye actividad catalítica, y el control de vacantes de oxígeno⁷.

Basado en ello, en el sistema LCeSMO se contempla la obtención de un material cerámico que aprovecha en conjunto las características catalíticas de la estructura perovskita, y los procesos de óxido reducción de los distintos cationes presentes en la misma, basados principalmente en el par redox $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$, propio de los procesos de oxidación en compuestos que contienen este metal⁸. Se ha establecido que el contenido de Sr en la estructura, promueve la estabilización del cerio en estado de oxidación +3 (Ce^{3+}) en el sitio A de la celda, resultando además, una fase de óxido segregado

⁴ PAULIS, M *et al.* Influence of the surface adsorption–desorption processes on the ignition curves of volatile organic compounds (VOCs) complete oxidation over supported catalysts. *En: Applied Catalysis B: Environmental*. 2000. Vol. 26, p. 37–46

⁵ PONCE, S; PEÑA, Miguel and FIERRO, José. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. *En: Applied Catalysis B: Environmental*. 2000. Vol. 24, p. 193–205

⁶ BARBERO, Bibiana; ANDRADE, Julio and CADÚS, Luis. Synthesis and characterisation of $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. *En: Applied Catalysis B: Environmental*. 2006. Vol. 65, p. 21–30

⁷ TANAKA, Hirohisa and MISONO, Makoto. *Op. cit.*, p. 382.

⁸ KRISHNA, K *et al.* Potential rare earth modified CeO_2 catalysts for soot oxidation I. Characterisation and catalytic activity with O_2 . *En: Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. Vol. 75, p. 189–200

fundamental para que se verifique tal par redox⁹. Conjuntamente, la sustitución de La³⁺ por Sr²⁺ promueve la formación de vacantes de oxígeno que mejoran las propiedades catalíticas del material¹⁰.

Por lo tanto, en el presente trabajo se sintetizaron por sol-gel las manganitas tipo (La_xCe_ySr_{0,33-z}MnO_{3±σ} (z = 0,0 - 0,15) (0,85 ≤ (x + y + (0,33 - z) ≤ 1) basadas en los óxidos de lantano y cerio (LCeMO)¹¹, así como en los formados por estroncio y cerio (CeSMO)¹², con porcentajes de rendimiento superiores al 90 %. Además, se determinó que el efecto de la variación en la cantidad de estroncio sobre la estructura de las mismas estuvo estrechamente ligado a la conservación de la electroneutralidad de los compuestos. Conjuntamente, se estableció la respuesta catalítica de los nanomateriales tipo LCeSMO en la descomposición de COVs, específicamente en la oxidación catalítica de GLP en un reactor de lecho fijo. La investigación se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Materiales (CIMA), en colaboración con el Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC) de la Universidad de Nariño. La caracterización de los materiales cerámicos se hizo usando métodos de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y yodometría bajo atmósfera de nitrógeno.

En este trabajo, se presentan la obtención y estudio de nuevos sistemas cerámicos, cuyo análisis estructural se ha planteado como base para la comprensión de propiedades intrínsecas de los mismos útiles para estudios futuros. Es de esperar por tanto que los nuevos materiales fruto de ésta investigación diversifiquen el abanico de aplicaciones, que a largo plazo, permitan una mejora en la calidad de vida a través del uso de nuevas tecnologías.

⁹ WU, Huiyan *et al.* Magnetic inhomogeneities in electron-doped manganites Sr_{1-x}Ce_xMnO₃ (0,10≤x≤0,30). En: Physica B. 2012. Vol. 407 , p. 770–773

¹⁰ GYU CHOI, Sun *et al.* The effect of Sr concentration on resistive switching properties of La_{1-x}Sr_xMnO₃ films. En: Thin Solid Films. 2013. Vol. 529, p. 352–355

¹¹ CHOU, Hsiung *et al.* Electron-doped colossal magnetoresistance in the sintered La_{x-1}Ce_xMnO₃ lanthanum –deficient phase. En: Physical Review B. 2006. Vol. 74, p. 174405-1–174405-7

¹² GEBHARDT, J. R; ROY, S and ALI, N. Colossal magnetoresistance in Ce doped manganese oxides. En: Journal of Applied Physics. 1999. Vol. 85, p. 5390–5399

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales cerámicos.

Según Stephen Freiman¹³, los materiales cerámicos se pueden definir químicamente, en una primera aproximación, como compuestos inorgánicos no metálicos, constituidos por granos aglomerados por un proceso térmico, lo cual incluye las rocas y muchos minerales que se encuentran en la naturaleza que no son considerados como cerámicos. Sin embargo, en la actualidad se consideran únicamente como materiales cerámicos aquellos que han sido producidos por el hombre de forma artificial, incluyendo dentro de este grupo de materiales a los óxidos, carburos, nitruros, boruros, así como compuestos derivados de los mismos.

Inés Bernal¹⁴, establece una clasificación sencilla para los materiales cerámicos en dos grandes grupos: funcionales y estructurales. De esta manera define a las cerámicas funcionales como “aquellas que por sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, biológicas o químicas pueden cumplir con éxito las más variadas funciones en distintos campos del quehacer humano” y por otra parte considera que las cerámicas estructurales, “son materiales que por sus propiedades mecánicas y térmicas se proyectan para llenar requerimientos especiales para la construcción de equipos y maquinaria, permitiendo en esta forma el desarrollo de nuevas tecnologías que hasta ahora habían estado limitadas por las características de los materiales existentes”.

2.2 Perovskitas: estructura y propiedades

Las perovskitas según Rosiana Aguilar¹⁵, caracterizan a una categoría importante de cristales mixtos de óxidos metálicos. La familia de perovskitas puede representarse por la composición ABX_3 , donde A denota un catión relativamente grande de carga normalmente baja, como los metales de las tierras raras o metales alcalinos, mientras los cationes B,

¹³ FREIMAN, Stephen. Introduction to ceramic and glasses. En: Engineered Materials Handbook. Ceramic and Glasses. 1991. Vol. 4, p. 213-220

¹⁴ BERNAL, Inés. Cerámicas Avanzadas, estado actual y perspectivas a nivel mundial. En: Revista de la Academia Colombiana de Ciencias. 2012. Vol. 18, p. 29-40

¹⁵ AGUILAR, Rosiana. Synthesis, properties and applications of $AB(O,N)_3$ oxynitride perovskites. Dissertation der Physik Fachbereich. Universität Augsburg, Germany. 2008. pp. 157.

más pequeños, normalmente son metales de transición, X es a menudo un anión simple como un óxido o fluoruro.

La estructura cúbica ideal de las perovskitas puede ser ejemplificada como se muestra en la Fig. 1.(a). Los iones X se posicionan en el medio de cada borde (límite) de la celda cúbica (esferas de color rojo). Los cationes B (esferas azules) se localizan en cada esquina y tiene 6-enlaces coordinados con respecto a X, formando un compuesto BX_6 octaédrico (Fig. 1.(b)), es decir en las perovskitas el catión más pequeño ocupa el hueco octaédrico en la posición $(1/2, 1/2, 1/2)$. El catión A (esfera de color gris) está ubicado en el centro de la celda unitaria y tiene 12-enlaces coordinados por X, formando la especie AX_{12} dodecaédrica (Fig. 1.(c)).

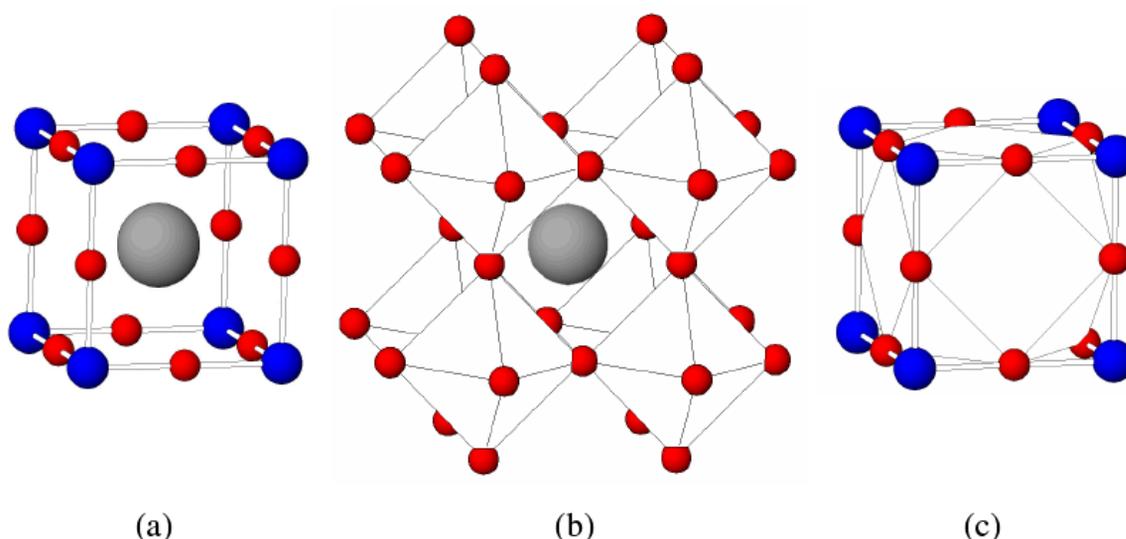


Figura 1. Celda cúbica unitaria general de una perovskita ABX_3 , A: esferas grandes de color gris, B: esferas medianas de color azul, X: esferas pequeñas de color rojo. (Los radios de los cationes no corresponden a sus tamaños reales). (a) Estructura cúbica ideal, (b) octaedros BX_6 y (c) dodecaedro AX_{12} .

Fuente: AGUILAR, Rosiana. Synthesis, properties and applications of $AB(O,N)_3$ oxynitride perovskites. Dissertation der Physik Fachbereich. Universität Augsburg, Germany. 2008. p. 9

La estructura de las perovskitas puede soportar una gran variedad de cationes en las posiciones A y B. “Alrededor del 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica se sabe que forman óxidos estables de estructura perovskita. También es posible sustituir parcialmente los cationes A y B para obtener perovskitas de fórmula $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y X_3$ ”¹⁶.

¹⁶ PEÑA, Miguel and FIERRO, José. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *En*: Chemical Reviews. 2001. Vol. 101, p. 1981-2018.

A causa de ésta flexibilidad para acomodar una gran variedad de iones en su estructura, las perovskitas tienen una extensa variabilidad en sus propiedades físicas y químicas. Como ejemplo, el electrolito sólido LaGaO_3 es usado como sensor de gases de escape tipo NO_x ¹⁷. Están además el LaCoO_3 y $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ que tienen propiedades catalíticas y pueden descomponer compuestos orgánicos volátiles como el metano y propano. Estas sustancias son los contaminantes principales en la atmósfera baja de las ciudades y responsables de la destrucción de la capa de ozono en la estratósfera¹⁸. El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) tiene una estructura perovskita deficiente de oxígeno y fue el primer material con propiedades superconductoras sobre los 77 K, el punto de ebullición del nitrógeno¹⁹.

Recientemente, las oxinitruro perovskitas como BaTaO_2N han recibido una considerable atención debido a sus potenciales aplicaciones en pigmentos inorgánicos no tóxicos y la fotocatalisis²⁰.

En estos materiales, el catión B domina las propiedades físicas resultantes, mientras que el ion A tiene gran influencia sobre la estructura cristalina y su distorsión con respecto a la estructura cúbica ideal. Muy a menudo, el tipo de distorsión se puede predecir mediante el cálculo del factor de tolerancia “t” de Goldschmidt²¹, que se puede calcular a partir de los radios iónicos mediante la ecuación 1.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad \text{Ec. 1}$$

Siendo r_A el radio iónico del catión A, r_B el radio iónico del catión B y r_O el radio iónico del anión O^{2-} . Al ser éste factor un parámetro geométrico que describe la relación de coincidencia o concordancia entre los cationes A y B del compuesto, cuando los radios de los cationes que ocupan las posiciones A y B de la estructura cumplen los requerimientos

¹⁷ ATANU, Dutta and TATSUMI, Ishihara. Amperometric NO_x sensor based on oxygen pumping current by using LaGaO_3 -based solid electrolyte for monitoring exhaust gas. En: Sensors and Actuators. 2005. Vol. 108, p. 309-313.

¹⁸ ALIFANTI, M; GRANGE, P and DELMON, B. Study of deactivation effect of SO_2 on supported LaCoO_3 and LaMnO_3 perovskites used as catalysts for total oxidation of methane. En: Chimie, Anul. 2005. Vol. 2, p. 25-32.

¹⁹ NISHI, Kazuaki *et al.* Free electron laser-induced photocurrent in high- T_c superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films. En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 310, p. 509–510.

²⁰ FANG, Changming *et al.* Local structure and electronic properties of BaTaO_2N with perovskite-type structure. En: Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. Vol. 64, p. 281-286.

²¹ GOLDSCHMIDT, Victor. En: Mat.-naturv. Kl. 1926. Vol. 2 (a), citado por J, Coey; M, Viret and S. VON, Molnár. Mixed-valence manganites. En: Advances in Physics. 2009. Vol. 58, p. 571-697

especificados por Goldschmidt (factor de tolerancia $t = 1$), la perovskita será estable y presentará una simetría cúbica. Si el factor es mayor a la unidad los cationes A son muy grandes para ajustarse en los intersticios provocando una estructura hexagonal; de lo contrario, cuando el factor es menor a 1 es debido a que los cationes A son del mismo tamaño que los cationes B y forman estructuras del tipo corindón o ilmenita. De hecho, la estructura de la perovskita se puede obtener para límites de estabilidad comprendidos en el rango $0,89 < t < 1$ siempre que el conjunto original de Goldschmidt esté basado en $rO^{2-} = 1,40 \text{ \AA}$.

2.3 Perovskitas como materiales activos en la combustión catalítica

La combustión catalítica es una tecnología de control costo-efectiva para la destrucción de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y otros elementos tóxicos del aire. Inclusive para emisiones de compuestos clorados, la combustión catalítica presenta ventajas sobre la incineración térmica, como el ahorro de combustible (menores costos de operación), bajas emisiones de NO_x, de CO y productos de combustión incompleta (PCI)²².

Aunque los metales nobles como el Pd, Pt y Rh son catalizadores muy activos para la destrucción de COVs y la oxidación total de hidrocarburos, el tiempo de vida de los mismos, se ve severamente afectado en varios aspectos en la oxidación de contaminantes, principalmente por perder actividad a temperaturas de operación elevadas que van hasta los 1000 °C. Se afirma, que esta pérdida de actividad, que resulta de la aglomeración y el crecimiento de partículas de metal se suprime en catalizadores basados en perovskitas, al considerar características como:

1. La estabilidad estructural, relacionada a la conservación de la fase cristalina, con puntos de fusión de los óxidos mixtos generalmente superiores a los 1500 °C.
2. Temperaturas típicas de reacción comprendidas en el rango 800 a 1200 °C, sin sufrir desactivación significativa durante periodos de exposición prolongados.
3. Función auto-regenerativa, identificada en catalizadores denominados "inteligentes" basados en paladio, platino o rodio alojados en la estructura perovskita, y relacionada a la movilidad reversible del metal noble dentro y fuera de la matriz de perovskita, en respuesta a las fluctuaciones redox cíclicas de la composición de gases del sistema de oxidación, lo que conlleva a cambios estructurales reversibles rápidos, que se producen

²² PEÑA, Miguel and FIERRO, José. Op. cit., p. 2001.

incluso a baja temperatura (100-400 °C), suprimiendo el crecimiento de partículas de metal noble²³.

Como ejemplo de este último fenómeno, sistemas tipo $\text{LaFe}_{0,57}\text{Co}_{0,38}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$ se han comparado con catalizadores comerciales como el paladio soportado en alúmina $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de actividad inicial similar, demostrando que tras el envejecimiento en un escape real a 900 °C durante 100 h, conservan su actividad, mientras que el catalizador de referencia, pierde aproximadamente el 10 % de la misma²⁴.

La actividad catalítica de las perovskitas se relaciona principalmente con propiedades como: la movilidad de las especies de oxígeno a través de la red molecular del catalizador, la capacidad para completar los ciclos redox a altas temperaturas y termoestabilidad de las superficies. Presentando además ventajas que se resumen a continuación²⁵:

- * Exhiben amplia variedad de composición y elementos constitutivos manteniendo esencialmente la estructura básica sin cambios.
- * Estructura masiva que puede ser bien caracterizada. La superficie mayor puede ser estimada tomando ventaja de la estructura menor bien definida.
- * El estado de valencia de los metales, la estequiometría y los puestos vacantes pueden variar ampliamente.
- * Se ha acumulado enorme cantidad de información sobre las propiedades físico-químicas y de estado (sólido) de estos materiales.

La principal ventaja de los óxidos de tipo perovskita es que se puede acomodar una gran variedad de elementos en la estructura. Esto hace posible adaptar las propiedades catalíticas de los materiales para aplicaciones específicas como la combustión. Por ejemplo, ya se han propuesto las estrategias básicas de diseño de catalizadores perovskita para la mejora de su rendimiento catalítico, es decir, se han identificado los

²³ ZWINKELS, Marcus *et al.* Catalytic Materials for High-Temperature Combustion. En: Catalysis Reviews: Science and Engineering. 2013. Vol. 35, p. 319-358.

²⁴ KEAV, Sylvain *et al.* Review: Structured Perovskite-Based Catalysts and Their Application as Three-Way Catalytic Converters. En: Catalysts. 2014. Vol. 4, p. 226-255.

²⁵ *Ibid.*, p. 233.

aspectos más importantes a tener en cuenta durante el diseño de los nuevos catalizadores, tales como²⁶:

1. Selección de los elementos del sitio B.
2. Valencia y control de vacancias.
3. Efectos sinérgicos sobre todo de elementos del sitio B.
4. Mejora del área superficial mediante la formación de partículas finas o dispersión sobre soportes, y
5. Adición de metales preciosos con su método de regeneración.

2.4 Síntesis de perovskitas

En general las perovskitas y demás materiales cerámicos son sintetizados a altas temperaturas siendo la ruta del estado sólido la más empleada; sin embargo, los métodos químicos de preparación llamados “procesos de química suave” como el sol-gel que emplea temperaturas relativamente bajas, se han introducido para la síntesis de este tipo de materiales favoreciendo la formación de materiales con mayores superficies específicas y por ende, mejorando su desempeño en aplicaciones catalíticas.

2.4.1 Síntesis de perovskitas por reacción de estado sólido.

Básicamente, consiste en la mezcla de carbonatos y óxidos en polvo de los elementos deseados. El proceso se lleva a cabo en un molino de bolas convencional, o en molinos que proporcionen mayor energía, con el propósito de obtener una mezcla homogénea de los distintos polvos al promover la reducción del tamaño de las partículas, aumentar sus áreas superficiales y así disminuir los problemas difusionales.

El proceso de mezcla se desarrolla en medio líquido para una mayor eficiencia; los líquidos más comunes son el etanol absoluto y la acetona, siendo el primero más barato y con toxicidad más baja. Una vez la mezcla está lista, es calcinada a una temperatura adecuada que depende de la composición (generalmente temperaturas alrededor de los 1000 °C). El tratamiento térmico se lleva a cabo durante varias horas (generalmente 24 a

²⁶ TANAKA, Hirohisa and MISONO, Makoto. Op. cit., p. 382.

72 h) a temperaturas elevadas lo que favorece la interdifusión de los cationes. Entre las desventajas Graciela Casali²⁷, cita la baja homogeneidad en el producto, siendo constituido de partículas gruesas con intervalo de tamaño de 1 a 50 μm .

El producto final presenta un bajo grado de homogeneidad tanto en escala molecular como en escala atómica, distribución de tamaño de partículas, con tamaño y forma de partículas no uniformes, cantidades considerables de aglomerados, carácter multifásico, bajo grado de sinterización, pérdida de estequiometría en virtud de la volatilización de los reactivos a altas temperaturas (sobretudo metales alcalinos), acarreado una falta de reproducibilidad del método²⁸.

2.4.2 Síntesis por sol-gel

El proceso sol-gel (solución-gelificación) es un método versátil basado en procesos para fabricación de cerámicos y materiales vítreos. En general, el proceso sol-gel involucra la formación de un sol (suspensión coloidal de partículas sólidas ≥ 200 nm) y un subsecuente entrecruzamiento para formar un gel viscoso. Es el procesamiento del sol, el que permite obtener materiales cerámicos con formas diferentes²⁹. Los estudios han demostrado que tanto la microestructura, como el tamaño del grano juegan un papel muy importante en características tales como la actividad catalítica de sistemas granulares³⁰.

De este modo, la extracción del disolvente a partir de la suspensión coloidal (gel) define el tiempo en el cual el gel se contraerá expulsando el disolvente residual a lo que se denomina envejecimiento. Así, dependiendo de las condiciones en que se elimina el disolvente, se obtiene un producto u otro con características diferentes tal como se muestra en la Fig. 2.

²⁷ CASALI, Graciela. Pigmentos de TiO_2 dopado com os metais de transição cromo e manganês. Tese de Mestrado em Química. Universidade Federal de São Carlos, Brasil. 2001. p. 65.

²⁸ Ibid., p. 66.

²⁹ HUANG, Yun-Hui *et al.* Soft chemical synthesis and transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ granular perovskites. *En: Solid State Communications*. 2000. Vol. 114, p. 43–47

³⁰ Ibid., p. 44.

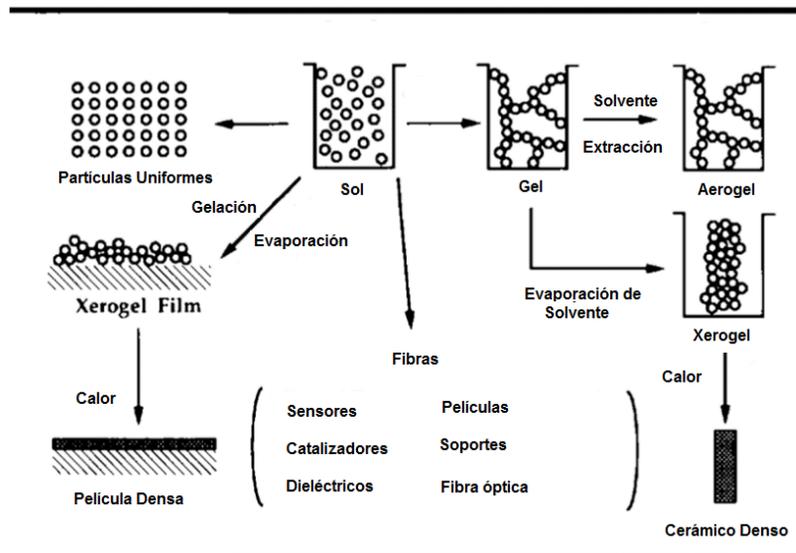


Figura 2. Proceso sol-gel y sus etapas para la fabricación de distintos materiales.

Fuente: BRINKER, Jeffrey and SCHERER, George. Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing. 1 ed. Boston: Academic Press, INC, 1990. p. 6

La técnica sol-gel presenta varias ventajas sobre el método tradicional o estado sólido. Así, Brinker y Scherer³¹ presentan este método como una ruta química que permite obtener un producto final con una alta homogeneidad, una elevada pureza y un reducido tamaño de partícula, siendo éste consecuencia de las bajas temperaturas implicadas en el proceso que facilitan el control de la microestructura de la perovskita sintetizada. Investigaciones previas como las de Mosquera y Rodríguez-Paez³², y Thompson y Wiseman³³ establecen que el proceso sol-gel presenta variaciones que lo pueden subdividir en tres tipos:

- La primera técnica de síntesis conocida como ruta de sol-gel coloidal, implica la dispersión de partículas coloidales con diámetros del orden de 1-100 nm en un medio líquido para formar un “sol” y éste fluido “sol” es convertido en un “gel”. La gelatinización, en éste caso, controla las interacciones electrostáticas entre las partículas coloidales en el sol. En esta técnica las interacciones interpartículas son interacciones físicas.

³¹ BRINKER, Jeffrey and SCHERER, George. Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing. 1 ed. Boston: Academic Press, INC, 1990. p. 6

³² MOSQUERA, A y RODRIGUEZ-PAEZ, J. Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de SnO₂ utilizando el método Pechini: estudio de la conformación de la resina. En: Cerámica y Vidrio. 2008. Vol. 47, p. 278-286.

³³ THOMPSON, M.S and WISEMAN, G.H. Synthesis and microstructure of gel derived varistor precursor powders. En: Ceramics International. 1989. Vol. 15, p. 281-288.

- La segunda técnica, llamada gel polimérico inorgánico, se basa en la disolución de compuestos organometálicos en un solvente apropiado, procediendo luego con una serie de reacciones químicas de hidrólisis, condensación y polimerización para producir un gel con una red inorgánica continua. Los geles poliméricos inorgánicos son obtenidos, básicamente, de dos formas: a partir de alcóxidos metálicos estabilizados en un medio orgánico libre de agua, o de quelatos metálicos estabilizados incluso en soluciones acuosas. Shiratori, Magrez y Pithan³⁴ indican que la desventaja de éste procedimiento es la utilización de compuestos organometálicos, que además de tener un costo elevado, necesitan de un control estricto de las condiciones de reacción puesto que generalmente poseen una tasa de hidrólisis diferente y deben manipularse bajo una atmósfera libre de humedad para evitar la descomposición rápida de los alcóxidos.

- Por último, se encuentra el método llamado gel polimérico orgánico, basado en la formación de una red polimérica orgánica, que involucra la preparación de una solución viscosa que es convertida en un gel termoplástico debido a la concentración de esa solución. El objetivo es reducir la movilidad de los cationes distribuyéndolos homogéneamente en la cadena polimérica. Entre éstos se encuentra el método de los precursores poliméricos o método Pechini que se basa en la formación de un polímero en el cual están incorporados los cationes metálicos distribuidos homogéneamente en la cadena polimérica.

Este último proceso implica la formación de una resina entre un ácido orgánico (generalmente ácido cítrico) y un alcohol (generalmente etilenglicol), que posteriormente deriva hacia la formación de un quelato entre el ácido cítrico y los cationes metálicos. La solución precursora debe ser calentada para evaporar el solvente y promover la formación de la resina; una vez ésta es obtenida, se calcina a diferentes temperaturas para observar la evolución de la cristalización. Para explicar químicamente el método se debe tener en cuenta que tras la adición de etilenglicol ocurre una reacción de esterificación por la reacción entre un ácido carboxílico y un polialcohol formando un poliéster.

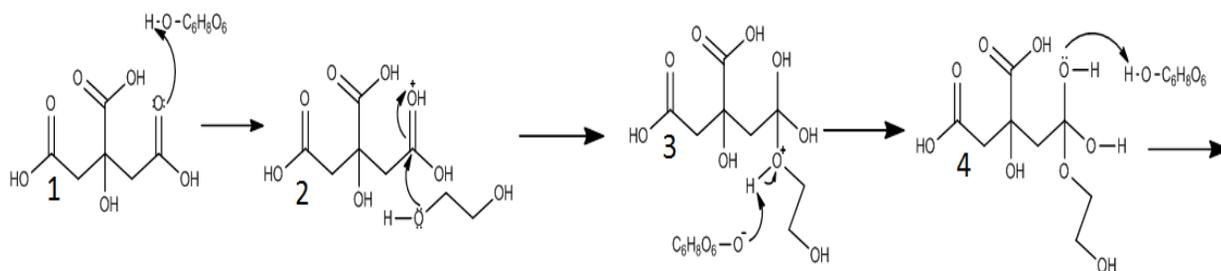
María Mera³⁵ propuso un mecanismo de reacción basado en la esterificación de Fisher, en este, establece al ácido cítrico (especie 1) como precursor y agente protonante como

³⁴ SHIRATORI, Yosuke; MAGREZ, Amaud and PITHAN, Christian. Particle size effect on the crystal structure symmetry of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$. *En: Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 12, p. 2075–2079.

³⁵ MERA CÓRDOBA, María Angélica. Síntesis por sol-gel de películas delgadas en el sistema $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ depositadas por spin coating. Trabajo de grado en Química. Universidad de Nariño, Pasto, Colombia. 2012. pp. 56

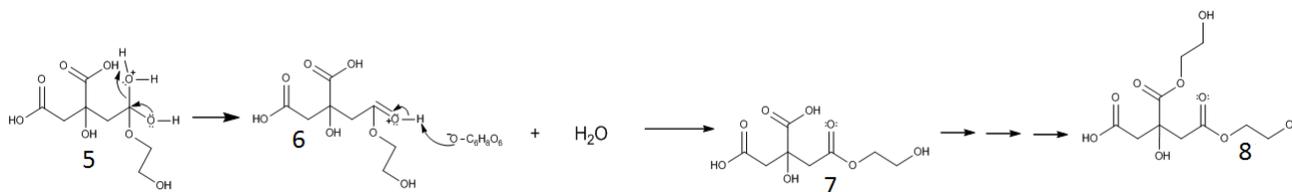
se observa en el esquema 1; de ésta manera la protonación del oxígeno carbonílico provoca el aumento de la electrofilicidad sobre éste carbono lo que lo expone al ataque nucleofílico por los pares electrónicos libres del oxígeno en el grupo hidroxilo del etilenglicol (especie 2).

Esquema 1. Protonación del ácido cítrico y adición de la molécula de etilenglicol.



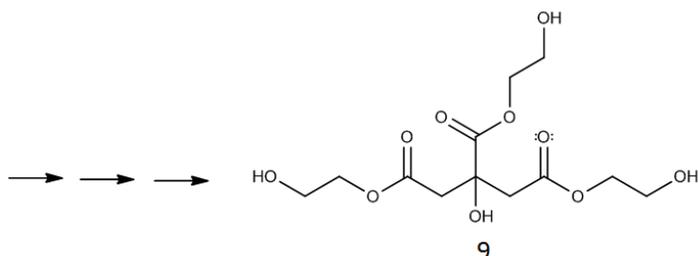
Luego la base conjugada del ácido cítrico abstrae el hidrógeno proveniente del etilenglicol atacante, con lo que se neutraliza la carga positiva observada en la especie 3. Aparte otra molécula de ácido cítrico desarrolla una segunda protonación a uno de los hidróxidos de la especie 4, con lo que se obtiene una nueva especie intermediaria 5 (esquema 2) que, tras una pérdida posterior de una molécula de agua y la abstracción protónica desarrollada por parte de la base conjugada de la segunda molécula de ácido cítrico, genera la especie esterificada 7.

Esquema 2. Esterificaciones primera y segunda.



Para al final, mediante una tercera esterificación que se obtiene por la misma vía, llegar a las especies poliesterificadas 8 y 9 (Esquema 3).

Esquema 3. Tercera esterificación.



Por último, ya formado el 1,2,3-tricarboxilato de tris(2-hidroxietil)-2-hidroxipropilo (9), y tras la adición de los metales en forma de nitratos, los pares electrónicos de los grupos hidroxilo de la especie 9 los atacan, permitiendo en cada caso la eliminación de un grupo nitrato y la formación de la resina que incluye en su estructura los cationes metálicos.

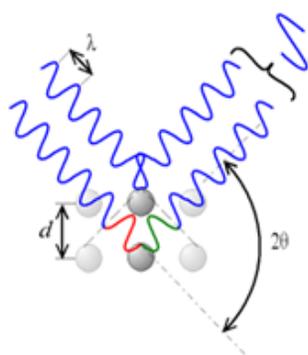
2.5 Técnicas de caracterización de los materiales

2.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X brinda información acerca de la estructura cristalina de las sustancias o materiales que se analizan, al establecer características como el tamaño del cristalito, las fases presentes, parámetros de red, distancias entre planos, etc. Este tipo de análisis, se basa en la dispersión de fotones (de rayos X) durante la interacción con la materia. Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos³⁶. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en su trayectoria, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos (Fig. 3) y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la ecuación de Bragg (Ec. 2), que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia conocido del haz difractado³⁷.

³⁶ MARÍN MERCADO, Lorena. Efectos de la interfaz en bicapas ferro $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ / antiferro $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Tesis de Maestría en Ciencias – Física. Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia. 2011. pp. 88.

³⁷ Ibid., p. 35.



$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad \text{Ec. 2}$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar para la familia de planos hkl ; λ es la longitud de onda de la radiación incidente, θ el ángulo formado entre el haz incidente y el dispersado; n el orden de difracción.

Figura 3. Representación de la difracción de un haz incidente.

Fuente: MARÍN MERCADO, Lorena. Efectos de la interfaz en bicapas ferro $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ /antiferro $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Tesis de Maestría en Ciencias – Física. Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia. 2011. pp. 88

Los rayos difractados por los planos cristalinos son recogidos por un detector y se traducen o convierten en impulsos eléctricos que se traducen en un gráfico característico denominado difractograma. Entre las ventajas de este método se destaca que ésta no es una técnica destructiva, y por tanto, deja intacta la muestra tras el análisis.

2.6.2 Refinamiento Rietveld.

El refinamiento Rietveld es un método desarrollado para el refinamiento estructural de fases, permitiendo abordar de forma satisfactoria el análisis cuantitativo de mezclas con componentes múltiples. Se basa en la reproducción del difractograma experimental de rayos X refinando los parámetros estructurales e incluyendo factores instrumentales que producen el mejor ajuste. Este procedimiento, utiliza el diagrama de difracción completo para realizar el ajuste, incluyendo de forma explícita todas las reflexiones de todas las fases, evitando los problemas de superposición de líneas³⁸.

El método implementa el ajuste por mínimos cuadrados entre el diagrama de rayos X obtenido por conteo a pasos (step scan) y un modelo simulado (patrón) a partir de los parámetros estructurales de cada fase (posiciones atómicas, ocupaciones y los parámetros de las celdas), así como otros parámetros de la función del perfil de difracción y del fondo. Todos los parámetros estructurales, del perfil de difracción y del

³⁸ GOMEZ, Blanca; RESPALDIZA, Miguel y PARDO, María. III Congreso Nacional de Archeometría. En: Secretariado de Publicaciones-Universidad de Sevilla, 2001. 209h.

fondo pueden ser refinados de forma secuencial para obtener información precisa sobre la composición química de cada fase, cristalinidad, tamaño de celda, etc³⁹. La incorporación de algoritmos para ajustar el efecto de orientaciones preferenciales, extinciones y microabsorción en los programas de análisis Rietveld como el software libre General Structure Analysis System-GSAS⁴⁰, permiten su corrección.

2.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Según Javier Cuervo⁴¹, en general, los microscopios electrónicos permiten obtener imágenes aumentadas de muestras gracias a que un haz delgado de electrones (energías entre 10^2 y 10^4 eV) acelerados por una diferencia de potencial incide sobre la región a amplificar. Esta técnica se fundamenta en el postulado de De Broglie (dualidad onda-partícula), debido a que los electrones en movimiento a altas energías presentan una longitud de onda asociada que es varios órdenes de magnitud menor que la de la luz visible. Por otro lado, al tratarse de partículas con carga eléctrica, éstas pueden ser desviadas por lentes electrostáticas o magnéticas.

Como resultado de la interacción de los electrones incidentes con la muestra, se producen dos tipos de radiación relevantes: la emisión de electrones secundarios con energías de unas pocas decenas de eV ($E < 50$ eV), producto de la colisión del haz incidente con los átomos superficiales de la muestra y la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía. La señal derivada de los electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra (relieve) y la señal de los electrones retrodispersados suministra una imagen cualitativa de las partes de la muestra examinadas, dando una idea de la densidad de los componentes. En este se distinguen zonas negras, que indican abundancia de elementos con masa molecular pequeña o ausencia de los mismos (en cuyo caso la dispersión de electrones es mínima o no existente), mientras que las zonas claras son indicativos de elementos pesados⁴².

³⁹ Ibid., p. 98.

⁴⁰ LARSON, A. C. and VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). En: Report LAUR 86-748. Los Alamos National Laboratory. 2000.

⁴¹ CUERVO, Javier. Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estannato tipo perovskita (Ba, Sr)SnO₃. Tesis de Maestría en Ciencias- Física. Universidad Nacional de Bogotá, Colombia. 2011. 113h.

⁴² ARJONA, María de la Sierra. Obtención de capa finas y/o dibujos de La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ sobre sustrato de LaAlO₃ mediante la deposición de disoluciones metalorgánicas precursoras (MOCSD) utilizando la técnica de Ink Jet Printing. Proyecto de grado en Ingeniería de Materiales. Universidad Autónoma de Barcelona, España. 2010. pp. 66.

3. ESTADO DEL ARTE

3.1 Metodología sol-gel

El interés en el desarrollo de cerámicos inorgánicos y materiales cristalinos por sol-gel comenzó a mediados de 1800 con la primera síntesis sol-gel publicada en 1846 por Ebelmen⁴³, que presenta la descomposición de ésteres ácidos silícicos en presencia de agua, y la regeneración del alcohol y ácido salicílico para producir un gel. Para 1939, Geffcken y Berger⁴⁴ en una patente reconocieron que los alcóxidos podrían ser usados en la preparación de películas de óxidos por inmersión, tendencia de estudio que se sigue hasta finales de los años 50's e inicios de los 60's, época en que Rustum⁴⁵ reconoce el potencial de la técnica de sol-gel para alcanzar altos niveles de homogeneidad química en geles coloidales, utilizando el método para sintetizar un gran número de óxidos cerámicos⁴⁶. Durante éste periodo Stober, Fink y Bohn⁴⁷ demostraron que al usar amoníaco como catalizador para la reacción de hidrólisis de ortosilicato de tetraetilo podían controlar tanto la morfología como el tamaño del polvo, dando como resultado que el tamaño del polvo final de sílice depende de la mezcla inicial empleada (concentración inicial de agua y amoníaco, y del tipo de alcóxido y alcohol). Para la década de los 80's, ya se describían con claridad ventajas del procedimiento sol-gel, citando entre ellas la posibilidad de producir casi la totalidad de óxidos multicomponentes con homogeneidad considerable y estequiometría bien definida incluyendo elementos dopantes⁴⁸.

Actualmente en la Universidad de Nariño, el Centro de Investigación en Materiales (CIMA), ha incursionado en la síntesis y deposición de nuevos materiales cerámicos obtenidos mediante el método químico sol-gel⁴⁹.

⁴³ EBELMEN, J.J. En: Annales de Chimie et de Physique. 5 (1842) 199, citado por WANG, Duhua *et al.* Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. En: Progress in Organic Coatings. 2009. Vol. 64, p. 327-338

⁴⁴ GEFFCHEN, W. BERGER.E., German Patent. 736. 411 (1939), Germany.

⁴⁵ ROY, Rustum. Aids in Hydrothermal Experimentation: Methods of Making Mixtures for Both 'Dry' and 'Wet' Phase Equilibrium Studies. En: Journal of the American Ceramic Society. 1956. Vol. 39, p. 145-46

⁴⁶ ROY, Rustum. Phase Transitions in LiAl₅O₈. En: Journal of the American Ceramic Society. 1963. Vol. 46, p. 388-390

⁴⁷ STOBER, Werner; FINK, Arthur and BOHN, Ernst. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. En: Journal of Colloid and Interface Science. 1968. Vol. 26, p. 62-69

⁴⁸ DURAN, A. SOL-GEL: un nuevo camino hacia el vidrio (o como obtener materiales singulares a través de la química). En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 1986. Vol. 25, p. 395-405

⁴⁹ UNIVERSIDAD DE NARIÑO. Centro de Investigación en Materiales (CIMA) [en línea] San Juan de Pasto, Colombia, Unidad de Informática y Telecomunicaciones. <<http://www3.udenar.edu.co/cima/>> [Consulta: 20 Octubre 2015]

3.2 Efecto de la composición sobre la estructura y propiedades de las manganitas

Manganitas de fórmula general $R_{1-x}A_xMnO_3$ (donde R es un lantánido y A es un alcalino-térreo o cualquier otro metal con estado de oxidación +2) han sido intensamente estudiadas en las dos últimas décadas. Las manganitas atraen mucha atención debido a sus interesantes propiedades físicas, entre las que se destacan la magnetorresistencia colosal (CMR) y demás propiedades magnéticas y catalíticas recientemente descubiertas, además de la potencial aplicabilidad en distintos campos.

En los últimos años se ha intentado correlacionar la variación de estas propiedades con los cambios estructurales y de estado de oxidación tras la inserción de especies dopantes. Kurbakov *et al.*⁵⁰ demostraron que dependiendo de la concentración real “x” del elemento A, las propiedades magnéticas de la manganita $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ pueden variar notablemente, lo que originó la idea de una posible estrategia para el control estructural y de las distintas características intrínsecas de estos materiales.

En 2013 Ulyanov *et al.*⁵¹, desde un punto de vista cristaloquímico reportaron que las propiedades de los policristales perovskita dopados, monocristales, y películas delgadas de manganitas se ven afectadas por factores como el nivel de vacancia-dopaje, x, y el exceso de oxígeno, δ , lo que está directamente relacionado con modificaciones estructurales de estos óxidos.

Durante la última década Wu *et al.*⁵² encontraron que la sustitución parcial de Ce por Sr estabiliza la estructura perovskita mediante una distorsión tetragonal, que implica, a su vez, modificación en sus propiedades eléctricas y magnéticas. Actualmente son escasos los registros que reporten los cambios en las propiedades químicas de los sistemas perovskita Sr/Ce (A/B) en función de la composición estequiométrica, lo que evidencia la limitada profundidad con que se ha estudiado este tipo de materiales.

⁵⁰ KURBAKOV, A; MARTIN, C and MAIGNAN, A. Electron-doped $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ perovskite manganites: Crystal and magnetic structures and physical properties. En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2009. Vol. 321, p. 2601–2606

⁵¹ ULYANOV, A.N *et al.* Local structure, magnetization and Griffiths phase of self-doped $La_{1-x}MnO_{3+\delta}$ manganites. En: Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 550, p. 124–128

⁵² WU, Huiyan. Op. cit., p. 772.

3.3 Perovskitas en la combustión catalítica de COVs

El uso de óxidos tipo perovskita en el campo de la catálisis se investigó por primera vez en 1970 y con los trabajos de Choudhary *et al.*⁵³ en la oxidación catalítica en fase heterogénea de compuestos orgánicos volátiles. En años recientes se ha reportado una gran cantidad de estudios en la literatura, en los cuales se han empleado este tipo de materiales como catalizadores en la combustión de COVs como el metano y el propano^{54,55,56,57}. Algunos de tales estudios con sistemas catalíticos basados en materiales tipo perovskita han reportado alta actividad en la oxidación de hidrocarburos, tal es el caso de la perovskita $\text{La}_{0,87}\text{Sr}_{0,13}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ para la que Alifanti *et al.*⁵⁸, reportaron un porcentaje de conversión de propano superior al 70 % a temperaturas un poco por encima de los 300 °C; Stege *et al.*⁵⁹, por su parte, reportaron cobaltitas del tipo LaCoO_3 con un 50 % de conversión de tolueno a 240 °C y la manganita $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ que se ha reportado como un catalizador incluso más activo que los óxidos de manganeso Mn_2O_3 , logrando total de conversión de *n*-hexano a temperaturas inferiores a 365 °C.

Yang *et al.*⁶⁰, reportaron un porcentaje de conversión de etileno del 84% con una selectividad del 80% utilizando un óxido mixto ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_x$) como catalizador. Luego de una revisión bibliográfica extensa, no se han reportado estudios de oxidación catalítica de una matriz compleja como el GLP empleando perovskitas como catalizadores, que puedan servir de base o antecedente directo para contrastar los resultados de esta investigación.

⁵³ CHOUDHARY, T.V; BANERJEE, S. and CHOUDHARY, V.R. Review: Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. En: Applied Catalysis A: General. 2002. Vol. 234, p. 1–23

⁵⁴ SPINICCI, R *et al.* Catalytic activity of LaMnO_3 and LaCoO_3 perovskites towards VOCs combustion. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003. Vol. 197, p. 147–155

⁵⁵ ALIFANTI, Mihai, *et al.* Methane and propane combustion over lanthanum transition-metal perovskites: role of oxygen mobility. En: Applied Catalysis A: General. 2004. Vol. 262, p. 167–176.

⁵⁶ STEGE, Walter; CADÚS, Luis and BARBERO, Bibiana. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites as catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. En: Catalysis Today. 2011. Vol. 172, p. 53– 57

⁵⁷ WATANABE, Ryo *et al.* Stable and selective perovskite catalyst for dehydrogenation of propane working with redox mechanism. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2013. Vol. 377, p. 74– 84

⁵⁸ ALIFANTI, Mihai, *et al.* Op. cit., p. 172.

⁵⁹ STEGE, Walter; CADÚS, Luis and BARBERO, Bibiana. Op. cit., p. 56.

⁶⁰ YANG, Weishen *et al.* Development and application of oxygen permeable membrane in selective oxidation of light alkanes. En: Topics in Catalysis. 2005. Vol. 35, p. 155–167

3.4 Estroncio y cerio en eliminación catalítica de COVs

Existen pocos estudios acerca de la aplicación de materiales basados en la combinación estroncio/cerio con estructura perovskita para propósitos catalíticos. Recientemente, manganitas de lantano sustituidas con estroncio tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, se han reportado como materiales científicamente interesantes, así como tecnológicamente útiles para muchas aplicaciones. Sus buenas propiedades de transporte de oxígeno y vacantes provocadas tras la inclusión de estroncio en la celda, se conocen como criterio para un buen rendimiento catalítico⁶¹.

Rezlescu *et al.*⁶² en 2014 reportaron sobre una elevada actividad de catalizadores tipo perovskita con estroncio SrMnO_3 hacia la conversión de compuestos orgánicos volátiles, señalando la disponibilidad de las especies reactivas del oxígeno sobre la superficie del catalizador, sugiriendo que, en éste tipo de manganitas con Sr, el oxígeno se ancla con menos fuerza a la superficie perovskita y está más disponible para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles, probablemente debido a la presencia de una cantidad notable de iones Mn^{4+} . Los óxidos de cerio han sido estudiados ampliamente desde principios de los 70s. Mogensen *et al.*⁶³ mencionan que entre 1993 y finales de 1998, alrededor de 560 trabajos fueron publicados en esta área, resaltando el uso de óxidos de cerio en la catálisis en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Más tarde, en 1980 se informó de una tendencia más eficiente como catalizador de tres vías, la reacción de reformado con vapor, y la eliminación de monóxido de carbono,⁶⁴ resultando efectivo y abriendo las puertas hacia la aplicación del mismo en la eliminación de COVs.

Actualmente, la síntesis de perovskitas con actividad catalítica dirigida hacia la combustión de compuestos orgánicos volátiles, se ha enfocado en la posibilidad de sustitución de los metales de los sitios A y/o B de la celda, lo que modifica tanto actividad catalítica como estabilidad estructural, haciendo posible la evaluación de nuevos

⁶¹ FROZANDEH-MEHR, Ehsan *et al.* Effect of partial substitution of lanthanum by strontium or bismuth on structural features of the lanthanum manganite nanoparticles as a catalyst for carbon monoxide oxidation. *En: Catalysis Communications*. 2012. Vol. 28, p. 32–37

⁶² REZLESCU, Nicolae *et al.* Characterization and catalytic properties of some perovskites. *En: Composites: Part B*. 2014. Vol. 60, p. 515–522

⁶³ MOGENSEN, Mogens; SAMMES, Nigel and TOMPSETT, Geoff. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *En: Solid State Ionics*. 2000. Vol. 129, p. 63–94

⁶⁴ KASİPAR, J; FORNASIERO, P and GRAZIANI, M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis. *En: Catalysis Today*. 1999. Vol. 50, p. 285-298

compuestos que brinden mayor eficiencia en la eliminación de este tipo de contaminantes⁶⁵.

Estudios más recientes han incursionado en la combinación de la actividad catalítica de la estructura perovskita y el lantánido de cerio en la combustión de COVs, encontrándose una situación inicial en que se plantea al óxido de cerio como soporte para compuestos con éste tipo de estructura⁶⁶, y una segunda opción basada en la sustitución con Ce dentro de la red perovskita. Basado en ésta segunda opción de sustitución, Zhang-Steenwinkel, Beckers y Bliek⁶⁷ en 2002 evaluaron la actividad catalítica de una serie de La-Mn perovskitas sustituidas por cerio en la combustión de CO exhibiendo excelentes resultados, mientras que Tanaka *et al.*⁶⁸ en 2003, revelaron que la actividad catalítica de ciertas cobaltitas de lantano mejoró tras la sustitución del La en el sitio A por iones con valencia diferente, tales como Ce y Sr, lo que fue ligado además a la estabilidad estructural. Esto ha impulsado aún más el interés en la investigación de estas perovskitas sustituidas como materiales prometedores para el futuro ahorro de energía y la conservación del medio ambiente.

⁶⁵ TANAKA, Hirohisa and MISONO, Makoto. Op. cit., p. 382.

⁶⁶ ALIFANTI, Mihai *et al.* Effect of LaCoO₃ perovskite deposition on ceria-based supports on total oxidation of VOC. En: Catalysis Today. 2006. Vol. 112, p. 169–173

⁶⁷ ZHANG-STEENWINKEL, Y; BECKERS, J and BLIEK, A. Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum–manganese oxides. En: Applied Catalysis A: General. 2002. Vol. 235, p. 79–92

⁶⁸ TANAKA, Hirohisa; MIZUNO, Noritaka and MISONO, Makoto. Catalytic activity and structural stability of La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{1-x}FexO₃ perovskite catalysts for automotive emissions control. En: Applied Catalysis A: General. 2003. Vol. 244, p. 371–382

4. METODOLOGÍA

4.1 Síntesis de las perovskitas tipo $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Sr}_{0,33-z}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$ ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z)) \leq 1$) por el método Pechini

La síntesis de las manganitas tipo LCeSMO por el método sol-gel, se desarrolló según la metodología propuesta por Coffman y Dey⁶⁹ basada en el método Pechini⁷⁰, que básicamente consistió en una mezcla inicial de ácido cítrico y los nitratos precursores de los metales de interés (La, Ce, Sr y Mn) disueltos en la cantidad estequiométrica mínima de agua en una concentración 1,0 M, proporción molar 1:1 (citrato:cación). Esta mezcla se mantuvo en agitación por 30 minutos a una temperatura de 90 °C (± 10 °C). Posteriormente se adicionó por goteo etilenglicol en relación molar 4:1 (cittrato:etilenglicol), manteniendo la agitación y el calentamiento por 30 minutos.

Debido a que se trató de especies cerámicas nuevas, para la obtención de los polvos de manganita, se experimentó con la variación del pH de la solución en valores de 1,0; 5,0 y 9,0 mediante la adición de NH_4OH (el pH óptimo se estableció durante el proceso). La mezcla se evaporó entre 100 y 150 °C por 30 minutos para obtener el producto de la poliesterificación, y enseguida se llevó a cabo un tratamiento térmico entre 200 a 300 °C por 3 h con lo que se eliminó el exceso de etilenglicol liberado en las etapas de polimerización y oligomerización, con lo que se obtuvieron los oxicarbonatos de los cationes de interés. El sólido obtenido se maceró y se le hizo un tratamiento térmico final en el rango 800 a 1200 °C por 15 h (con un punto central a 1000 °C para la optimización de la temperatura de calcinación); así, se eliminó el material orgánico residual con lo que se obtuvieron los óxidos finales tipo manganita⁶⁹. De manera previa, con el fin de establecer si los nuevos materiales tipo LCeSMO se podrían obtener bajo condiciones de una especie cerámica semejante ya conocida, se llevó a cabo la síntesis de las nuevas manganitas según las condiciones establecidas para el LSMO en el laboratorio del CIMA (pH 5,0 y calcinación a 600 °C, 15 h). Los resultados de este ensayo se evaluaron mediante difracción de rayos X, para un posterior análisis DRX cualitativo como se verá más adelante.

⁶⁹ COFFMAN, P.R and DEY, S. K. Structure evolution in the $\text{PbO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ sol-gel system: Part I — Characterization of prehydrolyzed precursors. *En: Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1994. Vol. 1, p. 251-265.

⁷⁰ PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US. Patent t No.3.330.697 July 11, 1967.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales por el método Pechini.

Reactivos	Fórmula	Casa comercial	Pureza (%)
Ácido cítrico monohidratado	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Panreac	99,5
Etilenglicol	$C_2O_2H_6$	Panreac	99,0
Nitrato de lantano monohidratado	$La(NO_3)_3 \cdot H_2O$	Alfa Aesar	99,0
Nitrato de cerio hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar	99,5
Nitrato de estroncio	$Sr(NO_3)_2$	Sigma Aldrich	99,0
Nitrato manganeso tetrahidratado	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Merck	98,5

Con el fin de facilitar la identificación de los materiales LCeSMO, de ahora en adelante, los códigos o abreviaturas que los caracterizan se especifican en la Tabla 2.

Tabla 2. Códigos asignados a los materiales tipo $La_xCe_ySr_{0,33-z}MnO_{3\pm\sigma}$ ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z)) \leq 1$) según las fracciones nominal y real de estroncio.

Z	Fórmula nominal	Código o Abreviatura	Fórmula real*	Código o Abreviatura
0,0	$La_{0,57}Ce_{0,1}Sr_{0,33}Mn_1O_{3\pm\sigma}$	LCeSMO 0,33	$La_{0,594}Ce_{0,100}Sr_{0,355}Mn_{0,787}O_{0,33\pm\sigma}$	LCeSMO 0,35
0,1	$La_{0,57}Ce_{0,1}Sr_{0,23}Mn_1O_{3\pm\sigma}$	LCeSMO 0,23	$La_{0,586}Ce_{0,100}Sr_{0,237}Mn_{0,777}O_{0,33\pm\sigma}$	LCeSMO 0,24
0,15	$La_{0,57}Ce_{0,1}Sr_{0,18}Mn_1O_{3\pm\sigma}$	LCeSMO 0,18	$La_{0,569}Ce_{0,100}Sr_{0,170}Mn_{0,787}O_{0,33\pm\sigma}$	LCeSMO 0,17

* Establecida experimentalmente por EDX, ver tabla 11.

4.2 Caracterización de las perovskitas

Los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX) y yodometría.

4.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El análisis MEB se llevó a cabo en un equipo Phenom Pro X de Phenom World, utilizando 10 kV como voltaje de aceleración (modo high res), la intensidad en modo imagen (image) y el detector en modo completo (full). El procedimiento de medida inició con la limpieza del pin o porta muestras con alcohol isopropílico, enseguida sobre la superficie del mismo se empleó como soporte cinta doble faz, sobre la cual se depositó el material cerámico en polvo que fue presionado para mejorar la adherencia. A continuación, se eliminó el exceso de muestra mediante soplado del pin y se realizó un recubrimiento con oro (para mejorar

la toma de imágenes) en un Spotter Coater de marca SPI supplies por un periodo de 120 s. Finalmente, el porta muestras se aseguró e introdujo en el equipo con lo que se dio inicio a la toma de imágenes a diferentes escalas de magnificación (5 KX, 10 KX, 20 KX y 50 KX) con una resolución de 1024. Mediante el software del equipo se llevaron a cabo mediciones de conglomerados y granos individuales.

4.2.2 Espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX)

Para los análisis EDX, el sistema del equipo Phenom Pro X se configuró con un voltaje de aceleración de 15 kV (modo analysis), la intensidad en modo punto (point) y el detector en modo completo (full). Con el fin de establecer la distribución estequiométrica superficial de los materiales, se llevaron a cabo tres medidas EDX en tres zonas diferentes de cada muestra, se empleó para ello la mínima escala de magnificación (5 KX) de tal manera que el escaneo contemplara la mayor superficie.

4.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización estructural y pureza de fases de las muestras obtenidas se llevó a cabo por difracción de rayos X en polvo (DRX), utilizando un difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci bajo condiciones de voltaje de 40 kV, 30 mA de corriente, 0,6 mm de rendija de divergencia, 2,5 ° en rendijas soller primario, en modo muestreo a una velocidad de barrido de 0,03815 °2 theta/s, radiación CuK α λ , filtro de níquel y tipo de barrido a pasos para un intervalo o rango de medición de 3,5 -120 °2theta.

El análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras de las manganitas tipo La_xCe_ySr_{0,33-z}MnO_{3± σ} ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z)) \leq 1$), se realizó mediante comparación de los patrones de difracción obtenidos con los perfiles de difracción reportados en la bases de datos libres: The American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD)⁷¹, Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues (MINCRYST)⁷² y la base PDF-2 del International Crystal

⁷¹ DOWNS, Robert and HALL-WALLACE Michelle. The American Mineralogist crystal structure database. En: American Mineralogist. 2003. Vol. 88, p. 247–250. Disponible en: <www.geo.arizona.edu/xtal/cgi/test>. [Consulta: 20 Octubre 2015]

⁷² CHICHAGOV, A. V *et al.* MINCRYST: a Crystallographic Database for Minerals, Local and Network (WWW) Versions. En: Crystallographic Software. 2001. Vol. 46, p. 50-954. Disponible en: < http://database.iem.ac.ru/mincryst/ >. [Consulta: 20 Octubre 2015]

Structure Database (ICSD). Este tipo de análisis facilitó la identificación del pH óptimo de síntesis, a partir de la evaluación del grado de cristalinidad de las fases cristalinas con base en la intensidad de las distintas señales de difracción observadas, al superponer los perfiles obtenidos.

Para la semicuantificación de fases el programa X'Pert HighScore Plus⁷³ fue empleado para la automatización del proceso de análisis búsqueda/coincidencia, en que los patrones experimentales de los materiales LCeSMO 0,33; 0,23 y 0,18 fueron comparados con los perfiles de difracción de compuestos puros almacenados en el Archivo de Difracción de Polvos (ADP) de la ICSD. Durante el proceso se evaluaron el número, posición e intensidad de las señales (abundancia relativa de las fases), así como la estequiometría y porcentaje de coincidencia; para ello, inicialmente a partir de la corrección de la línea base, el perfil fue theta-correctado y calculado. Esta metodología facilitó la determinación de la temperatura óptima de calcinación.

Según los resultados obtenidos mediante la identificación y asignación de fases, el refinamiento Rietveld de los datos de difracción se llevó a cabo utilizando dimensiones de celda hexagonales con grupo espacial $R\bar{3}c$ para la fase mayoritaria tipo LSMO y cúbicas ($Fm\bar{3}m$) para la fase de óxido de cerio, usando el software libre General Structure Analysis System-GSAS⁷⁴. Éste software basado en un algoritmo de sucesivas búsquedas dicotómicas, realizó una exploración en el espacio de los posibles parámetros de celda, fraccionándolo en diferentes intervalos de volúmenes de celda, con lo que mediante aproximaciones a un perfil teórico se determinaron las constantes de red, volumen de celda unidad, densidad y demás parámetros de los sistemas cristalinos.

⁷³ DEGEN, Thomas *et al.* Technical article The HighScore suite. *En*: Powder Diffraction. 2014. Vol. 29, Supplement S2, p. s3-s18

⁷⁴ LARSON, A. C. and VON DREELE, R. B. *Op. cit.*, p. 86-748.

4.2.4 Yodometría bajo atmósfera de nitrógeno

El contenido de oxígeno de las perovskitas tipo LCeSMO 0,33, 0,23 y 0,18 fue determinado por yodometría según la metodología propuesta por Erwin Vallejos⁷⁵, basada en el proceso volumétrico reportado por Karppinen *et al.*⁷⁶

Para cada análisis, se llevaron a cabo de tres a cinco experimentos paralelos, con dos lotes de síntesis diferentes. El método de valoración se basó en la disolución de la muestra en solución ácida y la posterior reducción de las especies de manganeso de estado de oxidación elevado Mn^{3+} , Mn^{4+} y Mn^{5+} , con un agente reductor apropiado como lo es el tiosulfato de sodio.

Antes de cada ensayo, se evitó la oxidación del agente reductor por el oxígeno disuelto en la solución ácida, mediante burbujeo de nitrógeno grado analítico (99,9990 % grado 5,0 de Cryogas). Además, cada valoración se llevó a cabo en un sistema hermético libre de aire bajo atmósfera de nitrógeno, según el montaje indicado en la Fig. 4, éste, consistió en un balón de tres bocas cuya entrada izquierda se acopló para el flujo de gas, en la boca central se adaptó una microbureta de 10 mL ($\pm 0,02$ mL) con un tapón diseñado para la inyección de los reactivos y debido a la conservación de un flujo mínimo constante de gas (1/32 L/min), se acopló a la boca derecha una reducción de salida (pipeta pasteur), lo que evitó acumulación de presión interna que impida la titulación.

Inicialmente, tras la inyección del gas nitrógeno, 0,017 g de material sintetizado se introdujeron y disolvieron en 35 mL de HCl 1,0 M que contenía un exceso de KI (0,67 g). El sistema se mantuvo en agitación magnética constante durante 10 min, periodo en el que la reducción completa de las especies catiónicas de manganeso dio como resultado la formación de una cantidad estequiométrica de yodo en la solución. El yodo liberado fue titulado con una solución de $Na_2S_2O_3$ 0,03 M, (previamente estandarizada), usando 1,0 mL de almidón (0,2 %) como indicador. El punto final se detectó visualmente tras la desaparición de la coloración azul provocada por el complejo de I_3^- -almidón en que la solución se tornó de color blanco. La medida de oxígeno no estequiométrico se llevó a cabo con un mínimo de 4 réplicas por muestra de perovskita LCeSMO, en dos lotes de síntesis diferentes.

⁷⁵ VALLEJOS, Erwin. Determinación del oxígeno no estequiométrico en la síntesis de perovskitas tipo $YBaCo_2O_{5+\sigma}$ e $YBaCo_4O_{7+\sigma}$ por reacción en estado sólido y método del precursor polimérico (Pechini). Tesis de grado en Química. Universidad de Nariño, Colombia. 2013. 97h

⁷⁶ KARPPINEN, M *et al.* Oxygen content analysis of functional perovskite-derived cobalt oxides. En: Journal of Materials Chemistry. 2002. Vol. 12, p. 1761–1764

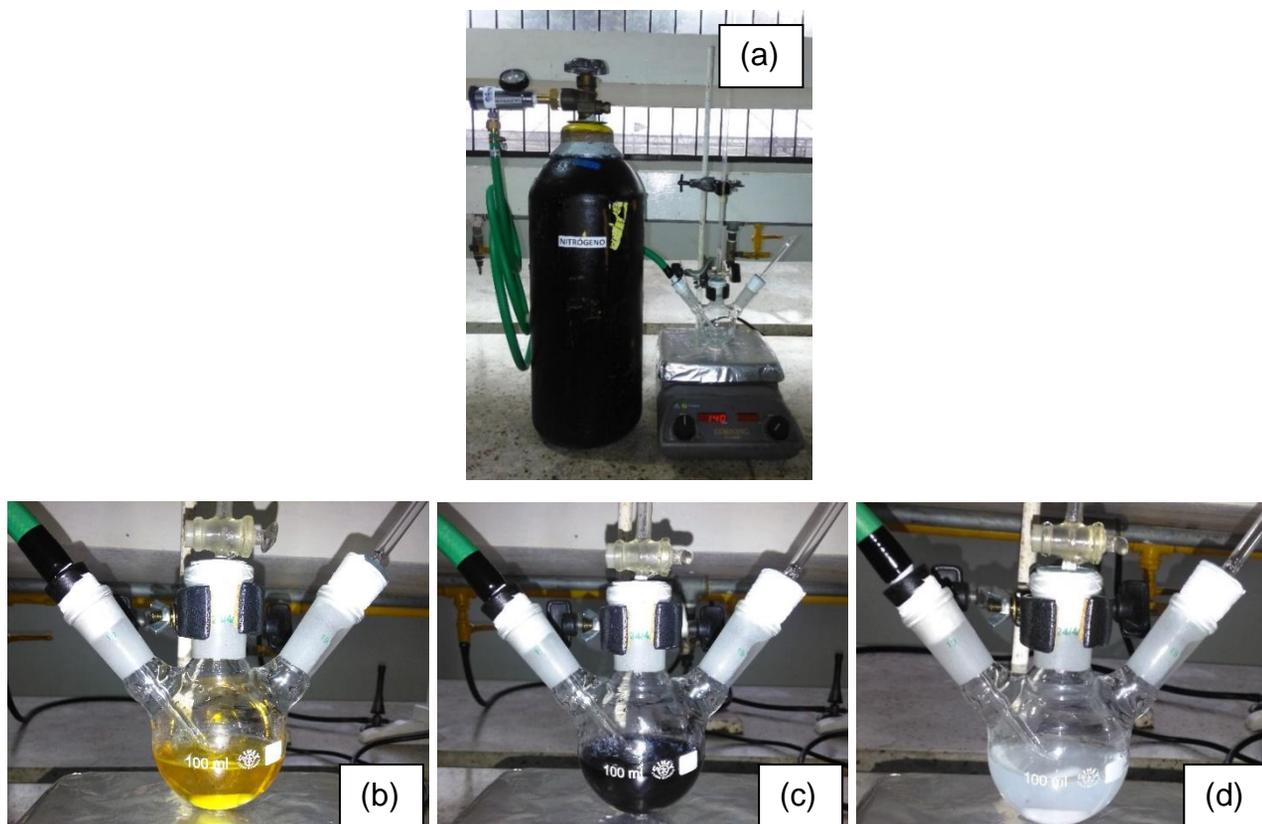


Figura 4. Montaje empleado en la determinación de oxígeno no estequiométrico en los materiales: (a) Montaje de titulación yodométrica; (b) se muestra el cambio de coloración antes de la adición de almidón; (c) en las proximidades del punto final durante la adición del indicador; y (d) al final del proceso de titulación.

Fuente: Esta investigación.

4.3 Evaluación del comportamiento catalítico en la oxidación de GLP comercial

4.3.1 Evaluación del comportamiento catalítico.

El comportamiento catalítico en la combustión de GLP comercial (Montagas S.A. ESP), se evaluó aplicando las metodologías propuestas por Ponce *et al.*⁷⁷ y Shakeel *et al.*⁷⁸ y se llevó a cabo en un micro-reactor de lecho fijo en vidrio ($33,5 \pm 0,05$ mm de diámetro interior) operado a presión atmosférica (Fig. 5). Para el lecho catalítico, el material se maceró y se tamizó para obtener el tamaño de partícula deseado ($\leq 0,045$ mm).

⁷⁷ PONCE, S; PEÑA, M and Fierro J. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. *En: Applied Catalysis B: Environmental*. 2000. Vol. 24, p. 193-205.

⁷⁸ AHMED, Shakeel. Oxidative dehydrogenation of lower alkanes over metal incorporated MCM-41 catalysts. *En: Reactions Kinetics Mechanism and Catalysis*. 2012. Vol. 105, p. 483-493.

200 mg de partículas de catalizador se mezclaron con óxido de aluminio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / catalizador = 2) por maceración en mortero de ágata para reducir la liberación de calor volumétrica y se depositó la mezcla en el plato poroso empaquetado entre lana de cuarzo. El control de la temperatura del lecho catalítico y del horno de combustión durante cada proceso, se llevó a cabo usando un controlador Watlow ($\pm 1,0$ °C) con una rampa de calentamiento en el rango 24-400 °C^{79,80} a una velocidad de incremento térmico de 7,0-10,0 °C/min y una relación de caudal fija de 0,015625/0,0812/0,90 L/min para GLP/aire/nitrógeno, respectivamente (Fig. 5)⁸¹. Antes de cada ensayo catalítico, el sistema fue tratado en flujo de aire por 1 h a 400 °C para la activación (oxigenación) del catalizador.



Figura 5. Sistema catalítico por oxidación sin llama: (a) micro-reactor de lecho fijo en vidrio; (b) placa porosa-lecho catalítico; (c) boca inferior del reactor; (d) boca superior del reactor; (e) horno de combustión con control electrónico de temperatura; (f) acople hembra, entrada al reactor; (g) acople macho con muestreador, salida del reactor; (h) sistema acoplado.

Fuente: Esta investigación.

La composición de los gases de salida se siguió por cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (GC/FID) (equipo Shimadzu GC-17A y columna Rt-Q-BOND (Restek): 30 m x 0,32 mm x 0,10 μm , 30 °C, 1,5 mL/min) y para la recolección de las muestras se empleó la jeringa para gases (Gas-TIGHT) con capacidad de 10 mL (Fig. 6).

⁷⁹ PUÉRTOLAS, Begoña *et al.* The different catalytic behaviour in the propane total oxidation of cobalt and manganese oxides prepared by a wet combustion procedure. *En: Chemical Engineering Journal.* 2013. Vol. 229, p. 547–558

⁸⁰ BENJAMIN, Solsona *et al.* Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts. *En: Applied Catalysis B: Environmental.* 2008. Vol. 84, p. 176–184

⁸¹ AHMED, Shakeel *et al.* *Op. cit.*, p. 486.

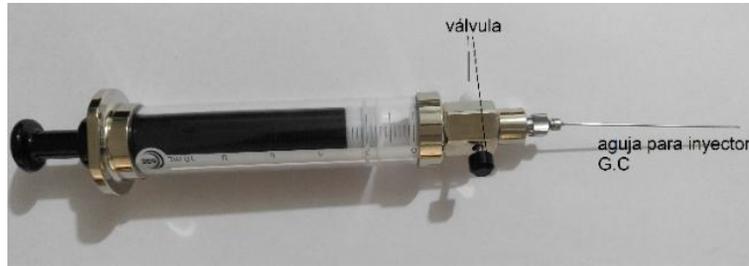


Figura 6. Jeringa para gases Gas-TIGHT con capacidad de 10 mL.

Fuente: Esta investigación.

La conversión de GLP, X (%), se definió como el porcentaje de alimentación del GLP que reaccionó establecido a partir del área del pico cromatográfico (Ec. 3). La emisión de gases contaminantes a la atmósfera en la salida del sistema catalítico, principalmente constituidos por GLP no reaccionado y otros subproductos que podrían no haber sido oxidados completamente el lecho fijo, se evitó mediante la combustión con llama.

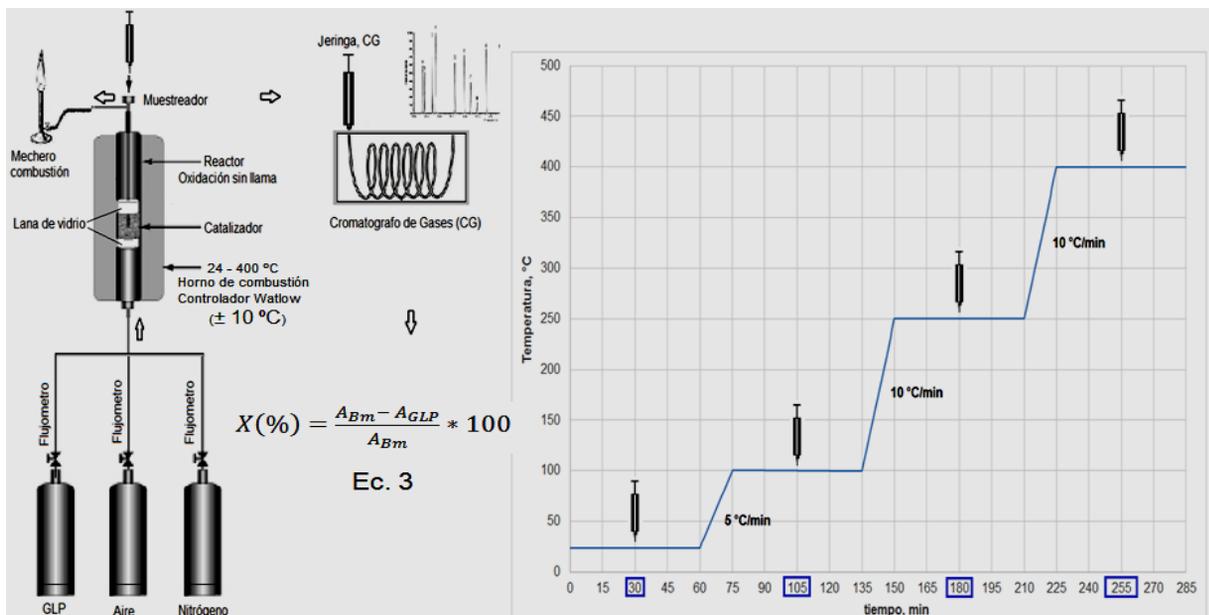


Figura 7. Diagrama de flujo del proceso catalítico y rampa de temperatura, en que se especifican los eventos de muestreo en relación al tiempo de duración de la rampa.

Fuente: Esta investigación.

Previo a la evaluación catalítica, se caracterizó la matriz de estudio por GC-FID y se corrieron dos blancos (B y Bm), bajo las siguientes condiciones: Bm- Solo lecho conformado por el soporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ empaquetado en lana de vidrio (sin catalizador), para evaluar el efecto matriz; B- blanco de proceso: sistema sin lecho catalítico (vacío) para evaluar efectos de flujo y temperatura.

4.3.2 Ensayo catalítico

El desarrollo experimental para la evaluación del comportamiento catalítico, se ajustó a un **diseño factorial a dos niveles (2^k)** del tipo 2² en que se identificó como variable de respuesta (V_R) el porcentaje de conversión del GLP X (%), que dependió de 2 factores experimentales (F_E), composición del catalizador (% de Sr) y temperatura de oxidación (T, °C), con 3 y 4 niveles respectivamente. El efecto simultáneo de los dos factores se determinó según la matriz de experimentos obtenida con el programa STATGRAPHICS-Centurion por triplicado en 36 ejecuciones divididas en 3 bloques tal y como se observa en la Tabla 3.

Tabla 3. Matriz de experimentos con las ejecuciones experimentales en el orden en que fueron desarrolladas.

Ejecución	Factores experimentales, F _E		Variable de respuesta, V _R	Ejecución	Factores experimentales, F _E		Variable de respuesta, V _R
	T (°C)	Fracción molar de Sr (%)	Conversión de GLP X, (%)		T (°C)	Fracción molar de Sr (%)	Conversión de GLP X, (%)
1	24	20,26		19	250	25,68	
2	100	20,26		20	400	25,68	
3	250	20,26		21	24	33,84	
4	400	20,26		22	100	33,84	
5	24	25,68		23	250	33,84	
6	100	25,68		24	400	33,84	
7	250	25,68		25	24	20,26	
8	400	25,68		26	100	20,26	
9	24	33,84		27	250	20,26	
10	100	33,84		28	400	20,26	
11	250	33,84		29	24	25,68	
12	400	33,84		30	100	25,68	
13	24	20,26		31	250	25,68	
14	100	20,26		32	400	25,68	
15	250	20,26		33	24	33,84	
16	400	20,26		34	100	33,84	
17	24	25,68		35	250	33,84	
18	100	25,68		36	400	33,84	

* Los valores máximo y mínimo planteados para el factor temperatura de oxidación, se establecieron en el rango de 24-400 °C basados en la temperatura de auto-ignición de los distintos hidrocarburos presentes en el GLP, mientras que el factor composición del catalizador (moles de Sr) se ajustó a los valores porcentuales reales obtenidos mediante análisis EDX.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 Síntesis de las perovskitas por el método de Pechini

Ensayos previos de síntesis, de los cuales los resultados se presentan en la Fig. 8, permitieron establecer en primera instancia la obtención de una fase cristalina bien definida, cuyo patrón de difracción describió un ordenamiento estructural básico característico de las perovskitas, seguida de varias señales correspondientes a fases cristalinas secundarias segregadas o impurezas, que, para la especie con concentración nominal de estroncio $Sr = 0,33$ mol se vió reflejada en un mayor número de señales de difracción.

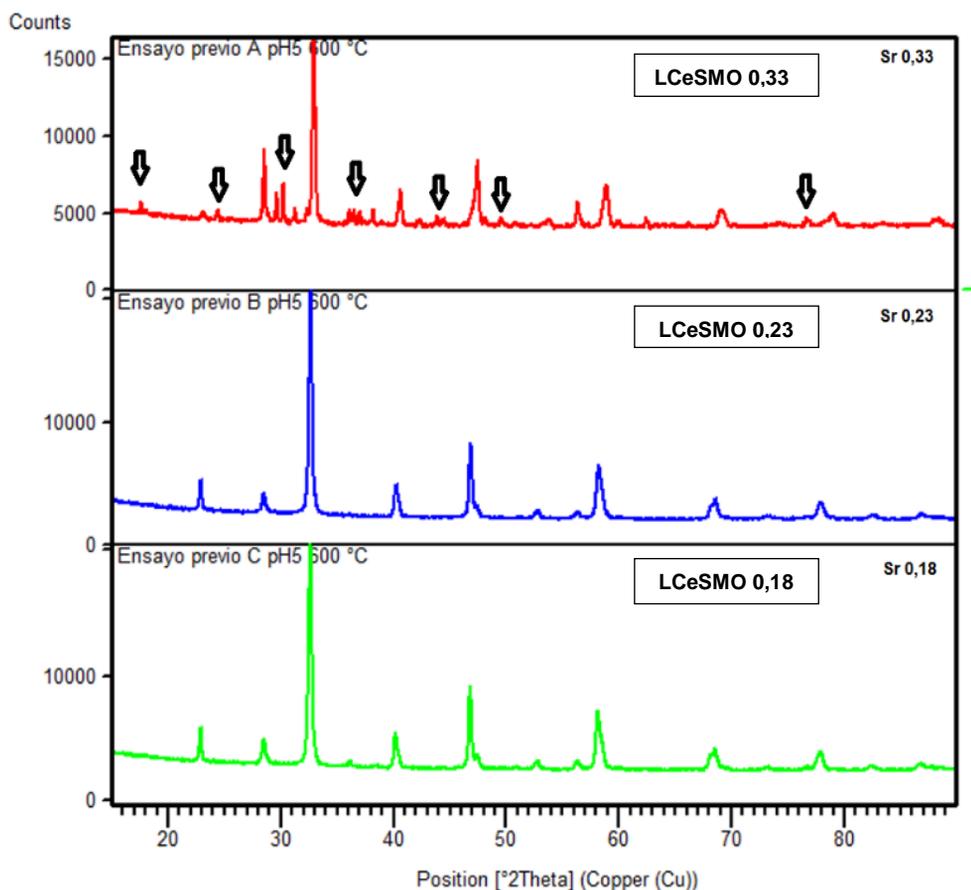


Figura 8. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para los materiales correspondientes a la síntesis previa a 600 °C y pH 5,0.

Fuente: esta investigación.

Para desfavorecer la formación de fases contaminantes observada para los productos obtenidos en estos ensayos, se propuso la optimización de las condiciones básicas de síntesis tales como pH y temperatura, de tal manera que se promueva la síntesis de materiales monofásicos. Por tanto, con el fin de determinar el pH óptimo de formación de los compuestos se llevaron a cabo inicialmente variaciones del pH de síntesis (1,0; 5,0; 9,0). Erwin Vallejos⁸² demostró que el grado de cristalización u ordenamiento estructural, se encuentra estrechamente relacionado con el pH del medio de obtención del material cerámico y, por tanto, se deben establecer inicialmente las condiciones ideales del pH de síntesis.

Para la evaluación del pH, se fijó una temperatura única en la etapa correspondiente a la calcinación (800 °C, 15 h), superior a la establecida para los ensayos previos, para evitar la formación de más de una fase cristalina en el sistema, al impedir la generación de los óxidos correspondientes a los metales precursores y con lo que se procuró la eliminación total de los residuos orgánicos que pudiesen conservarse en la mezcla de reacción.

Los productos cerámicos finales obtenidos por sol-gel, no difirieron en aspectos básicos como coloración y demás características físicas (Fig. 9(b)); sin embargo, en etapas previas a la calcinación tanto las disoluciones concentradas de los metales, como las espumas formadas durante la evaporación de los solventes, presentaron coloraciones diferentes (Fig. 9(a)), todo ello se supuso como consecuencia de la modificación del pH en el medio, que conllevaría a variaciones en los estados de oxidación de algunos de los metales presentes (precursores La, Sr, Ce, Mn) que probablemente generaron distintos complejos de coloración definida.

Para establecer efectos como la segregación de fases o modificaciones de tipo estructural en el material cerámico final como consecuencia de la variación de pH y estequiometría, se caracterizó los materiales por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido con espectroscopia dispersiva de rayos X (MEB-EDX) y yodometría.

⁸² VALLEJOS, Erwin. Op. cit., p. 66.



(a)



(b)

Figura 9. Resultados del proceso térmico aplicado para la obtención de los materiales cerámicos: (a) material precursor polimérico correspondiente al macerado de la espuma formada a 250 °C por un periodo de calentamiento de 3 h. (b) Polvos de manganita de fórmulas nominales: A, $\text{La}_{0,57}\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$; B, $\text{La}_{0,57}\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,23}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$; C, $\text{La}_{0,57}\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$, obtenidos como producto final por sol-gel tras calcinación a 800 °C por 15 h.

Fuente: esta investigación.

Para las distintas especies cerámicas, tras el proceso de síntesis se estableció un porcentaje de rendimiento superior al 95 % para cada pH a 800 °C (Tabla 4), lo que de acuerdo con Vogels *et al.*⁸³ es un resultado excelente teniendo en cuenta que la metodología sol-gel aplicada es un método que consta de varias etapas. Se descartó dependencia o relación de proporción entre el rendimiento de síntesis y las variaciones de pH y de fracción de estroncio.

⁸³ VOGEL, Arthur. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th Edition. Prentice Hall, 1996. ISBN 0-582-46236-3.

Tabla 4. Rendimiento de síntesis por variación de pH a 800 °C.

TIPO DE PEROVSKITA	pH	PESO OBTENIDO (g)	RENDIMIENTO (%)
LCeSMO 0,33	1,0	2,94	98,03
LCeSMO 0,23		2,93	97,70
LCeSMO 0,18		2,92	97,33
LCeSMO 0,33	5,0	2,91	96,90
LCeSMO 0,23		2,92	97,20
LCeSMO 0,18		2,85	95,13
LCeSMO 0,33	9,0	2,93	97,57
LCeSMO 0,23		2,91	97,00
LCeSMO 0,18		2,88	96,07

*masa teórica 3 g.

Fuente: esta investigación.

Mediante análisis cualitativo por DRX (explicado más adelante en este documento teniendo en cuenta la intensidad de las señales de difracción), se fijó el pH óptimo igual a 1,0, el cual fue empleado para síntesis a temperaturas mayores (1000 °C y 1200 °C), obteniéndose los resultados expuestos en la Tabla 5:

Tabla 5. Rendimiento de síntesis a pH óptimo y variación de la temperatura de calcinación entre 800 y 1200 °C.

TIPO DE PEROVSKITA	T (°C)	PESO OBTENIDO (g)	RENDIMIENTO (%)
LCeSMO 0,33	800	2,94	98,03
LCeSMO 0,23		2,93	97,70
LCeSMO 0,18		2,92	97,33
LCeSMO 0,33	1000	2,84	94,77
LCeSMO 0,23		2,85	95,07
LCeSMO 0,18		2,83	94,37
LCeSMO 0,33	1200	2,88	95,93
LCeSMO 0,23		2,86	95,30
LCeSMO 0,18		2,71	90,30

*pH óptimo = 1,0; ** masa teórica 3,0 g.

Fuente: esta investigación.

Se observó que el incremento de la temperatura de 800 a 1200 °C, implicó una disminución de aproximadamente 2,0 % en el rendimiento promedio, lo que se atribuyó a la dificultad de recuperación de la muestra tras el proceso de calcinación a temperaturas

elevadas, por tanto, al igual que con el pH, se encontró que el rendimiento no estuvo sujeto de manera directa a la variable de síntesis temperatura, pues no se observó una relación de proporción ya sea directa o inversa entre ambos factores, debiéndose la pérdida de masa a la recuperación del material en el sistema de síntesis. Más adelante, mediante ensayos de DRX y cuantificación de fases se estableció la temperatura óptima de síntesis en 1200 °C.

5.2 Caracterización de las perovskitas

5.2.1 Difracción de rayos x en polvo (DRX)

La caracterización de las perovskitas por difracción de rayos X en polvo comprendió tres etapas básicas en un orden de profundidad de análisis distinto. Se llevó a cabo un análisis del tipo DRX-cualitativo para la optimización de la variable de síntesis pH, DRX-semicuantitativo para la optimización de la variable de síntesis temperatura de calcinación a partir de la identificación de fases, y por último el refinamiento Rietveld e indexación de los datos para la obtención parámetros de red, volumen de celda y cuantificación de fases cristalinas, para el catalizador más promisorio.

5.2.1.1 DRX-cualitativo y síntesis de los materiales $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Sr}_{0,33-z}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$ ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z)) \leq 1$) mediante sol-gel a 800 °C con variación de pH.

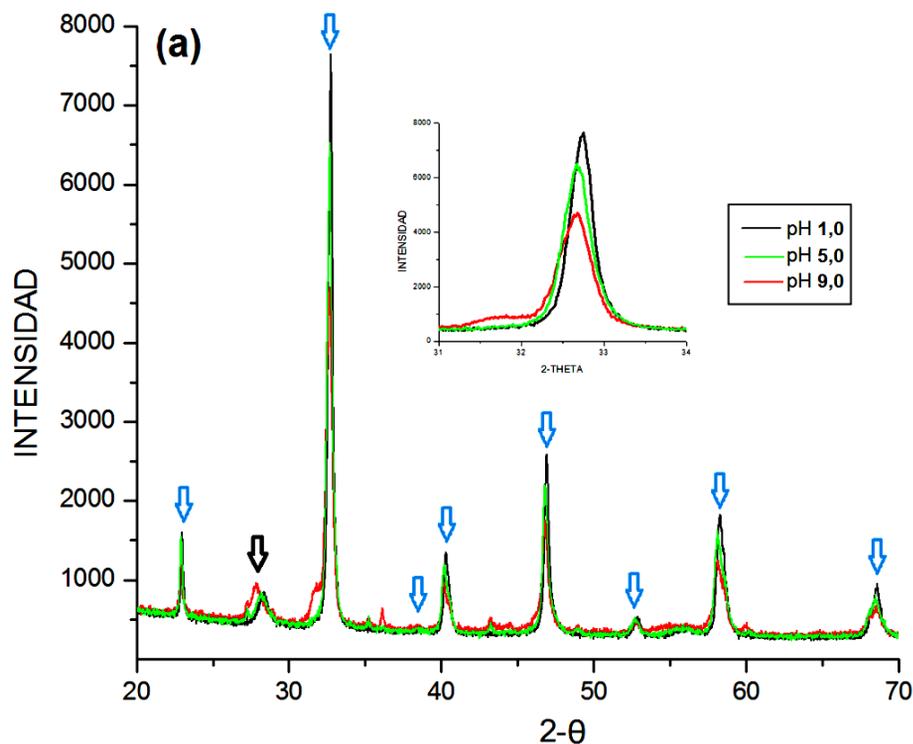
La Fig. 10, muestra los perfiles de difracción de las distintas especies de perovskita obtenidas a 800 °C mediante variación de pH. Se observó la formación de fases cristalinas que evidenciaron de un apropiado ordenamiento cristalino, descartando un material amorfo como producto de síntesis.

Para todos los perfiles, se evidenció que la base de datos correlacionó la mayoría de las señales a una sola fase mayoritaria de composición nominal $\text{La}_{0,57}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ o LSMO (No. tarjeta PDF-2: 010-89-8097), que efectivamente correspondió a la especie manganita más cercana sin contenido de cerio que se pretendió dopar. Por otro lado se identificó una fase cristalina secundaria tipo CeO_2 (No. tarjeta PDF-2: 010-75-7754) que evidenció la segregación de fases correspondientes a óxidos derivados de los precursores, probablemente formados durante la obtención de los materiales en el laboratorio; entre ellas, la señal de mayor intensidad se asignó al máximo de difracción principal, característico de los óxidos de cerio como el CeO_2 . Para este tipo de óxidos, se ha

reportado un pico principal a $28,6^\circ$, correspondiente a reflexiones en el plano cristalino (111) de una geometría tipo fluorita cúbica⁸⁴, lo que posteriormente se corroboró tras la semi cuantificación de fases.

Con el fin de establecer el valor óptimo de la variable pH, se evaluó el grado de cristalinidad de los compuestos con base en la intensidad de las distintas señales de difracción observadas. Al superponer los perfiles obtenidos, se observó que no hubo desplazamiento de las 9 señales comunes hacia ángulos menores o mayores, pero si se notó aumento o reducción en la intensidad de las mismas, lo que permitió suponer el hecho de que el pH afectó el grado de cristalinidad. Debido a que el número de señales de difracción permaneció invariable, se estableció que este factor de síntesis no se vió implicado en la segregación o aparición de fases secundarias adicionales.

Según los resultados obtenidos, la intensidad y nitidez de los picos difractados fue mayor a pH ácido (pH=1,0), existiendo en sí una relación de proporción inversa entre el pH del medio de síntesis y el grado de cristalización de cada especie, pues éste siguió el orden pH1,0 > pH5,0 > pH 9,0 para los distintos materiales (LCeSMO: 0,33; 0,23 y 0,18), recuadros internos en la Fig. 10.



⁸⁴ PÉRES, Laura; BUITRAGO, Robinson and SEPÚLVEDA, AI. CeO₂-promoted Ni/activated carbon catalysts for the water-gas shift (WGS) reaction. *En: International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, p. 17589–17599

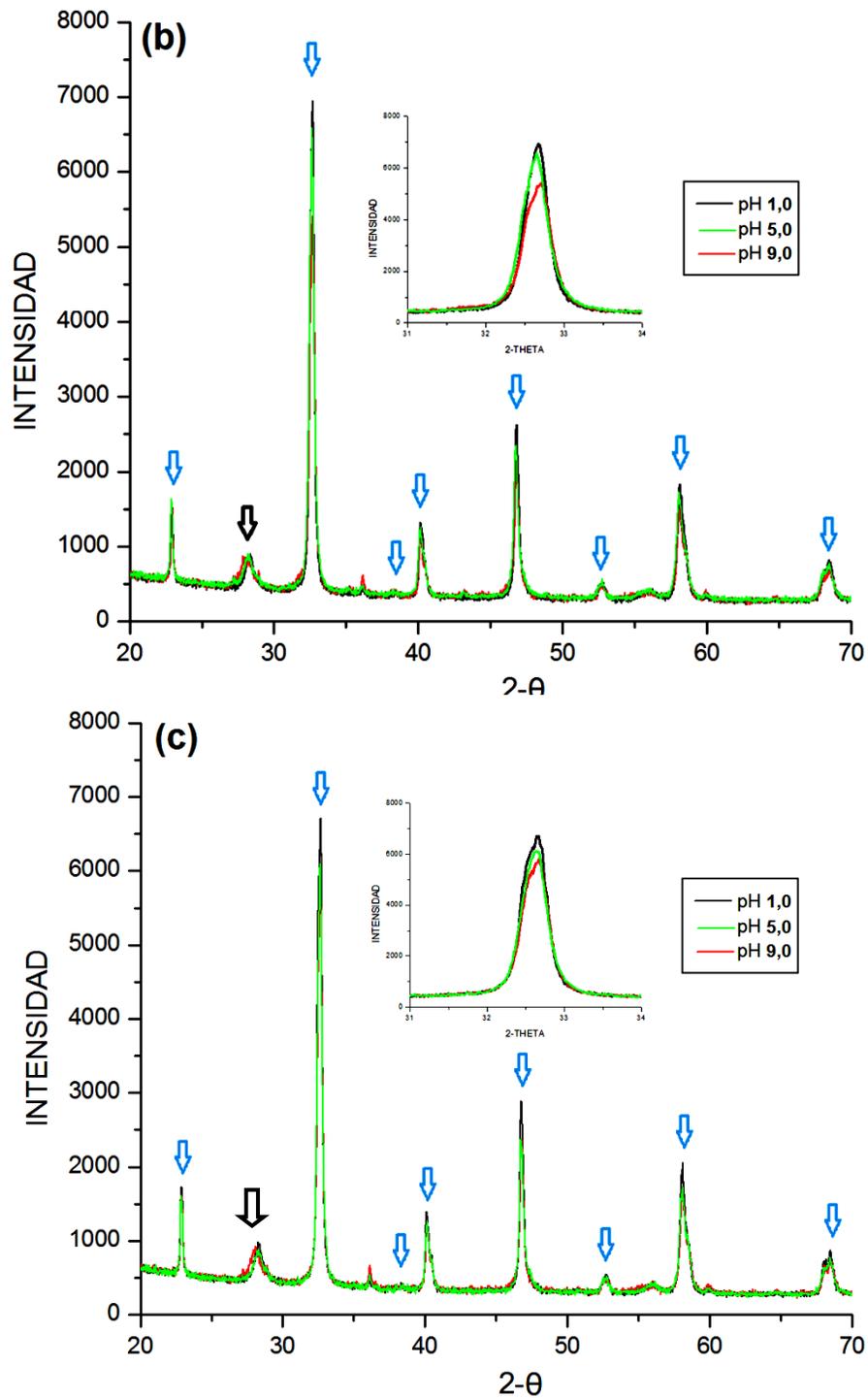


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X en polvo en función del pH de síntesis (1,0; 5,0; 9,0): (a) LCeSMo 0,33, (b) LCeSMO 0,23 y (c) LCeSMO 0,18. Las señalizaciones de color azul marcan las reflexiones perovskita tipo LSMO, asignadas tras la comparación de los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2, del ICSD. La señalización de color negro marca la reflexión correspondiente al máximo de difracción principal característico de los óxidos de cerio como el CeO₂.

Fuente: esta investigación.

5.2.1.2 DRX-semi-cuantitativo y síntesis de los materiales $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Sr}_{0,33-z}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$ ($z = 0,0 - 0,15$) ($0,85 \leq (x + y + (0,33 - z)) \leq 1$) mediante SOL-GEL a pH 1,0 con variación de la temperatura de calcinación

Mediante Difracción de Rayos X se llevó a cabo la identificación y semi-cuantificación de las fases presentes en los materiales cerámicos en polvo producto de síntesis a 1000 °C y 1200 °C a pH óptimo. Los resultados de los análisis búsqueda/coincidencia desarrollados con el programa X'Pert HighScore Plus, se presentan en las Figs. 11, 12 y 13, bajo cada gráfica como conjuntos de líneas rectas del archivo de difracción de polvos (ADP).

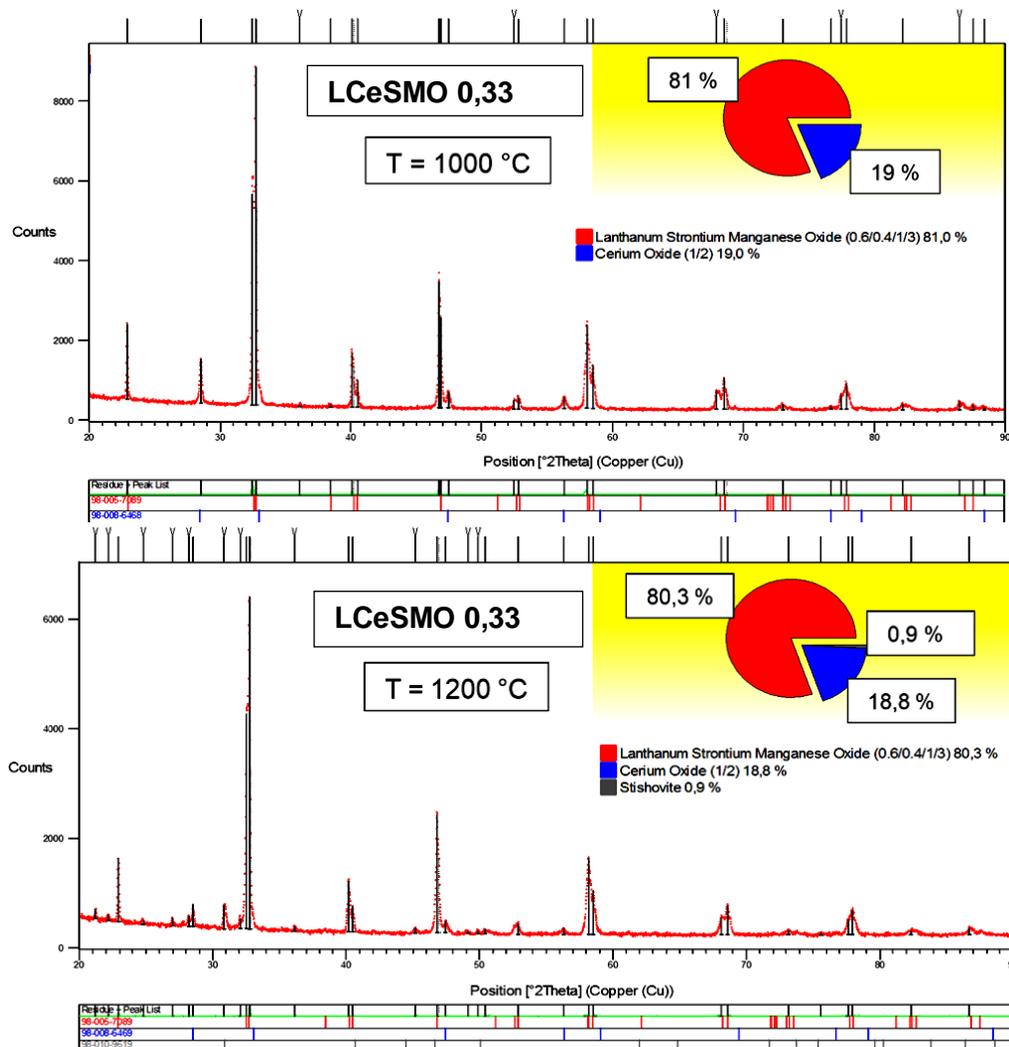


Figura 11. Patrones DRX para análisis semi cuantitativo de los materiales tipo LCeSMO 0,33 obtenidos a 1000 y 1200 °C. Las señales de difracción aceptadas tras la corrección de la línea base se muestran de color negro. En los conjuntos de líneas del ADP inferiores, las señalizaciones de color rojo marcan las reflexiones perovskita tipo LSMO, las líneas de color azul marcan la fase correspondiente a los óxidos de cerio. Para la temperatura 1200 °C, se señaliza de color gris una fase terciaria de óxido de silicio contaminante. Las flechas de color negro sobre cada gráfica, marcan los picos de difracción no identificados. Fuente: esta investigación.

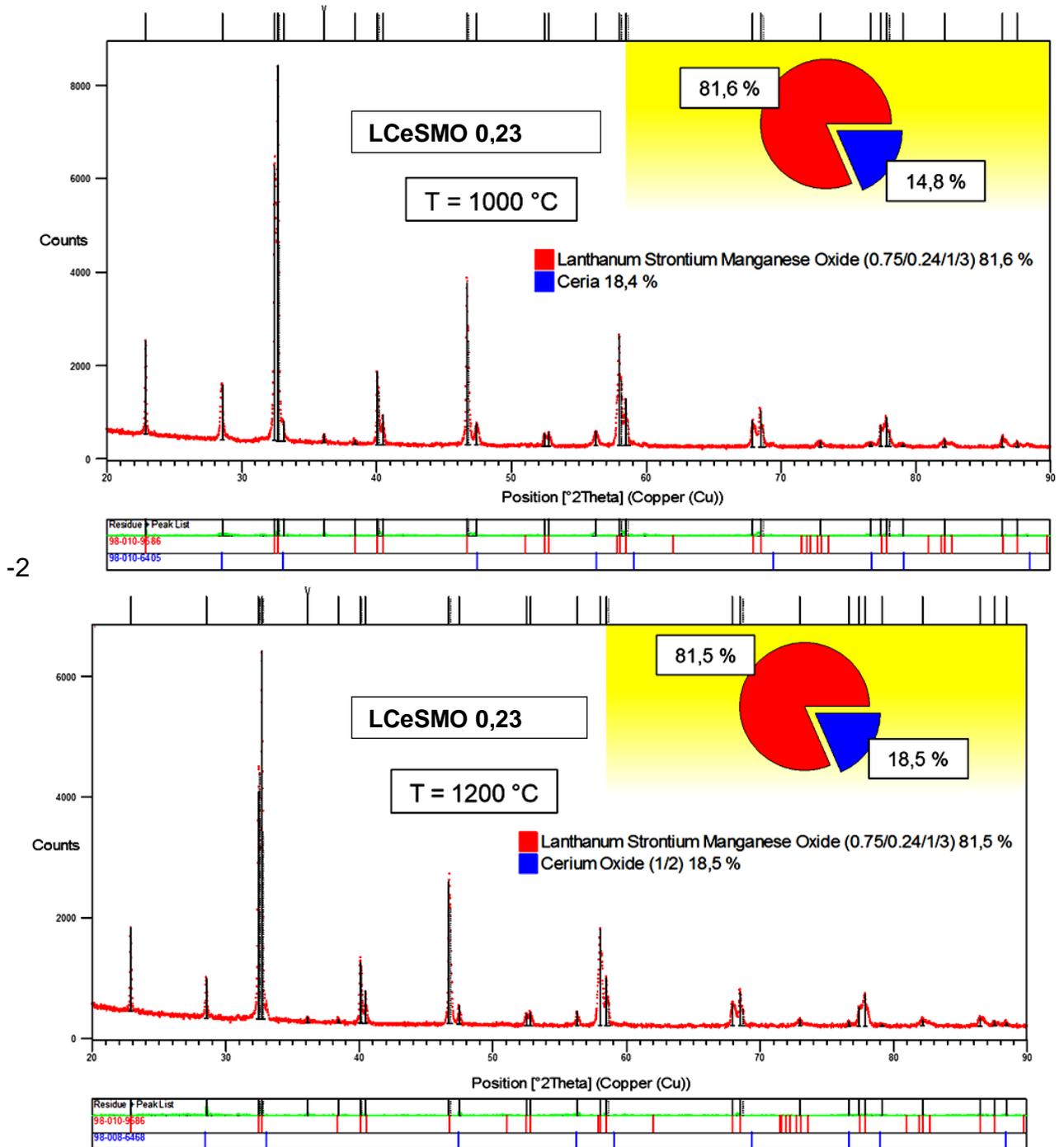


Figura 12. Patrones DRX para análisis semi cuantitativo de los materiales tipo LCeSMO 0,23 obtenidos a 1000 y 1200 °C. Las señales de difracción aceptadas tras la corrección de la línea base se muestran de color negro. En los conjuntos de líneas del ADP inferiores, las señalizaciones de color rojo marcan las reflexiones perovskita tipo LSMO y las señalizaciones de color azul marcan la fase correspondiente a los óxidos de cerio. Las flechas de color negro sobre cada gráfica, marcan los picos de difracción no identificados.

Fuente: esta investigación.

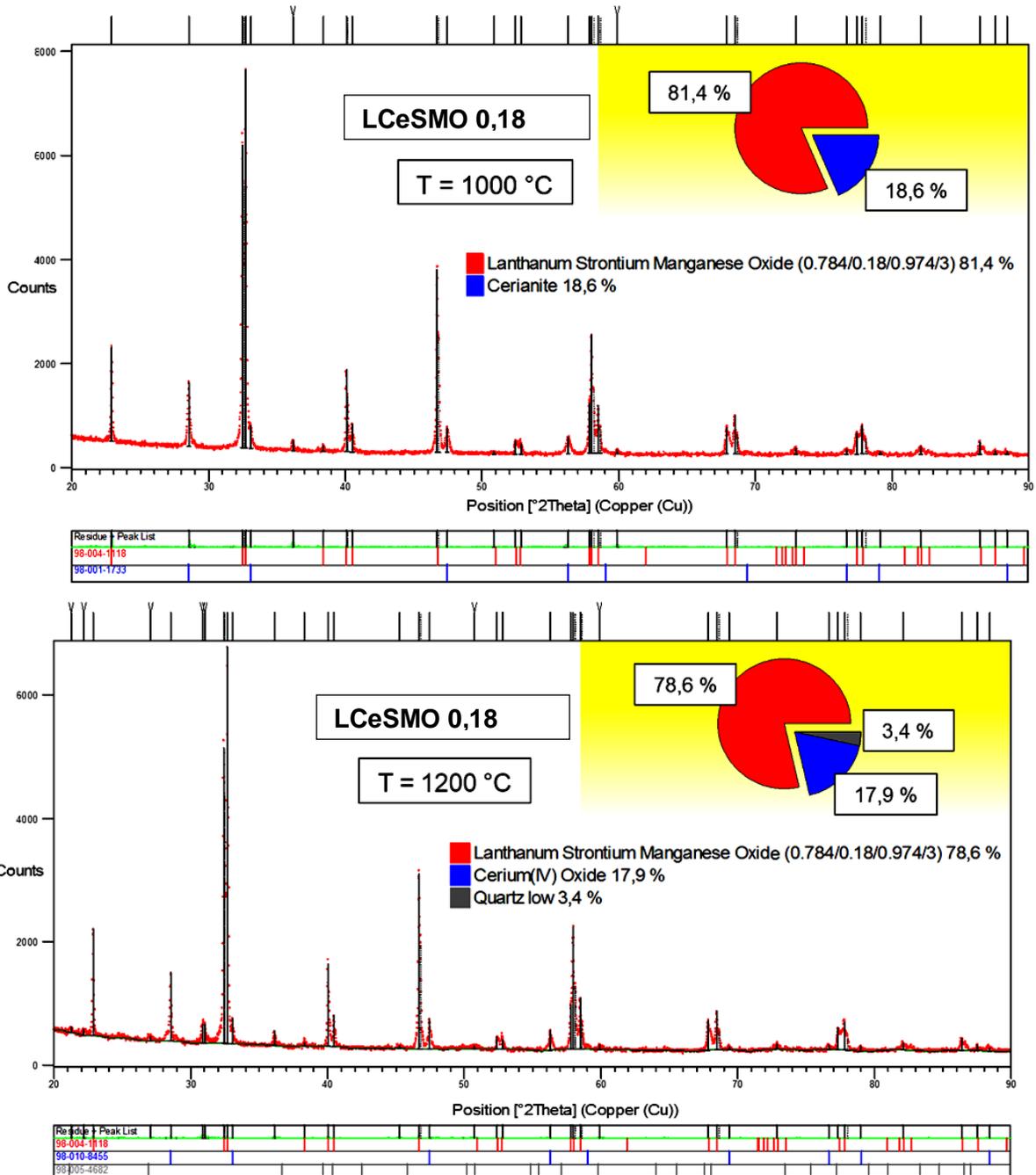


Figura 13. Patrones DRX para análisis semi cuantitativo de los materiales tipo LCeSMO 0,18 obtenidos a 1000 y 1200 °C. Las señales de difracción aceptadas tras la corrección de la línea base se muestran de color negro. En los conjuntos de líneas del ADP inferiores, las señalizaciones de color rojo marcan las reflexiones perovskita tipo LSMO, las líneas de color azul marcan la fase correspondiente a los óxidos de cerio. Para la temperatura 1200 °C, se señala de color gris una fase terciaria de óxido de silicio contaminante. Las flechas de color negro sobre cada gráfica, marcan los picos de difracción no identificados.

Fuente: esta investigación.

Los perfiles de difracción de las tres especies cerámicas presentados en las Figs. 11, 12 y 13, sugieren que no se trata de productos monofásicos sino segregaciones de dos compuestos cristalinos mayoritarios tipo LSMO y CeO₂. Ya que la intensidad de los picos orientados es proporcional a la cantidad de la sustancia y al grado de cristalinidad,³⁸ se hicieron aproximaciones semi-cuantitativas, coincidiendo como fases mayoritarias en los tres materiales a ambas temperaturas (1000 °C y 1200 °C) tanto las especies LSMO (78,6-81,6 %) como los óxidos de cerio (17,9-19,0 %). En los difractogramas de los materiales LCeSMO 0,33 y 0,18 sinterizados a 1200 °C, se identificaron nuevas señales de las cuales algunas pudieron asignarse a óxidos de silicio, cuyo porcentaje fue mínimo, siendo de 0,9 % para LCeSMO 0,33 y 3,4 % para LCeSMO 0,18. La presencia de éste material en ambas especies se puede atribuir al desprendimiento de los componentes de los crisoles de porcelana que se emplearon en la calcinación, lo cual se sustenta en la ausencia de estas señales en la muestra con estroncio nominal Sr_{0,23} (Fig. 12) cuya calcinación se llevó a cabo en crisol de platino.

En cada difractograma mostrado en las figuras 11, 12 y 13, a las dos temperaturas de calcinación estudiadas, se observó una señal común en el rango 36,094 – 36,838 °2 θ que no pudo identificarse mediante el método aplicado. En este caso se descartó la posibilidad de una tercera fase segregada, y se supuso que su existencia es consecuencia de interacciones cristalinas de la nueva especie cerámica tipo LCeSMO buscada. Dicha suposición está respaldada en el reporte de Kallel *et al.*⁸⁵, quienes demostraron que para valores de desplazamiento próximos al rango mencionado aparece una señal de intensidad mínima para éste tipo de perovskitas; por tanto, se consideró evidencia de la inclusión del cerio en la fase LSMO dando como resultado la fase tipo LCeSMO buscada.

Con el fin de determinar la temperatura óptima de calcinación, como parámetro de comparación se tuvo en cuenta el porcentaje de óxido de cerio segregado en cada sólido. Para las especies LCeSMO 0,33 y 0,18 a 1200 °C, se estableció una corrección porcentual descartando los óxidos de silicio contaminantes. Los resultados mostrados en las figuras 11, 12 y 13, indican que la calcinación a temperaturas mayores tuvo como consecuencia general la reducción del porcentaje de óxido de cerio segregado (LCeSMO 0,33 y 0,18), lo cual se indica cuantitativamente a través del porcentaje para óxido de cerio (en color azul) en el gráfico circular en la parte superior derecha de cada difractograma. Por tanto, se fijó en 1200 °C la temperatura óptima de calcinación, lo que se confirmó en el análisis posterior por refinamiento Rietveld.

⁸⁵ KALLEL, Nabil *et al.* Structural and magnetic properties of hole-doped (La_{0,56}Ce_{0,14})Sr_{0,30}MnO₃ perovskite. *En: Solid State Sciences*.2009. Vol. 11, p.1494–1498

5.2.1.3 Estructura, refinamiento Rietveld e indexación de los datos de difracción

Debido a que el estudio estructural de una especie cerámica con estequiometría nominal próxima a la planteada ($\text{La}_{0,57}\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$) ya fue reportado por Kallel *et al.*⁸⁵, éste se presentó como material de referencia. Los perfiles refinados, reportado y obtenidos para la especie LCeSMO 0,33 se muestran en la Fig. 14.

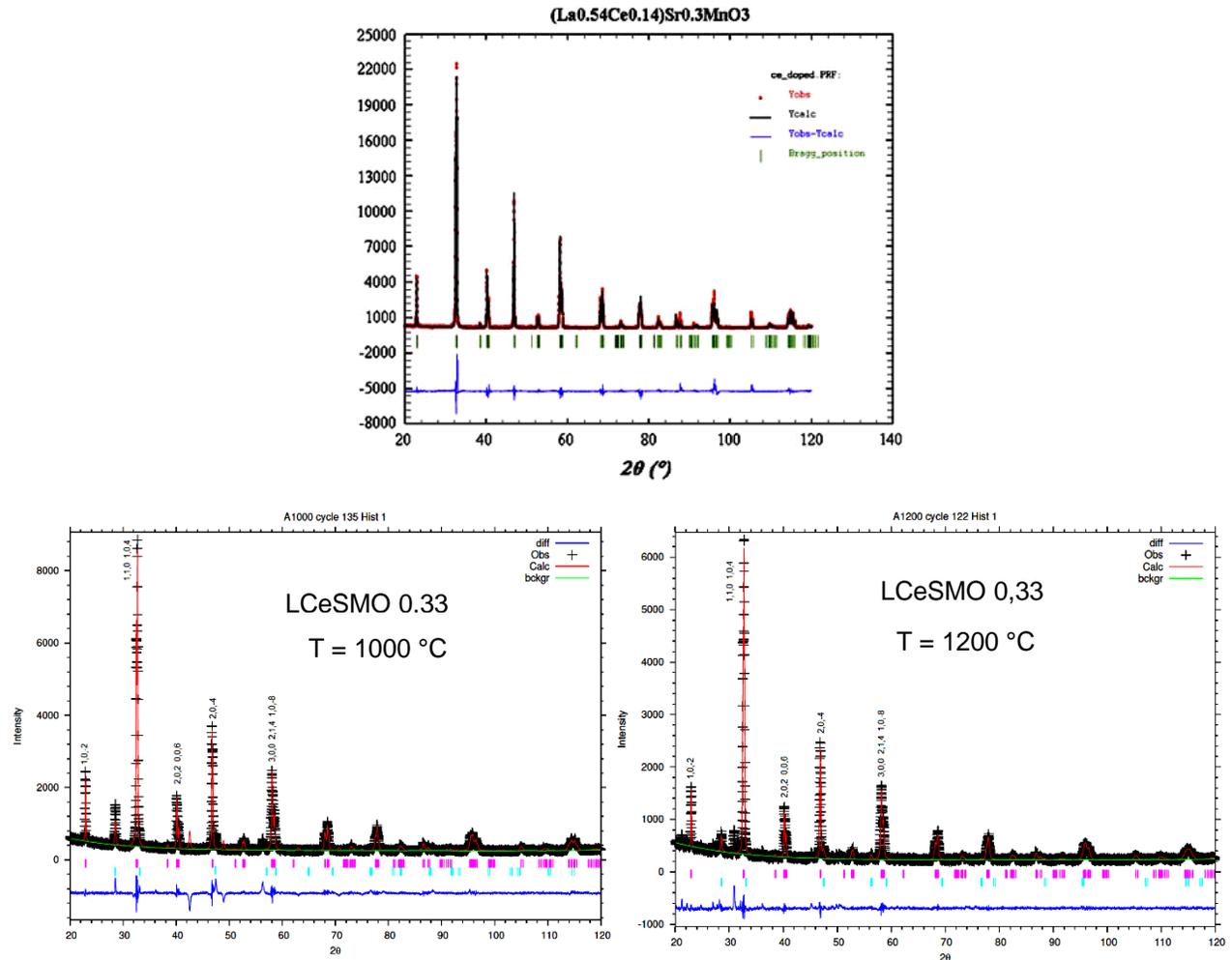


Figura 14. Patrones de difracción de rayos X refinados por el método Rietveld para: (superior) $(\text{La}_{0,54}\text{Ce}_{0,14})\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ reportado en la referencia 85 e (inferior) $\text{La}_{0,57}\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_{3-\sigma}$ correspondiente a la especie con mayor cantidad de estroncio, sintetizada a 1000 °C y 1200 °C. Las cruces marcan los patrones observados (Obs) y las líneas continuas de color rojo corresponden al patrón calculado (Calc). Las posiciones de Bragg de cada fase están marcadas por barras verticales bajo el difractograma, mientras que la diferencia entre los perfiles observado y calculado se muestra en la parte inferior de cada figura en color azul.

Fuente: Referencia 85, esta investigación.

Al comparar los gráficos superior e inferior de la Fig. 14, se observó que el patrón de difracción reportado, se superpuso con gran precisión al difractograma obtenido a partir del refinamiento de los datos de difracción de LCeSMO 0,33, exceptuando las señales correspondientes a la fase secundaria tipo CeO_2 , lo cual, se considera como evidencia de la obtención de la fase buscada.

En la Fig. 15, se muestran las gráficas de refinamiento de las especies restantes (LCeSMO 0,23 y 0,18) a las dos temperaturas de calcinación (1000 y 1200 °C).

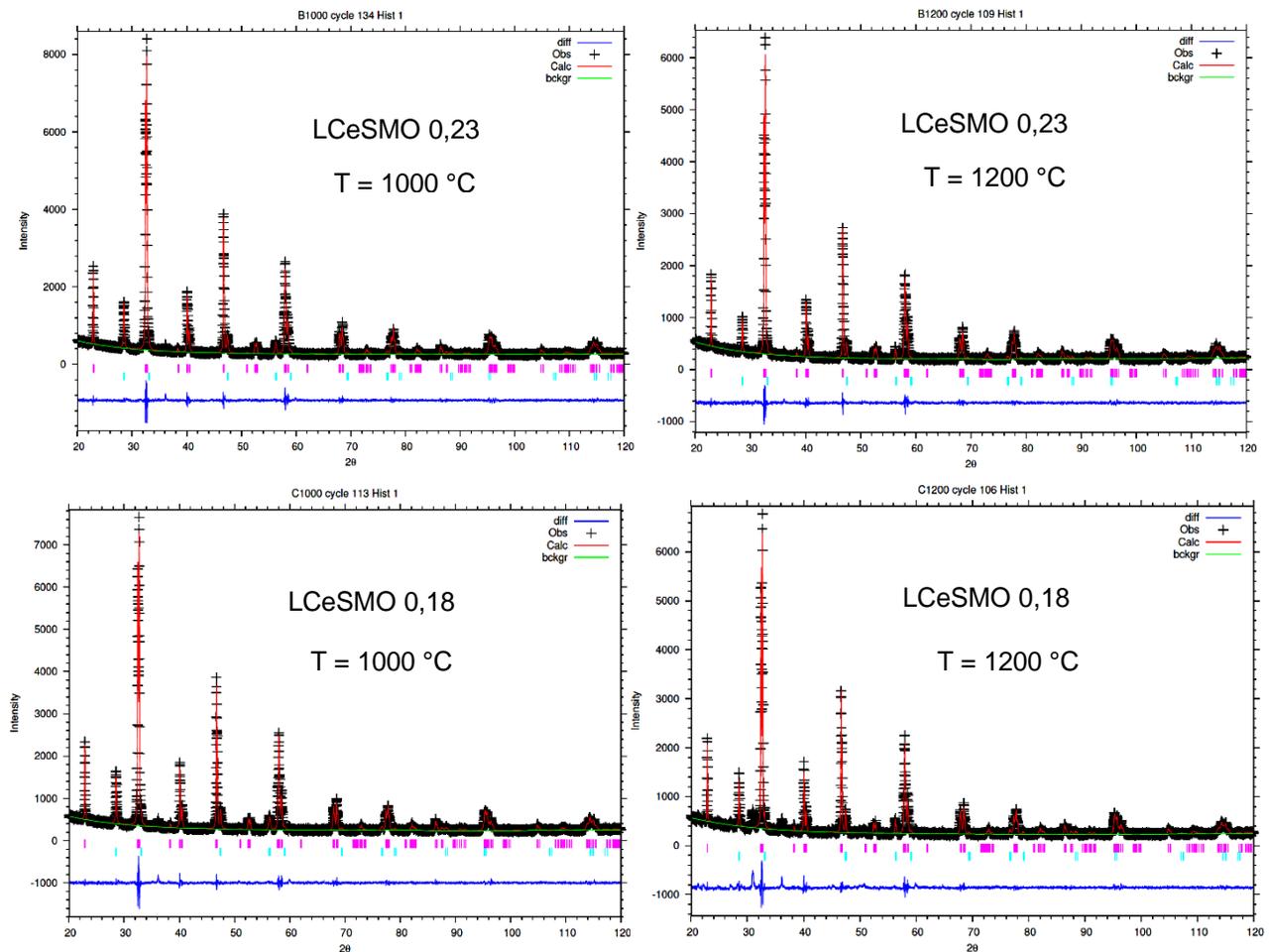


Figura 15. Patrones de difracción de rayos X refinados por el método Rietveld para: (superior) LCeSMO 0,23 e (inferior) LCeSMO 0,18 sintetizados a 1000 °C y 1200 °C. Las cruces marcan los patrones observados (Obs) y las líneas continuas de color rojo corresponden al patrón calculado (Calc). Las posiciones de Bragg de cada fase están señaladas por barras verticales, mientras que la diferencia entre los perfiles observado y calculado se muestra en la parte inferior de cada figura en color azul.

Fuente: esta investigación.

En los distintos patrones de difracción de rayos X, se hizo evidente que las muestras de material cerámico cristalizaron en una estructura tipo perovskita, para la cual Joseph, Joy y Date⁸⁶ describieron que la reflexión de mayor intensidad es, generalmente, observada a valores 2θ mayores a 30° usando radiación $\text{CuK}\alpha$. Los picos predominantes fueron los correspondientes a los planos (102), (104), (202), (204) y (214). Los resultados estructurales detallados de los refinamientos tanto para la especie reportada, así como para los productos de síntesis se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados estructurales obtenidos por refinamiento Rietveld para las fases LCeSMO y la fase reportada.

	Sr_{0,30} reportado	Sr_{0,33} 1000 °C	Sr_{0,33} 1200 °C	Sr_{0,23} 1000 °C	Sr_{0,23} 1200 °C	Sr_{0,18} 1000 °C	Sr_{0,18} 1200 °C
% Fracción LCeSMO	100	93,515	96,184	91,299	95,408	91,163	93,255
% Fracción CeO₂	0	6,4852	3,8157	8,7006	4,5921	8,8370	6,7451
Volumen Å³	350,07	351,892	349,998	352,364	351,901	352,774	352,932
a = b Å	5,50372	5,512061	5,499784	5,515632	5,513316	5,518824	5,520573
c Å	13,34523	13,373657	13,361138	13,374281	13,367935	13,374370	13,371866
Alpha = beta ≠ gamma	90,000 = 90,000 ≠ 120,000 hexagonal						
X²	5,81	5,096	1,724	1,167	0,9472	1,143	1,854

Grupo espacial $\bar{R}3c$

Posiciones atómicas en el grupo espacial $\bar{R}3c$ son 6(a) (0, 0, $\frac{1}{4}$) para (La/Ce/Sr); 6(b) (0, 0, 0) para Mn y 18(e) (x, 0, $\frac{1}{4}$) para oxígeno.

Fuente: esta investigación.

El refinamiento simultáneo de los factores ópticos instrumentales (asociados al ensanchamiento instrumental) y los parámetros estructurales característicos de cada muestra sintetizada a 1000 y 1200 °C, dió como resultado una buena aproximación entre los patrones teórico y experimental, viéndose reflejados en valores bajos de ajuste o discrepancia tipo chi cuadrado (X^2).

Tras el refinamiento de los datos, se observó que la fracción real correspondiente a la especie LCeSMO buscada, en cada caso fue superior al 90 % (primera fila de la Tabla 6) lo que implicó una relación de óxido de cerio segregado menor al obtenido por semi-cuantificación previa durante la identificación de fases que estuvo en el rango 17,9-19,0 % (Figs. 11, 12 y 13).

⁸⁶ V, Joseph; P, Joy and S, Date. Studies on the effect of substitution of tetravalent ions for La^{3+} in LaMnO_3 . *En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002. Vol. 247, p. 316–323

La temperatura como factor de síntesis, demostró jugar un papel importante en la reducción de fases secundarias formadas en el proceso, debido a que para las tres especies el porcentaje de la fracción LCeSMO incrementó proporcionalmente al aumento de temperatura. De esta manera, si bien el procedimiento sol-gel permitió obtener compuestos cristalinos a temperaturas bajas, requiere de temperaturas elevadas para disminuir la presencia de fases segregadas contaminantes.

Se encontró además una mínima expansión del volumen de la celda ligada a la reducción del porcentaje de dominios tipo A ocupados por estroncio (tercera fila de la Tabla 6), fenómeno explicado más adelante a partir de la relación de radios promedio de los dominios A y B.

Por otra parte, los resultados obtenidos a partir del refinamiento de las distintas muestras, permitieron asignar como estructura base la conformación hexagonal con grupo espacial $R\bar{3}c$ en todos los materiales, como se muestra en la Fig. 16. La tendencia de conservación de los distintos parámetros de red (a, b y c), descartó una alteración estructural significativa entre las tres especies cerámicas como consecuencia tanto de factores de síntesis (temperatura), así como los relacionados a la composición química resultado de la variación en la cantidad de estroncio.

La conformación encontrada, se supone que es producto del efecto de empaquetamientos o intercalaciones de capas cercanas de celda unidad cúbica en el eje c, de tal manera que, en conjunto, se obtienen polimorfismos o arreglos hexagonales producto del acomodamiento de al menos tres celdas individuales⁸⁷. En términos generales, éstos se relacionaron con la variación de los radios iónicos promedio de A y B y la inclinación de los ejes octaédricos, así como eventos específicos de generación de vacancias y variación de estados de oxidación, en torno a la conservación de la electro-neutralidad y simetría de cada especie, Ver tablas 9-10.

⁸⁷ NIELSEN, Morten *et al.* Phase stability of the SrMnO₃ hexagonal perovskite system at high pressure and temperature. *En: Physical Review.* 2014. Vol. 90, ISSN, 214101

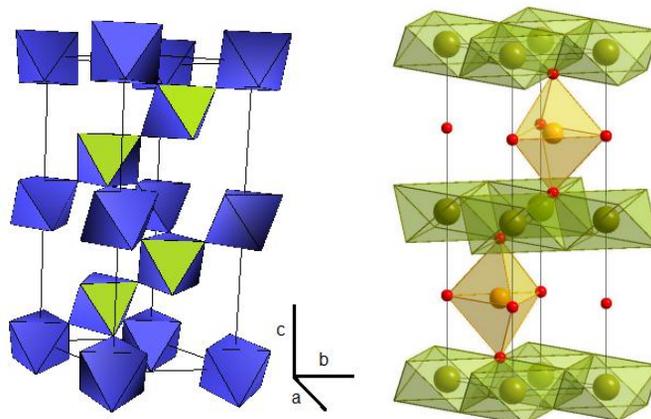


Figura 16. Estructura tipo perovskita hexagonal de los sistemas LCeSMO sintetizados (Izquierda), los vértices octaédricos de la posición B se representan de color azul, mientras que la ubicación de los vértices de celdas aledañas se muestran de coloración verde. Derecha: Perovskita con estructura hexagonal mostrada para efecto de comparación y visualización de la rotación de los octaedros.

Fuente: KAYSER, Paula. Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura. Tesis de Doctorado en Ciencias - Química. Universidad Complutense de Madrid, España. 2014. pp. 62.

Es importante recalcar que el método Rietveld arroja valores de parámetros de red teóricos aproximados (más no iguales) a los de la celda real de cada material; en otras palabras, se obtuvieron datos que describen de manera precisa más no exacta, la red cristalina del material sintetizado.

Con el fin de explicar la tendencia de conservación estructural observada en los tres materiales y su desviación con respecto a la celda cúbica ideal, el análisis estructural se enfocó en la variación estequiométrica planteada (relativa a la cantidad de estroncio). Lo anterior se basa en lo propuesto por Stege *et al.*⁸⁸ y por Merino *et al.*⁸⁹, quienes sugieren que las sustituciones de cationes en la posición A por iones con estado de oxidación diferentes, o incluso la variación estequiométrica de los cationes presentes en ésta posición, dan lugar, en principio, a cambios en los estados de oxidación de los sitios B de la estructura. Esto, provoca defectos estructurales relacionados a la generación de vacancias aniónicas o catiónicas, que deben evaluarse como una respuesta dirigida a la conservación de la electroneutralidad del compuesto, siendo el equilibrio de carga para los cationes A^{x+} y B^{y+} en la perovskita cúbica ideal ABO_3 igual a +6 ($x + y = +6$).

⁸⁸ STEGE. Op. cit., p. 53.

⁸⁹ MERINO, Nora *et al.* $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ perovskite-type oxides: Identification of the surface oxygen species by XPS. *En: Applied Surface Science*. 2006. Vol. 253, p. 1489–1493

Se entiende por tanto, que la estructura se puede interpretar a partir de la relación de radios iónicos y los estados de oxidación en proporción a la abundancia o relación estequiométrica de cada elemento, para lo que se requiere especificar, en principio, la posición de cada catión a un dominio A o B de la estructura.

Si bien reportes como el de Joseph *et al.*⁹⁰ concluyen que el tamaño del ion no es la única condición que rige la estructura de la perovskita al existir factores del tipo externo a considerar, si se recalca en el mismo un rol primordial para ésta variable. Es así que para efecto de análisis complementario, se asumió el radio iónico como el mejor criterio a partir del cual se controlan las preferencias de posición de los iones en la estructura. Para éste análisis, se emplearon los radios iónicos efectivos tomando como base los reportados por Shannon,⁹¹ ya que estos radios no solo tienen en cuenta los estados de oxidación de los iones, sino además, contemplan el número de coordinación de los mismos en sistemas cristalinos. Los datos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Radios iónicos reportados para sistemas cristalinos.

Ion	Número de coordinación	Radio iónico (Å)	Ion	Número de coordinación	Radio iónico (Å)
La ³⁺	VI	1,032	Mn ³⁺	VI	0,645
	XII	1,36			
Ce ³⁺	VI	1,01	Mn ⁴⁺	VI	0,53
	XII	1,34			
Ce ⁴⁺	VI	0,87	Mn ⁵⁺	IV	0,47
	XII	1,14			
Sr ²⁺	VI	1,18	O ²⁻	VI	1,40
	XII	1,44			

Fuente: SHANNON, R. Revised effective ionic radii and sytematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. En: Acta Crystallographica.1976. Sect. A 32, p. 751.

Al tener en cuenta los radios iónicos de los cationes, se descartó en primera instancia la existencia de iones voluminosos de lantano (La³⁺), estroncio (Sr²⁺) y cerio con estado de oxidación +3 (Ce³⁺) en los dominios tipo B de la celda. Esto debido a que, en presencia de cationes manganeso, cuyos radios iónicos son siempre mucho menores a los de las

⁹⁰ V, Joseph; P, Joy and S, Date. Op. cit., p. 318

⁹¹ SHANNON, R. Revised effective ionic radii and sytematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. En: Acta Crystallographica.1976. Sect. A 32, p. 751.

especies en mención ($r\text{Mn}^{3+,4+,5+} < r\text{La}^{3+}, r\text{Sr}^{2+}, r\text{Ce}^{3+}$), éstas últimas especies optarán por dominios de mayor volumen en la celda cristalina (posición A).

Por otra parte, aunque reportes como el de Wu *et al.*⁹² suponen la posibilidad de sustitución o intercalación de Ce^{4+} e iones de manganeso $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ en la posición B de manganitas dopadas electrónicamente, debido a la ligera proximidad de sus radios iónicos ($r\text{Ce}^{4+} = 0,87 \text{ \AA}$ y $r\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 0,645 \text{ \AA} / 0,530 \text{ \AA}$, para NC = 6) y a la presencia de Sr^{2+} que satura los dominios A; para el sistema estudiado no se observaron evidencias que confirmen ésta hipótesis y se respaldó, en cambio, el planteamiento de Takeshi *et al.*⁹³, quienes para manganitas dopadas con elementos como el Ce, concluyen que “(...) no hay evidencias experimentales que demuestren que el Ce^{4+} ocupe la posición B del Mn (...)”. Al tener en cuenta los resultados obtenidos por refinamiento, se sugiere que los iones de cerio en las perovskitas tipo LCeSMO, existen en estado de oxidación +3 (Ce^{3+}), lo cual se basa en la conservación de la estructura básica hexagonal y la baja variación de los parámetros de la celda y volumen observado. Ésta conservación de la estructura refuerza además la suposición planteada por Kallel *et al.*⁹⁴, quienes justificaron la estabilidad de la celda básica del LCeSMO en la similitud evidente entre los radios iónicos de lantano y cerio dodeca-coordinados: $r\text{La}^{3+} = 1,36 \text{ \AA}$ y $r\text{Ce}^{3+} = 1,34 \text{ \AA}$ que ocuparían junto al estroncio ($r\text{Sr}^{2+} = 1,44 \text{ \AA}$) la posición A de la celda.

Por lo tanto, solo el dopaje con Ce^{3+} en la posición A favorece la conservación de la estructura cristalina en el sistema, por lo que se obtuvieron siempre patrones de difracción propios de estos materiales (LCeSMO). Lo anterior no descarta la existencia del ciclo redox $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$, que pudo promoverse durante el proceso catalítico gracias a la fase secundaria de óxido de cerio segregado.

De esta manera, una vez asignadas las posiciones de los cationes según su estado de oxidación y radio iónico en la estructura base de las perovskitas, se procedió a especificar la relación porcentual de abundancias en los dominios tipo A y B de la celda con base en la estequiometría obtenida por EDX (mostrada más adelante). Esto facilitó la interpretación estructural, al establecer que, para el material cerámico con mayor contenido de estroncio (según los análisis por EDX fracción Sr = 0,35 moles) el 33,84 % de los dominios tipo A están ocupados por este elemento, mientras que el 66,15 %

⁹² WU, Huiyan. Op. cit., p. 772.

⁹³ YANAGIDA, Takeshi *et al.* Structural, transport and magnetic properties of $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-d}$ (R=La, Nd, A=Ce) thin films fabricated by laser MBE method. *En: Thin Solid Films*. 2005. Vol. 486, p. 122– 124

⁹⁴ KALLEL. Op. cit., p. 1495.

restante está ocupado con los iones tri-valentes ($Ce^{3+}:La^{3+}$; 9,53 %:56,62 %). Así, la reducción en la cantidad de estroncio en la composición de la perovskita, se interpretó como la disminución porcentual del número de iones con carga (+2) que ocupan la posición A de la celda, Tabla 8.

Tabla 8. Relación porcentual de abundancias en las posiciones A y B de la celda, basadas en la composición obtenida por EDX, para cada fracción de Sr estudiada.

Relación molar real de Sr en A*	Distribución porcentual en A			Relación molar de Mn en B**	Dominios tipo B ocupados
	Sr ²⁺ %	Ce ³⁺ %	La ³⁺ %		Mn %
0,355/1,049	33,84	9,53	56,62	0,781/1,049	74,45
0,237/0,923	25,68	10,83	63,48	0,777/0,923	84,18
0,170/0,839	20,26	11,92	67,82	0,787/0,839	93,80

*% molar Sr A = (mol Sr/moles totales en A) x 100; moles totales A = mol La + mol Ce + mol Sr

**Obtenido a partir de la relación 1:1 entre los cationes A:B establecida para la perovskita ideal.

Fuente: esta investigación.

La distribución porcentual de ocupación de los distintos cationes destinados a la posición A de la estructura perovskita, supuso que a medida que la relación porcentual de estroncio en A aumentó, las especies con mayor carga (+3) que compiten por la misma posición disminuyó, lo que implicó una descompensación de carga positiva, que, en este caso, conllevó la pérdida de densidad de carga positiva en el dominio tipo A ($A^{+\downarrow}$). Por otra parte, al considerar la relación 1:1 existente entre el número de cationes en los dominios A y B de la estructura perovskita ideal, se pudo expresar el porcentaje de ocupación de los cationes manganeso en la posición B de la celda. De ésta manera, se observa que el porcentaje de sitios del dominio B ocupados por Mn, disminuyó proporcionalmente en la medida en que aumentó la fracción de Sr (real) en la estructura; fenómeno que probablemente derivó en la generación de vacancias catiónicas en B lo que también involucró una deficiencia de carga positiva relativa a estos dominios ($B^{+\downarrow}$).

Al tener en cuenta que las variaciones de carga deben estar compensadas por otras de igual magnitud y signo contrario, de tal forma que se conserve la electroneutralidad del sistema, se supuso que como consecuencia de los dos eventos de deficiencia de carga positiva descritos, el sistema indujo la compensación de tal exceso relativo de carga

negativa, mediante la creación de vacancias de oxígeno ($O_{3-\delta}$, $0 \leq \delta \leq 1$)⁹⁵, lo que conllevó a un reajuste de carga en los dominios B de la estructura incrementando el estado de oxidación de los cationes manganeso $(A^{+2}B^{+4})B^{+4}O_{3-\delta}$; por lo tanto, cuanto mayor fue la cantidad de estroncio en el sistema LCeSMO, mayor fue también el número de vacancias de oxígeno generadas ($O_{3-\delta}$). Cabe recalcar, que tanto las vacancias catiónicas asignadas por el porcentaje de ocupación en B (Tabla. 8), como las vacancias de oxígeno generadas en respuesta a la reducción de carga positiva son defectos de tipo Schottky, ya que se deben a la ausencia de los iones de manganeso y oxígeno en sus respectivas posiciones; además se debe tener en cuenta que un mayor número de vacancias puntuales como las observadas, a nivel estructural se traducen en deformaciones de la red cristalina⁹⁶.

El desarrollo matemático que describe el fenómeno de equilibrio de carga, se hizo evidente a partir de los resultados obtenidos durante la determinación de los estados de oxidación del manganeso, establecidos a partir de la relación porcentual molar de los iones de La, Ce, Sr y Mn en cada dominio A o B de la celda, tal y como se observa en la Tabla 9, mediante el proceso que se ejemplifica a continuación:

Estado de oxidación del manganeso en el sistema con fracción porcentual de estroncio 33,84 % (% molar Sr A = 33,84 %), asumiendo estequiometría real (experimental):

$$\begin{aligned}
 (+X)(\text{mol o átomos de A}) + (+Y)(\text{mol o átomos de B}) &= +6 \text{ (moles de carga positiva)} \quad \text{Ec.4} \\
 (+3)(0,5662 \text{ La}) + (+3)(0,0953 \text{ Ce}) + (+2)(0,3384 \text{ Sr}) + (+Y)(0,7445 \text{ Mn}) &= +6 \\
 (+Y) &= \text{Mn}^{4+} < 4,484 < \text{Mn}^{5+}
 \end{aligned}$$

Proporción de $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ en el sistema perovskita:

$$\begin{aligned}
 (+4)(x) + (+5)(1 - x) &= 4,484 && \text{Ec. 5} \\
 x &= 0,516 \text{ (Mn}^{4+}) \\
 \text{Mn}^{5+} &= 1 - 0,516 = 0,484 \\
 \text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+} &= 0,516/0,484
 \end{aligned}$$

⁹⁵ GARCÍA FAYOS, Julio. Separación de oxígeno mediante membranas asimétricas de $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. Tesis de Maestría en Ciencias-Química. Universidad Politécnica de Valencia, España. 2012. Pp. 14.

⁹⁶ VALLEJOS, Erwin. Op. cit., p. 81.

Tabla 9. Estados de oxidación del manganeso y su proporción relativa a la abundancia de los iones en los dominios A y B.

Sr ²⁺ (%A)	(Ce ³⁺ +La ³⁺) (% A)	Mn (%B)	Estado de oxidación promedio del Mn (Y+)	Distribución porcentual De los iones Mn ^{3+/4+/5+} en B (%)		
				Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Mn ⁵⁺
33,84	66,15	74,45	4,484	0	51,6	48,4
25,68	74,31	84,18	3,869	13,1	86,9	0
20,26	79,74	93,80	3,411	55,25	38,55	0

Fuente: esta investigación.

La representación de la pérdida de densidad de carga positiva en los dominios A y B, así como la variación del estado de oxidación del manganeso $(A^{+↓}B^{+↓})B^{+↑}O_{3-δ}$ en función del el incremento en la fracción de estroncio en los sitios tipo A, de la Fig. 17, ilustra con mayor claridad la compensación de carga antes descrita.

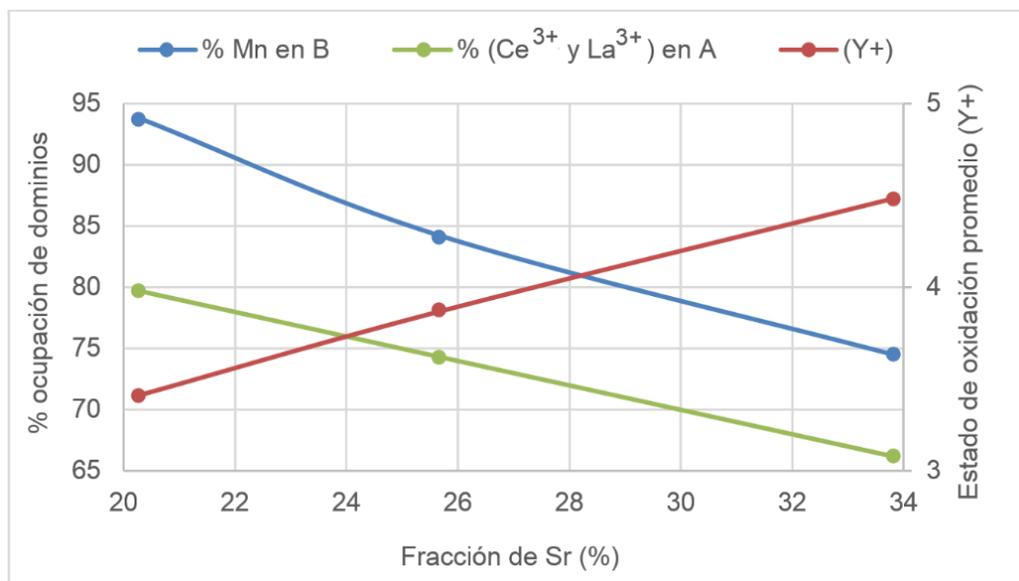


Figura 17. Variación en el estado de oxidación promedio en sitios B (Y) y el porcentaje de ocupación en los dominios A (Ce³⁺ + La³⁺) y B (Mnⁿ⁺) en función del incremento de la fracción de estroncio en A. Las líneas de coloración azul y verde representan la disminución relativa de carga positiva en los dominios A y B, consecuencia de la disminución del estado de oxidación promedio en A y la reducción del porcentaje de ocupación del manganeso en B; de color rojo se observa la tendencia del estado de oxidación promedio del manganeso en B que aumenta drásticamente para contrarrestar el efecto de los otros dos efectos.

Fuente: esta investigación.

Según la Fig. 17, la tendencia de equilibrio de carga sugiere que cuanto menor es el porcentaje de dominios tipo A ocupados por cationes con estado de oxidación mayor al del estroncio (+2), mayor es también el número de cationes tipo B que se oxidan a un estado de oxidación superior con el fin de mantener la electroneutralidad del sistema. Además, al considerar los datos de distribución porcentual de los iones de manganeso y su valor promedio, se sugiere que mientras para la especie LCeSMO 0,33 los dominios tipo B de los materiales estarían ocupados por el par Mn^{4+}/Mn^{5+} (lo que ya ha sido reportado para perovskitas hexagonales)⁹⁷, los dominios tipo B en los materiales con menor cantidad de estroncio LCeSMO 0,23 y 0,18, estarían ocupados por el par de iones de manganeso Mn^{3+}/Mn^{4+} ⁹⁸. Es importante notar que esta discusión asume ocupación total de los sitios del dominio A, así como que el Ce mantiene un estado de oxidación constante de (+3). (Es necesario corroborar los resultados mediante otro tipo de análisis como XPS).

La pequeña constricción del volumen de celda, observada con el incremento de la fracción de estroncio tras el refinamiento Rietveld, posiblemente evidencia la tendencia de equilibrio de carga descrita, ya que, el incremento del estado de oxidación del manganeso a su vez implica la contracción del radio iónico de los cationes tipo B; que pudo compensar en cierta medida el aumento del radio iónico promedio de A provocado por el incremento en la fracción porcentual de estroncio. Por tanto, el equilibrio de carga en el sistema derivó igualmente en una compensación estructural relacionada a la variación de los radios iónicos promedio de los cationes en ambos dominios (A y B), que se interpreta como un aumento en el radio iónico promedio de A ($\bar{r}(A)$) junto con una disminución en el radio iónico promedio de B: si $(\bar{r}(A) \uparrow \Rightarrow \bar{r}(B) \downarrow)$.

Teniendo en cuenta lo anterior, para complementar el análisis estructural de las fases mayoritarias tipo LCeSMO, se calculó el valor del factor de tolerancia (t) con objeto de conocer el grado de distorsión que presentaron las estructuras respecto a la perovskita cúbica ideal, y corroborar la relación de radios y la compensación en volumen planteada. Éste factor se obtuvo a partir de la proporción de los radios de los iones que componen la celda cristalina básica según la Ec. 1, propuesta por Goldschmidt⁹⁹, que parte del supuesto de una estructura con $t = 1$ formada por aniones de oxígeno O^{2-} , cationes voluminosos con dominios tipo A dodeca-coordinados a oxígeno y cationes pequeños en dominios tipo B, correspondientes a sitios octaédricos (hexa-coordinados a oxígeno).

⁹⁷ TARAKINA, N, *Et al.* New hexagonal perovskite with Mn^{4+} and Mn^{5+} at distinct structural positions. En: Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 644, p. 012004

⁹⁸ KALLEL. Op. cit., p. 1496.

⁹⁹ GOLDSCHMIDT, Victor. Op. cit., p. 572.

A continuación se muestran los cálculos realizados para la determinación del factor de tolerancia del sistema con Sr = 0,35 moles (% molar Sr A = 33,84 %).

Determinación de radios iónicos promedio $\bar{r}(A)$ y $\bar{r}(B)$

$$\bar{r}(A) = (\%La^{3+} \cdot rLa^{3+}) + (\%Ce^{3+} \cdot rCe^{3+}) + (\%Sr^{2+} \cdot rSr^{2+}) \quad \text{Ec. 6}$$

$$\bar{r}(A) = (0,5662)(1,36 \text{ \AA}) + (0,0953)(1,34 \text{ \AA}) + (0,3384)(1,44 \text{ \AA}) = 1,385 \text{ \AA}$$

$$\bar{r}(B) = rMn^{5+}[\%Mn^{5+} \times xMn^{5+}] + rMn^{4+}[\%Mn^{4+} \times xMn^{4+}] \quad \text{Ec. 7}$$

$$\bar{r}(B) = 0,53 \text{ \AA}[(0,516)(0,7445)] + 0,47 \text{ \AA}[(0,484)(0,7445)] = 0,3729 \text{ \AA}$$

Determinación del factor de tolerancia:

$$t = \frac{(1,385 + 1,40) \text{ \AA}}{\sqrt{2}(0,374 + 1,40) \text{ \AA}} = 1,110$$

En la Tabla 10, se presentan los valores de factor de tolerancia calculados para los tres materiales tipo perovskita

Tabla 10. Radios iónicos promedio, relación de radios y factor de tolerancia.

Sr^{2+} (% A)	$\bar{r}(A)$ \AA	$\bar{r}(B)$ \AA	$\bar{r}(A)/\bar{r}(B)$	t
33,84	1,385	0,3729	3,711	1,114
25,68	1,378	0,4588	3,003	1,057
20,26	1,374	0,5606	2,451	1,001

Fuente: esta investigación.

Para efectos de una mejor interpretación, la representación gráfica de los valores reportados en la Tabla 10, se presenta en la Fig. 18.

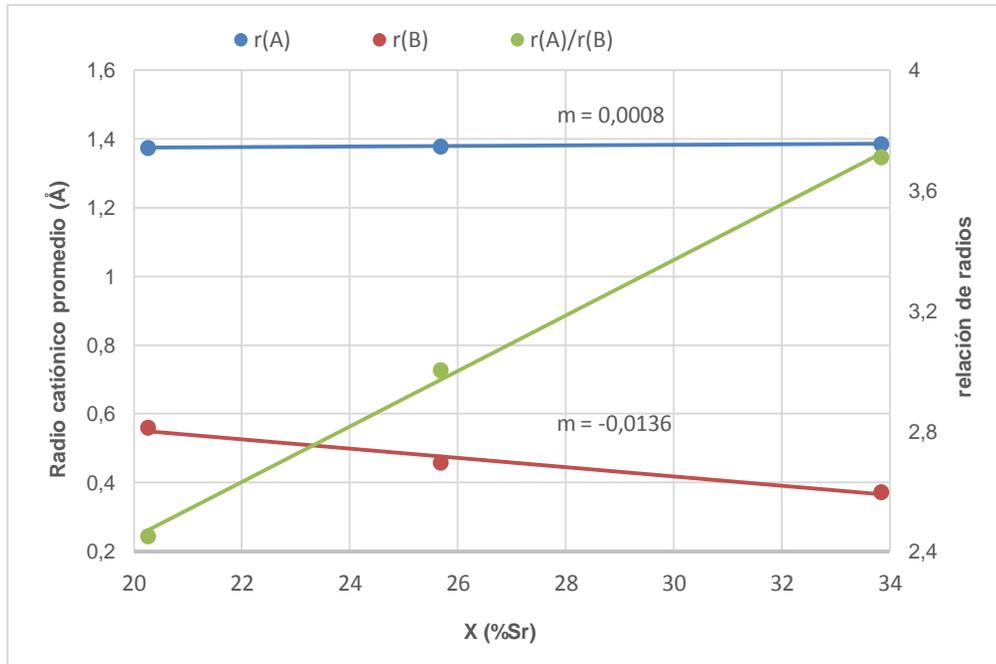


Figura 18. Radio iónico promedio y relación de radios en función de la variación de la fracción de estroncio, para los dominios A y B.

Fuente: esta investigación.

La Tabla 10 y la figura 18 sugieren que la tendencia a preservar la estructura está ligada a la compensación de carga necesaria para conservar la electroneutralidad del sistema, obteniéndose como principal consecuencia el aumento de la relación de radios $r(A)/r(B)$ en respuesta al incremento de la cantidad de estroncio en el material.

En otras palabras, el incremento en la cantidad de estroncio provocó un ligero aumento del radio iónico promedio correspondiente a los dominios tipo A, fenómeno que el sistema cerámico compensa mediante la reducción de los radios iónicos de los cationes en B, de tal manera que se conserve el equilibrio estructural. Cabe recalcar que ésta compensación no se dió en un sentido proporcional exacto, ya que la disminución de $r(B)$ excedió en un valor mínimo el incremento en $r(A)$ ($|m_{r(B)}| > |m_{r(A)}|$, donde m es la pendiente de la curva en la Fig. 18), lo que dió como resultado una leve contracción de la celda unitaria ligada al aumento en la cantidad de estroncio. Esto corrobora los datos experimentales obtenidos por refinamiento Rietveld, en que se observó una mínima expansión del volumen de la celda ($349,998 \text{ \AA}^3$; $351,901 \text{ \AA}^3$; $352,932 \text{ \AA}^3$ para Sr 0,35; 0,24; 0,17, respectivamente) a medida que el porcentaje de dominios tipo A ocupados con estroncio se redujo (ver Tabla 6).

Por otra parte, se observó que a medida que incrementó la fracción de estroncio en la perovskita LCeSMO, el factor de tolerancia también aumentó alejándose de la unidad y el rango $0,89 < t < 1$ característicos de la simetría cúbica estable (ver Tabla 10). El factor de tolerancia siempre superior a la unidad, fue evidencia de distorsiones estructurales respecto de la perovskita cúbica ideal, que se suponen como consecuencia de la inserción de cationes voluminosos en la posición A, que no pueden ajustarse a la celda base provocando que los octaedros cuyos ejes están alineados en la perovskita ideal, se inclinen y giren de tal manera que la estructura colapse alrededor de los cationes A, disminuyendo la simetría y derivando hacia una nueva simetría del tipo hexagonal (ver gráfico izquierdo en la Fig. 16).

De acuerdo con Kayser¹⁰⁰ para valores de $t > 1$, se provoca la elongación de los enlaces B-O y la compresión de los enlaces A-O de la celda, en cuyo caso la estructura tiende a girar los octaedros para aliviar las tensiones provocadas por el desajuste de los tamaños de los cationes, estabilizándose la simetría hexagonal. Entonces, la sustitución de La^{3+} y Ce^{3+} por un catión de mayor tamaño como el Sr^{2+} , da lugar a la desestabilización de la estructura, siendo éste efecto mayor cuanto mayor es la fracción de estroncio en el sistema.

5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Por medio de microscopía electrónica de barrido, se evaluó la morfología de las especies cerámicas obtenidas por tratamiento térmico a 1200 °C. En la Fig. 19 se muestran la morfología y el tamaño de partícula de los polvos cerámicos tipo LCeSMO 0,33, a diferentes escalas de magnificación. La micrografía obtenida a 5 KX (Fig. 19(a)) revela una superficie con alta presencia de agregados o aglomeraciones de partículas cuyo tamaño osciló entre los 5 y 10 μm , por otra parte, la micrografía mostrada en la Fig. 19(d), correspondiente a 51 KX exhibe nano partículas con geometría mixta de tipo esférico y cilíndrico irregular, con un tamaño comprendido en el rango 223-653 nm.

¹⁰⁰ KAYSER, Paula. Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura. Tesis de Doctorado en Ciencias - Química. Universidad Complutense de Madrid, España. 2014. pp. 62.

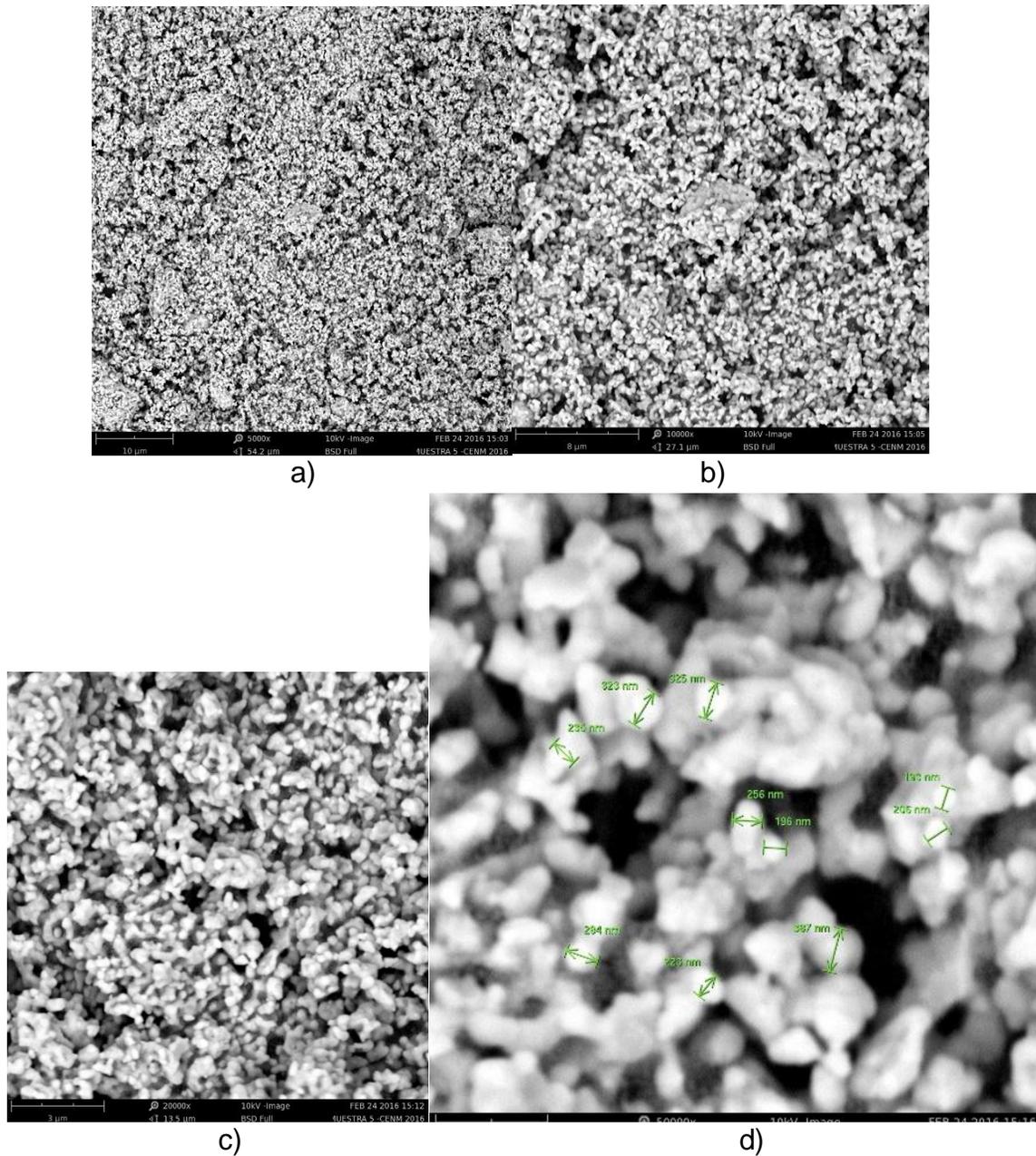


Figura 20. Micrografías MEB para el compuesto con fórmula nominal $\text{La}_{0,57}\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,23}\text{MnO}_{3-\sigma}$ a diferentes magnificaciones: a) 5 KX, b) 10 KX, c) 20 KX y d) 50 KX.

Fuente: esta investigación.

La Fig. 21, muestra el conjunto de micrografías obtenidas para el material cerámico con $\text{Sr} = 0,18$ moles a diferentes grados de magnificación. Al igual que para las especies $\text{LCeSMO}_{0,33}$ y $0,23$, en la micrografía correspondiente al menor grado de magnificación, se observan agregados de nano partículas, evidenciándose para los mismos una mayor variedad morfológica, en las que se distinguen acumulaciones semi-esféricas, semi-cilíndricas e incluso tetraédricas, con tamaño comprendido en el rango $5\text{-}10\ \mu\text{m}$. Respecto

a la dimensión del grano y su morfología, en la Fig. 21(c), se observó la conservación morfológica con respecto a las otras especies sintetizadas, cuyo tamaño osciló entre los 237 y 508 nm.

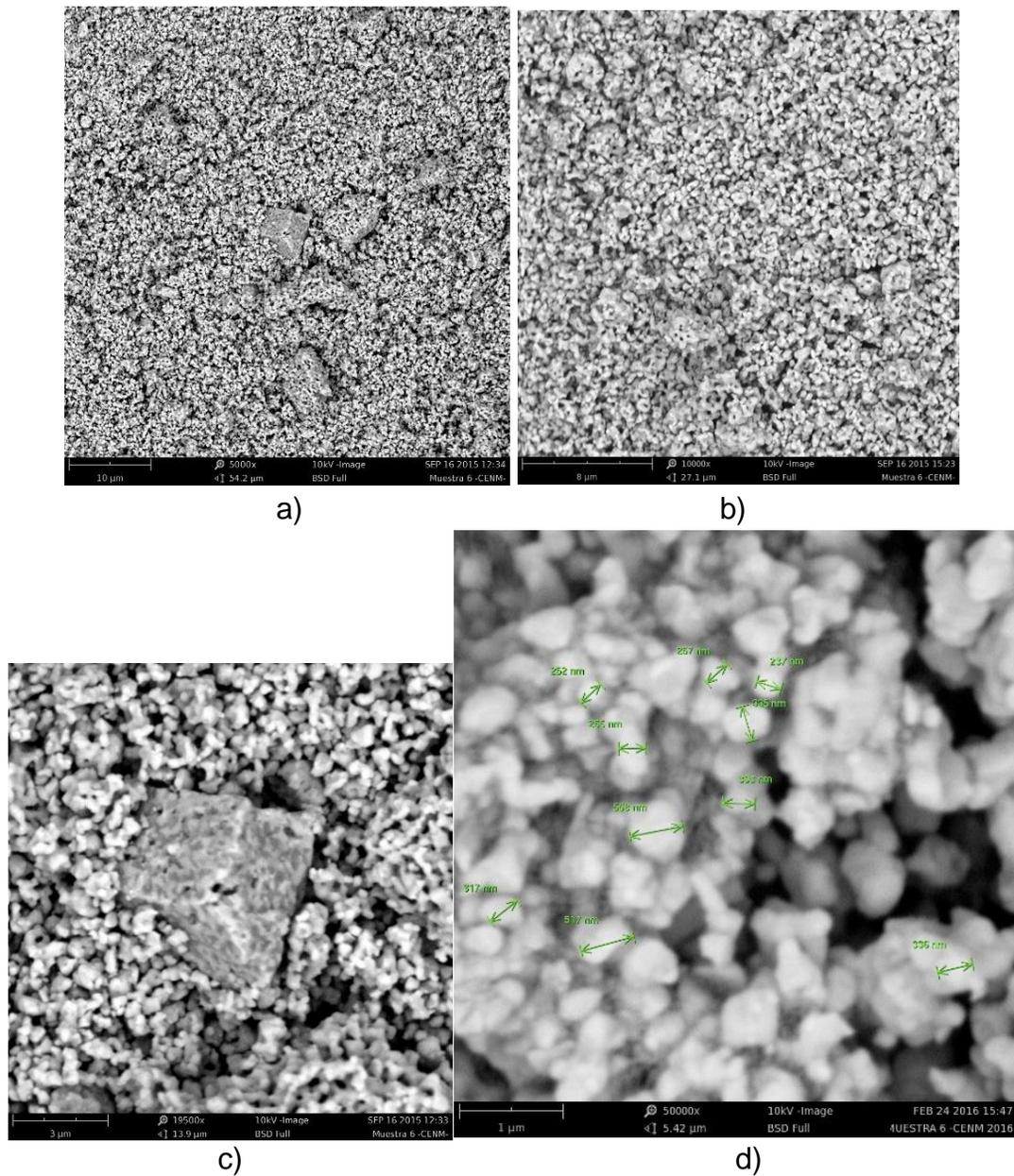


Figura 21. Micrografías MEB para el compuesto de fórmula nominal $\text{La}_{0.57}\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.18}\text{MnO}_{3-\sigma}$ a diferentes magnificaciones: a) 5 KX, b) 10 KX, c) 20 KX y d) 50 KX.

Fuente: esta investigación.

La conservación tanto de la forma básica del grano, así como del tamaño del mismo en las tres especies con 0,33 0,23 y 0,18 moles de Sr, reveló que la variación de éste elemento no tuvo como consecuencia la diversificación morfológica y dimensión de las partículas base, lo que estaría relacionado a la conservación estructural de la celda observada por refinamiento. Esto, sin embargo, no descarta la posibilidad de alteraciones en las propiedades físicas y químicas, como lo es su potencial comportamiento catalítico.

El análisis por MEB permitió establecer, por tanto que la diferencia morfológica básica entre las tres especies cerámicas, solo se hace evidente a escalas mayores a la de la partícula individual para la que se observó alta homogeneidad en el tamaño y forma. Por lo tanto, la diferencia en la topografía general (incluyendo agregados) de la superficie de los materiales sintetizados (tal como se muestra en las micrografías (a) de las Figs. 19, 20 y 21), no es consecuencia del proceso de síntesis, que se procuró constante.

Aparte la presencia de zonas oscuras correspondientes a pequeños poros o micro vacíos, se destacó como factor clave en la propuesta de actividad catalítica, debido a que conferirían capacidad de absorción de las moléculas de gas a oxidar (GLP), o incluso de oxígeno atmosférico extra necesario para el proceso, estas porosidades se constituirían además como posibles sistemas selectivos de permeabilidad y control del tiempo de residencia de ciertas moléculas involucradas en el proceso de oxidación.

5.2.3 Espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX)

Con el fin de establecer un perfil de composición global de la superficie de cada material sintetizado por sol-gel, se complementó el análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) con espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX), cada análisis composicional correspondió a un área relacionada a magnificaciones 5 KX (Anexo A).

En las Figs. 22, 23 y 24 se presentan los espectros obtenidos a partir de tres escaneos por muestra en zonas diferentes de la misma, en donde se distinguen las respectivas líneas de emisión características de cada elemento.

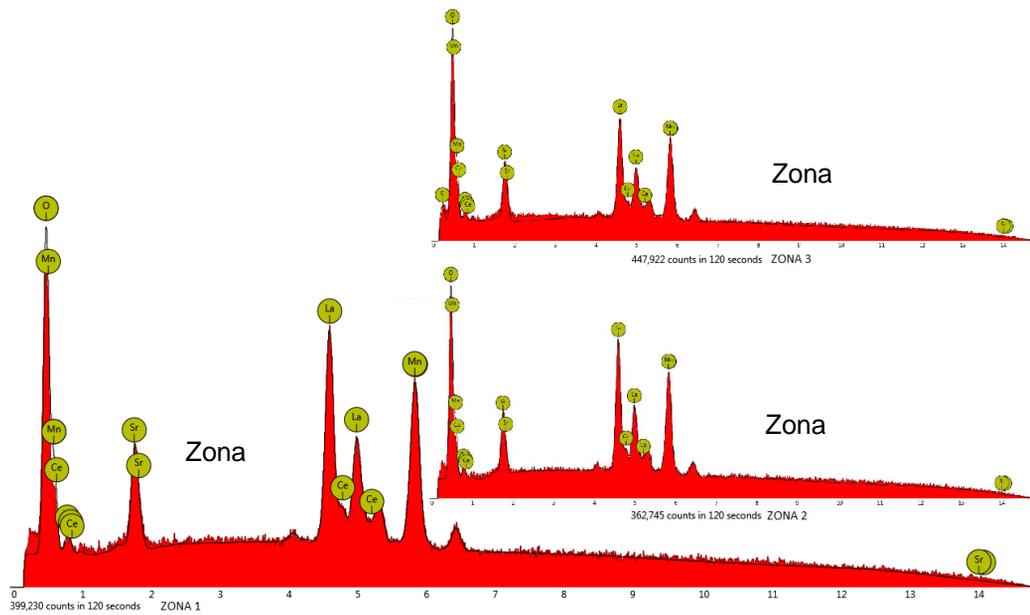


Figura 22. Espectros EDX del material cerámico LCeSMO 0,33, zonas 1, 2 y 3.

Fuente: esta investigación.

En términos cualitativos, en los espectros EDX de la Fig. 22 correspondientes al material cerámico tipo LCeSMO 0,33, se destaca la ausencia de impurezas considerables. No se distinguen en los espectros por zona, diferencias considerables en cuanto a desplazamiento de señales o amplitudes de las mismas, lo que se ve claramente reflejado en la cuantificación (Tabla 11).

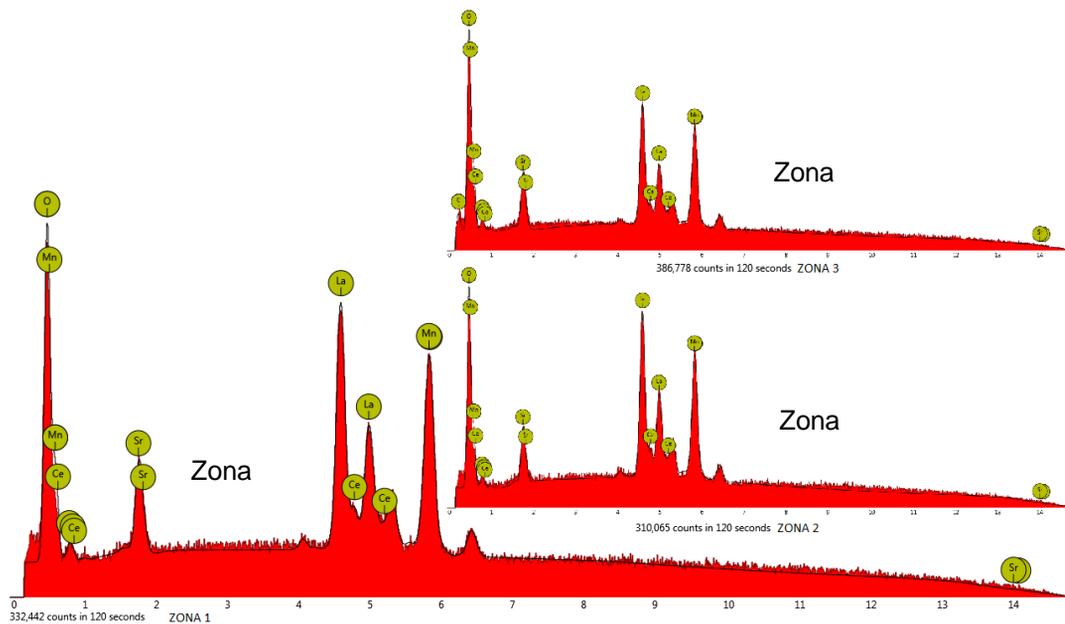


Figura 23. Espectros EDX del material cerámico LCeSMO 0,23, zonas 1, 2 y 3.

Fuente: esta investigación.

En la Fig. 23, el conjunto de espectros obtenidos para la especie cerámica LCeSMO 0,23, muestra la ausencia de contaminantes distintos al carbono, notándose solo la presencia de los elementos que componen al material. En relación a los espectros observados para la especie LCeSMO 0,33, no fue posible distinguir la disminución de estroncio por apreciación de la intensidad de la señal en el espectro; sin embargo, esto si resultó evidente en la cuantificación (Tabla 11). Además, no se observaron variaciones considerables entre los espectros de cada zona analizada, lo que demuestra una elevada homogeneidad composicional en el volumen de la estructura.

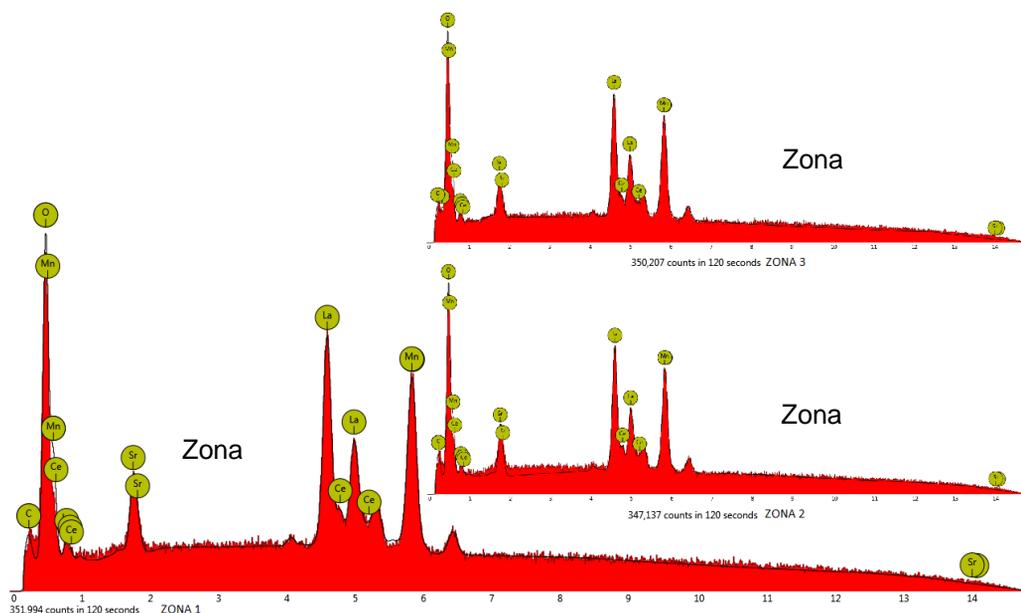


Figura 24. Espectros EDX del material cerámico LCeSMO 0,18, zonas 1, 2 y 3.

Fuente: esta investigación

Los espectros de la Fig. 24 muestran los espectros EDX de la muestra LCeSMO 0,18, los cuales reflejaron el mismo comportamiento observado para las especies con mayor contenido de estroncio. Las líneas observadas, fueron susceptibles de identificar las emisiones características del lantano, estroncio, cerio, manganeso y oxígeno que constituyen la composición deseada, siendo una vez más el carbono el único contaminante (debido al proceso de medición). La interpretación cualitativa de los espectros, permitió distinguir una ligera disminución en la intensidad de las líneas de absorción correspondientes al estroncio, lo que concuerda con la estequiometría nominal asignada mediante cuantificación para este material (Tabla 11).

Los resultados obtenidos con la técnica EDX permiten, por tanto, calificar al proceso sol-gel aplicado como un método apropiado para la obtención de este tipo de materiales con

un alto grado de pureza, además de un control estequiométrico elevado, que se hizo evidente en la invariabilidad de intensidades entre los picos observados en los distintos espectros por zona. En la Tabla 11, se resumen los resultados de cuantificación obtenidos por escaneo EDX para los distintos materiales tipo LCeSMO 0,33, LCeSMO 0,23 y LCeSMO 0,18.

Tabla 11. Correlación entre la estequiometría nominal y la distribución estequiométrica obtenida por EDX para las especies con concentración nominal de estroncio Sr_{0,33}, Sr_{0,23} y Sr_{0,17}.

Elemento	% molar EDX			Fórmula promedio (mol)*	Desviación estándar	Fórmula teórica (mol)	Error porcentual E %
	Zona 1	Zona 2	Zona 3				
La	11	11,3	9,25	0,594	0,015	0,57	4,23
Ce	1,9	1,9	1,52	0,100	2E-06	0,1	0,00
Sr	6,2	6,3	6,17	0,355	0,045	0,33	7,46
Mn	14,3	14,7	12,4	0,781	0,032	1	21,9
O	66,6	65,8	70,7	3,87	0,674	3	29,1
Fórmula LCeSMO 0,33				La_{0,594}Ce_{0,100}Sr_{0,355}Mn_{0,781}O_{3,87}			
La	12,1	13,3	10,37	0,586	0,015	0,57	2,77
Ce	2,1	2,3	1,72	0,100	6E-08	0,1	0,00
Sr	4,7	4,7	4,87	0,237	0,041	0,23	3,09
Mn	16,3	16,7	14,24	0,777	0,051	1	22,3
O	64,9	63,1	68,8	3,28	0,649	3	9,27
Fórmula LCeSMO 0,23				La_{0,586}Ce_{0,100}Sr_{0,237}Mn_{0,777}O_{3,28}			
La	11,26	11,03	10,93	0,569	0,048	0,57	0,23
Ce	1,93	2,14	1,8	0,100	1E-06	0,1	0,00
Sr	3,35	3,67	2,97	0,170	0,004	0,18	5,54
Mn	15,5	15,32	15,18	0,787	0,065	1	21,2
O	67,95	67,8	69,1	3,51	0,335	3	16,9
Fórmula LCeSMO 0,18				La_{0,569}Ce_{0,100}Sr_{0,170}Mn_{0,787}O_{3,51}			

* Corresponde a la fórmula empírica o relación molar mínima. (X%/100%).(1/mínimo moles).(1/10)

Fuente: esta investigación.

La desviación estándar de los datos correspondientes a los tres barridos EDX para cada material fue siempre inferior a la unidad, lo que refleja una baja dispersión de la composición superficial e implica a su vez, que el método Pechini usado permite la obtención de materiales con distribución composicional homogénea. La concordancia entre la estequiometría pretendida y la estequiometría resultante se expresa en términos de error relativo porcentual, encontrándose que la distribución estequiométrica promedio de la superficie de cada especie, se aproxima en gran medida a la fórmula nominal planteada. Esto se vió reflejado en valores de error relativo inferiores a 8 % para la mayoría de los cationes, excepto para manganeso, en cuyo caso superó el 20 %. Dicha

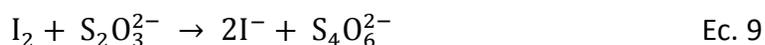
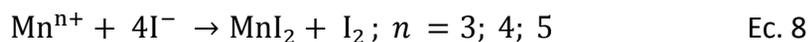
discrepancia se atribuye a que el manganeso proviene de un precursor altamente higroscópico ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) lo que dificultó su pesaje más exacto, además de ser el reactivo con el menor grado de pureza (98,5%) entre los empleados (ver Tabla 1).

Debido a que la técnica EDX no es confiable para análisis elemental de especies cuyo número atómico sea inferior a 10^{75} , los distintos valores obtenidos para oxígeno se consideran en este caso, como aproximaciones que reflejan el contenido total del mismo en cada muestra. Por ello, el contenido de oxígeno encontrado siempre fue mayor al esperado debido a la existencia defectos estructurales a nivel de superficie que se atribuyen a éste tipo de estructuras, así como el oxígeno atmosférico que pudo haber sido absorbido y adsorbido en los poros de cada material y su superficie, lo que tuvo como consecuencia que la desviación porcentual fuera de casi 30 % para LCeSMO 0,33, mayor al 15 % para LCeSMO 0,18 y superior al 9 % para LCeSMO 0,23. No se encontró una relación de proporción, que describa una dependencia directa o inversa entre la cantidad de oxígeno total por especie cerámica y la cantidad de estroncio que la compone; sin embargo, la especie LCeSMO 0,33 demostró un mayor exceso de oxígeno por zona.

5.2.4 Yodometría y determinación del oxígeno no estequiométrico en los materiales sintetizados

El análisis por titulación yodométrica fue aplicado a las muestras de material cerámico tipo $\text{Sr}_{0,33}$, $\text{Sr}_{0,23}$ y $\text{Sr}_{0,18}$, según la metodología propuesta Erwin Vallejos¹⁰¹, en que se tuvieron en cuenta modificaciones mínimas al proceso tales como la conservación de un flujo continuo de nitrógeno, que implicó la eliminación del sellado del sistema (globo) ya que éste genera presión interna que impide la titulación.

Las Ecs. 8 y 9, resumen el proceso de valoración yodométrica llevado a cabo, que en el presente estudio se empleó para el análisis preciso del contenido de oxígeno.



¹⁰¹ VALLEJOS, Erwin. Op. cit., p. 54.

En procura de conseguir resultados que solo contemplen intersticios generados en la estructura del material de estudio (LCeSMO), se trabajó con los productos de síntesis obtenidos a 1200 °C, temperatura a la que se obtuvo menor cantidad de fase secundaria segregada del tipo CeO₂, logrando así que las especies con capacidad de reducción solo se encuentren en la matriz de estudio. Además, con el fin de obtener mayor proximidad a los valores reales de oxígeno no estequiométrico, el balance másico se realizó a partir de la distribución estequiométrica promedio de la superficie de cada material obtenida por EDX: La_{0,594}Ce_{0,100}Sr_{0,355}Mn_{0,781}O_{3,87}, La_{0,586}Ce_{0,100}Sr_{0,237}Mn_{0,777}O_{3,28}, y La_{0,569}Ce_{0,100}Sr_{0,170}Mn_{0,787}O_{3,51}, correspondientes a la composición real lograda tras la síntesis de los materiales.

Teniendo en cuenta que la cantidad de oxígeno no estequiométrico (σ), se describe como un valor influenciado por el principio de electroneutralidad (equilibrio de cargas Positivo = Negativo)¹⁰², en el balance de carga se fijaron estados de oxidación invariables para el oxígeno (O²⁻), lantano (La³⁺), estroncio (Sr²⁺) y cerio (Ce³⁺) mientras que los cationes manganeso (Mn³⁺/Mn⁴⁺/Mn⁵⁺) se asumieron como las únicas especies susceptibles de estabilizarse en diferentes estados de oxidación, por lo que constituyeron la relación neta valorada con tiosulfato de sodio.

Según lo anterior, la sumatoria de cargas positivas “P” y negativas “N” que permite establecer la cantidad de oxígeno tiene la siguiente forma (Ec. 10):

$$\text{mol O} = \left| \frac{(+3)(\text{moles La}) + (+2)(\text{moles Sr}) + (+3)(\text{moles Ce}) + (+Z)(\text{moles Mn})}{(-2)} \right| \quad \text{Ec. 10}$$

Siendo +Z, el número de electrones de transferencia redox del par Mn³⁺/ Mn⁴⁺ y el par Mn⁴⁺/Mn⁵⁺, que por relaciones analíticas se describe como:

$$\# e^- \text{Mn} = \# \text{eq} - g \text{ Mn} * \frac{\text{Masa molecular}}{\text{Masa de la muestra}} \quad \text{Ec. 11}$$

¹⁰² VALLEJOS, Erwin. Op. cit., p. 56.

En la Tabla 12, se muestran los resultados del proceso yodométrico aplicado a dos lotes de material cerámico obtenidos bajo las mismas condiciones de síntesis. Para ambos lotes, se observó una relación de proporción directa entre el oxígeno no estequiométrico calculado (σ), y la cantidad de estroncio presente en el material tipo LCeSMO que siguió el orden $Sr_{0,33} > Sr_{0,23} > Sr_{0,18}$, confirmando los resultados EDX que resaltaron a la especie LCeSMO 0,33 como el material con mayor exceso de oxígeno. Valores positivos ($+\sigma$) corresponden a exceso de oxígeno, que puede deberse a sitios intersticiales disponibles para oxígeno no contemplado en la estequiometría y/o a un estado de oxidación promedio en A menor, consecuencia de la mayor concentración de Sr cuyo estado de oxidación es menor al del La y Ce; por otra parte, valores negativos ($-\sigma$) pueden ser respuesta a un mayor incremento en el estado de oxidación promedio de los sitios A y/o B, promovido por la sustitución de La o Ce por Sr, como se puede ver en la Tabla 12.

Tabla 12. Oxígeno no estequiométrico en los materiales tipo LCeSMO 0,33, 0,23 y 0,18.

Lote 1.					
Muestra cerámica (0,016 g)	Volumen Consumido Na ₂ S ₂ O ₃ 0,0306 M (mL)			Contenido de oxígeno (O _{3$\pm$$\sigma$)}	Oxígeno no Estequiométrico (σ)
	Réplicas	Promedio	Desviación Estándar (S)		
LCeSMO 0,33	7,74; 7,88 7,64; 7,78	7,76	9,93E-05	3,76	0,76
LCeSMO 0,23	6,84; 6,92 6,92; 6,92	6,90	5,66E-05	3,29	0,29
LCeSMO 0,18	5,98; 5,86 5,94; 5,98	5,94	4,00E-05	2,86	-0,14
Lote 2.					
LCeSMO 0,33	8,02; 8,98 8,12; 8,12	8,31	4,49E-04	3,68	0,68
LCeSMO 0,23	7,20; 7,18 7,18; 7,20	7,19	1,15E-05	3,17	0,17
LCeSMO 0,18	6,16; 6,12 6,12; 6,12	6,13	2,00E-05	2,75	-0,25

*Lote 2. Na₂S₂O₃ 0,0277 M

Fuente: esta investigación.

Al tener en cuenta el planteamiento de generación de vacancias desarrollado en el análisis estructural, se estableció que para un alto grado de sustitución de Sr, el exceso de éste elemento implicó un aumento en la concentración de vacancias catiónicas y aniónicas en el sistema. Si bien, estas últimas revelaron que el incremento en la cantidad de estroncio daría lugar a materiales deficientes de oxígeno (O_{3- δ}) siguiendo el orden LCeSMO 0,33 > 0,23 > 0,18, los resultados de yodometría mostraron que los dos materiales con mayor contenido de Sr tenían también un exceso de oxígeno no

contemplado en la estequiometría ($O_{3+\sigma}$) que varió en los rangos (0,68 – 0,76) y (0,17 – 0,29) para LCeSMO 0,33 y 0,23, respectivamente. Esto demuestra una clara dependencia entre la concentración de vacancias de oxígeno generadas en la red cristalina y la cantidad de oxígeno no estequiométrico, en la que la totalidad de este elemento estuvo definida como: $O_{3-\delta\pm\sigma}$ y no solo como $O_{3\pm\sigma}$.

La relación observada se justifica con base a la abundancia de los defectos cristalinos encontrados, ya que un mayor número de defectos puntuales como lo son las vacancias aniónicas y catiónicas en el material llevarían a un mayor grado de deformación estructural y de defectos en superficie. Se supone entonces, que la cantidad de oxígeno no estequiométrico está ligado a los sitios intersticiales generados en la red cristalina producto de la variación composicional descrita. Por tanto, la relación de proporción observada entre la concentración (real) de estroncio y la cantidad de oxígeno no estequiométrico (σ), es consecuencia de la variación estructural que, durante el cálculo de los factores de tolerancia de Goldschmidt demostró ser mayor cuanto mayor fue la cantidad de estroncio en el material (Tabla 10). De esta manera, el sistema general, de acuerdo con los eventos de variación de carga y compensación de la misma (descrita en función del incremento en la fracción de Sr en el sistema) se puede describir como: $(A^{+\downarrow}B^{+\downarrow})B^{+\uparrow}O_{3-\delta\pm\sigma}$

5.3 Evaluación del comportamiento catalítico en la oxidación de GLP comercial

5.3.1 Caracterización del GLP

La caracterización previa de la matriz de estudio GLP por cromatografía de gases se llevó a cabo mediante la aplicación del método del estándar externo, cuyo rango de volúmenes se vió limitado a la capacidad del instrumento de medida (jeringa para gases). Debido a la variabilidad térmica durante el muestreo, la corrección de la presión de vapor necesaria para la cuantificación se desarrolló mediante la ecuación de Antuan (Ec. 12)¹⁰³. En la Tabla 13, se presentan los datos obtenidos con su respectivo análisis estadístico:

$$\log_{10}P_{\text{vap}} = A - \left[\frac{B}{T^{\circ}C + C} \right] \text{bar} \quad \text{Ec. 12}$$

P, presión; T, temperatura; A, B, C, parámetros empíricos especificados para cada sustancia.

¹⁰³ POLING, Bruce; PRAUSNITZ, John and O'CONNELL, John. The properties of gases and liquids. 5th edition, McGraw Hill. New York, 2001.

Tabla 13. Registro de datos en los ensayos de calibración con isobutano.

Vol. (μL)	T ($^{\circ}\text{C}$)	P _{vap} (atm)	Cantidad (mol)	T _R (min)	Área** (cuentas)	PROM mol	C.V mol*** (%)	PROM (ng)	PROM A	C.V A**** (%)
0,5	25,1	3,456	$7,06 \cdot 10^{-8}$	9,933	6.337	$7,15 \cdot 10^{-8}$	1,4	$4,16 \cdot 10^{+3}$	7.108	14,5
	25,5	3,496	$7,13 \cdot 10^{-8}$	9,779	8.282					
	26,2	3,568	$7,26 \cdot 10^{-8}$	9,926	6.704					
1	22,1	3,164	$1,31 \cdot 10^{-7}$	9,561	125.944	$1,36 \cdot 10^{-7}$	6,6	$7,90 \cdot 10^{+3}$	130.137	13,8
	22,1	3,164	$1,31 \cdot 10^{-7}$	9,881	114.661					
	26,4	3,588	$1,46 \cdot 10^{-7}$	9,928	149.806					
2	23,5	3,298	$2,71 \cdot 10^{-7}$	10,058	487.555	$2,82 \cdot 10^{-7}$	4,0	$1,64 \cdot 10^{+4}$	429.029	11,9
	24,9	3,436	$2,81 \cdot 10^{-7}$	9,934	393.046					
	26,6	3,609	$2,94 \cdot 10^{-7}$	9,834	406.486					
4	25,4	3,486	$5,93 \cdot 10^{-7}$	9,593	990.062	$5,80 \cdot 10^{-7}$	1,8	$3,37 \cdot 10^{+4}$	984.161	2,7
	25,7	3,517	$5,74 \cdot 10^{-7}$	9,669	1.007.138					
	25,8	3,527	$5,75 \cdot 10^{-7}$	9,794	955.283					
6	27,4	3,693	$8,94 \cdot 10^{-7}$	9,751	1.633.287	$8,78 \cdot 10^{-7}$	3,6	$5,10 \cdot 10^{+4}$	1.608.443	1,8
	27,2	3,672	$8,98 \cdot 10^{-7}$	9,641	1.575.823					
	24,9	3,436	$8,43 \cdot 10^{-7}$	9,666	1.616.218					

* Isobutano de encendedor desechable, empleado como estándar secundario No CAS: 75-28-5, 95-100%

** Área de pico, respuesta detector FID.

*** Coeficiente de variación molar.

**** Coeficiente de variación de área.

Fuente: esta investigación.

De acuerdo con los datos registrados en la Tabla 13, la comparación de los coeficientes de variación obtenidos para cada conjunto de datos de la variable respuesta C.V.A (área-cuentas), fue evidencia de una relación de proporción inversa entre el volumen de muestra y la precisión relativa a cada evento de muestreo, es decir, cuanto mayor fue el volumen inyectado, la media correspondiente a cada conjunto de datos para un volumen específico de isobutano se obtuvo con dispersión mínima y por tanto existió una alta proximidad entre las señales de respuesta, lo que a su vez implicó mayor precisión y alta reproducibilidad.

A partir de este hallazgo que confirmó la dificultad en la medida de volúmenes bajos relativa a un error inherente a la manipulación instrumental, se fijó como base de muestreo de GLP en el sistema catalítico un volumen de inyección mínimo de 5,0 μL . Por otra parte, el coeficiente de variación obtenido específicamente para el volumen de medida expresado en masa (C.V.mol), demostró que la precisión de la metodología de muestreo aplicada estuvo sujeta, además, al factor externo temperatura, puesto que cuanto mayor fue su variación, mayor fue también la dispersión en la cantidad de isobutano medido (C.V altos), lo que hizo de la temperatura un factor clave, que se debió mantener constante para la medida GLP en cada ensayo catalítico, a cualquier intervalo

de temperatura (24, 100, 250 y 400 °C), para ello, en procura de garantizar el equilibrio térmico de la muestra (corriente de salida del reactor catalítico), se incluyó en el método un periodo de reposo (de la muestra) de 20 min previo a la inyección al cromatógrafo de gases.

La calidad estadística de las estimaciones de respuesta a partir de los coeficientes de variación comprendidos en el rango 1,8 a 14,5 %, demostró la existencia de una precisión aceptable en el método de muestreo aplicado, siendo mayor cuanto mayor fue el volumen de medida, e indicando por tanto alta confiabilidad en los resultados que se desprenden del uso de las relaciones empleadas para la construcción de la curva. Los datos obtenidos reflejaron además la relación de proporción directa existente entre la cantidad de sustancia inyectada y la señal (área-cuentas) generada por el detector (FID) en el cromatógrafo de gases. Al tener en cuenta que la respuesta del FID a los hidrocarburos se basa en la detección de los iones que contienen carbono creados en el proceso de combustión por llama¹⁰⁴, se interpretó y expresó cada resultado como un aporte másico, cuya relación de proporción respecto a la cantidad de sustancia inyectada se definió de acuerdo a la ecuación 13, derivada de la figura 25.

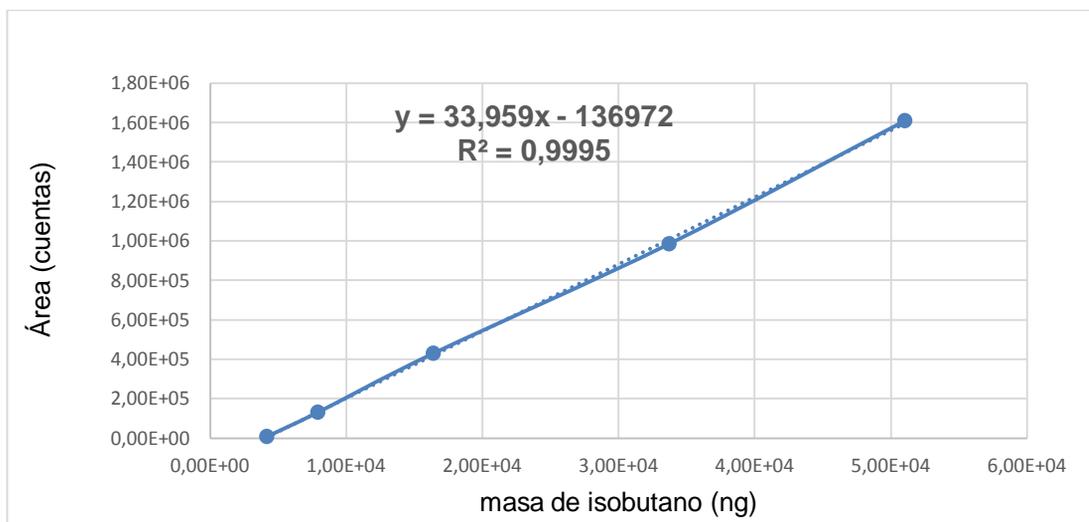


Figura 25. Curva de calibración para cuantificación de isobutano por GC/FID.

Fuente: esta investigación.

$$\text{Área}_{FID}(\text{cuentas}) = 33,959 m_{iBt}(\text{ng}) - 136.972 \quad \text{Ec. 13}$$

¹⁰⁴ BIRD, Colin. Química Ambiental. 2da edición. Editorial Reverté, S. A. Barcelona, 2004.

La regresión lineal del conjunto de datos variable vs respuesta (Área vs ng), presentó un coeficiente de correlación de 0,9995, lo que corroboró la estrecha correspondencia entre las dos variables contrastados. Ésta relación matemática se empleó para el cálculo de la concentración de isobutano en la matriz de estudio (GLP) y a partir de ello, se utilizó como base de cálculo para la cuantificación de los gases restantes en la mezcla GLP con la relación porcentual de áreas, ya que el área de los picos es proporcional a la cantidad de los componentes que representan¹⁰⁵.

$$\text{Respuesta(área)} = \frac{1}{F(\text{factor de respuesta})} \cdot m(\text{masa}). \quad \text{Ec. 14}$$

Al considerar una estrecha similitud entre los compuestos del GLP (todos ellos hidrocarburos menores), se supuso que el detector respondería de igual manera al estándar de isobutano que a los demás analitos, conservando una estrecha relación lineal entre la respuesta (en cuentas) y la cantidad del hidrocarburo inyectado. Ésta suposición está de acuerdo con el planteamiento de Tong y Karasek¹⁰⁶, quienes establecieron que para un conjunto de patrones de alcanos se obtendrán factores de respuesta (F) idénticos para la mayoría de los casos, siempre que éstos se expresen en términos de respuesta másica (área/ng) y por tanto la cuantificación multicomponente en una muestra orgánica compleja, se puede llevar a cabo mediante la reducción en la demanda del número de compuestos estándar.

Por tanto, se asumió la tendencia a la unidad como producto de la relación entre factores de los distintos compuestos, haciendo posible la cuantificación relativa de los gases mayoritarios en el analito¹⁰⁷, según la expresión:

$$\frac{A_{\text{isobutano}}}{A_x} = F \left(\frac{m_{i-Bt}}{m_x} \right). \quad \text{Ec. 15}$$

Un cromatograma típico de la matriz de estudio, como el mostrado en la Fig. 26, indicó la presencia de 9 gases mayoritarios¹⁰⁸, cuyos datos cromatográficos obtenidos para la cuantificación de los mismos, se presentan en la Tabla 14.

¹⁰⁵ BENNINGTON, James. Diccionario enciclopédico del laboratorio clínico 1ª edición. Médica panamericana S.A. España, 2000.

¹⁰⁶ TONG, H and KARASEK, F. Flame Ionization Detector Response Factors for Compound Classes in Quantitative Analysis of Complex Organic Mixtures. En: Analytical Chemistry, 1984. Vol. 56, p. 2124-2128

¹⁰⁷ HARRIS, Daniel. Análisis químico cuantitativo. 2da edición. Reverté S.A. España, 2001. p. 105

Tabla 14. Composición porcentual del GLP comercial obtenida por GC/FID.

Compuesto	T _R (min)	T̄ _R (min)	C.V. (%)	Área (cuentas)	Ā (cuentas)	Ā (%)	C.V. (%)	C** (ppm)
Etano	2,458	2,455	0,262	64.685	64.710	6,2	0,143	827,1
	2,460			64.633				
	2,448			64.813				
Propeno	5,521	5,512	0,196	131.598	136.285	13,1	3,04	1742
	5,515			137.801				
	5,500			139.455				
Propano	5,910	5,9	0,187	379.284	391.383	37,5	2,73	5002
	5,901			395.440				
	5,888			399.425				
Isobutano	9,811	9,801	0,115	113.869	117.057	11,2	6,99	1496
	9,804			117.913				
	9,789			119.390				
1,3-Butadieno	10,151	10,139	0,124	55.919	60.164	5,8	6,24	768,9
	10,141			61.513				
	10,126			63.061				
1-Buteno	10,243	10,232	0,118	39.331	41.150	3,9	4,05	525,9
	10,233			41.514				
	10,232			42.604				
Isobuteno	10,391	10,383	0,089	4.481	5.046	0,5	10,19	64,49
	10,386			5.171				
	10,373			54.86				
Butano	10,771	10,762	0,112	189.041	204.016	19,1	6,61	2607
	10,766			207.771				
	10,748			215.236				
2-Transbuteno	10,979	10,971	0,095	28.719	28.408	2,7	9,79	363,1
	10,974			31.019				
	10,959			25.485				

*Volumen de inyección 5,0 µL de GLP. ** Concentración del gas en 5,0 µL de GLP.

Fuente: esta investigación.

¹⁰⁸ Hydrocarbon Gases GC Applications/Petroleum and Petrochemicals. Rt-Q-BOND. Chromatography products RESTEK. Edition 2016. p. 689.

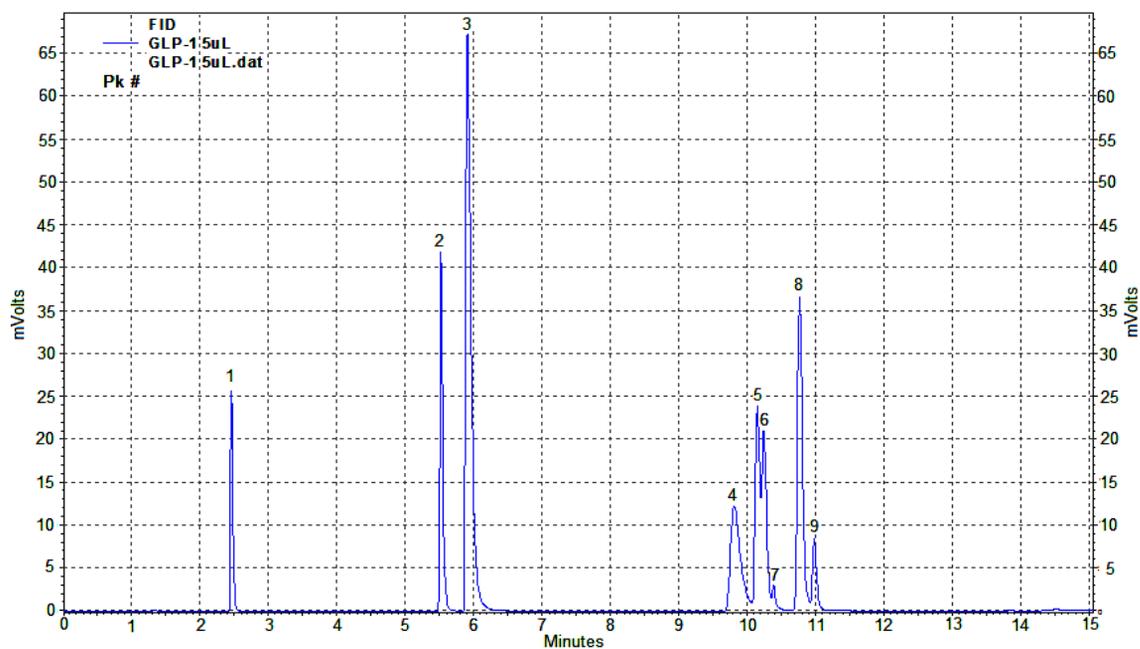


Figura 26. Cromatograma obtenido para la mezcla GLP comercial. De izquierda a derecha, se observan los picos característicos de la mezcla de hidrocarburos de bajo peso molecular: (1) etano, (2) propeno, (3) propano, (4) isobutano, (5) 1,3-butadieno, (6) 1-buteno, (7) isobuteno, (8) butano y (9) 2-transbuteno. Asignados según el orden de elución reportado en el catálogo RESTEK, para análisis de hidrocarburos en columna Rt-Q-BOND en GC/FID.

Fuente: esta investigación.

5.3.2 Acondicionamiento del sistema catalítico.

De acuerdo con los resultados de identificación y cuantificación, en la matriz se encontraron 9 especies de hidrocarburos (alcanos y alquenos) todas ellas con capacidad de reducción de oxígeno. A partir de las ecuaciones individuales de oxidación de cada gas, se determinó el flujo mínimo de oxígeno necesario para satisfacer la demanda de gas oxidante de tal manera que no se limite el proceso catalítico (oxígeno en exceso). Se especificaron además las temperaturas de auto ignición de los componentes, con lo que se fijó un máximo de 400 °C en el proceso con el fin de evitar la formación de llama en el sistema.

Los cálculos de caudales se llevaron a cabo tomando como base el límite instrumental del flujómetro o dosificador acoplado, cuyo caudal mínimo fue de 0,015625 L/min, de tal manera que a partir de la relación porcentual obtenida por cromatografía, se pudo establecer el flujo volumétrico individual de cada gas, para su posterior conversión a un flujo molar (mol/min) considerando un sistema catalítico operado a presión atmosférica y

alimentado a temperatura ambiente. Finalmente por estequiometría se definió el caudal de oxígeno nominal requerido para la oxidación total de los gases en el GLP, por conversión a flujos molares haciendo uso de la ecuación 16. Los resultados se muestran en la Tabla 15.

$$\text{propano (37,5 \%): } 0,375 \times 0,015625 \frac{\text{L}}{\text{min}} = 5,86 \times 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

$$N \left(\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) = \frac{P(\text{atm}) \cdot Q \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right)}{R \left(\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) \cdot T(\text{K})} \quad \text{Ec. 16}$$

$$N \left(\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) = 2,40 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{min}} \quad \text{Que requerirán } 1,20 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}} \text{ O}_2$$

Tabla 15. Temperaturas de auto ignición y reacciones de oxidación, de los gases que componen la matriz de estudio.

Hidrocarburo (HC)	T (°C)	Reacción de oxidación	HC (mol/min)	Relación (mol/mol)	O ₂ (mol/min)
Etano	472	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$3,97 \cdot 10^{-5}$	1/3	$1,19 \cdot 10^{-4}$
Propeno	500	$2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$8,36 \cdot 10^{-5}$	2/9	$2,09 \cdot 10^{-4}$
Propano	540	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	1/5	$1,20 \cdot 10^{-3}$
Isobutano	460	$2\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	$7,15 \cdot 10^{-5}$	2/13	$4,65 \cdot 10^{-4}$
1,3-Butadieno	415	$\text{C}_5\text{H}_8 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 5\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$3,70 \cdot 10^{-5}$	1/7	$2,59 \cdot 10^{-4}$
1-Buteno	440	$\text{C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$	1/6	$1,49 \cdot 10^{-4}$
Isobuteno	460	$\text{C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$	1/6	$1,92 \cdot 10^{-5}$
Butano	405	$2\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	2/13	$7,93 \cdot 10^{-4}$
2-Transbuteno	324	$\text{C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	1/6	$1,03 \cdot 10^{-4}$
Total oxígeno (mol/min)					$3,32 \cdot 10^{-3}$
Total oxígeno (L/min)					$8,12 \cdot 10^{-2}$

*2-transbuteno: Inflamabilidad 1,7-9,7 % en aire

Fuente: esta investigación.

Por tanto 0,015625 L/min de GLP requieren 0,0812 L/min de oxígeno para la oxidación estequiométrica de los gases que lo componen, de tal manera que el caudal de aire necesario para tal suministro de oxígeno al proceso según la composición porcentual es:

$$Q_{\text{aire}} = \frac{0,0812 \text{ L/min}}{0,21} = 0,37 \text{ L/min (21,0 \% v/v O}_2\text{)}$$

Mientras que el aporte de nitrógeno (78,0 % v/v N₂) al sistema se expresó como:

$$N_2 \text{ en caudal de aire: } F_{N_2} = 0,37 \frac{L}{\text{min}} \times 0,78 = 0,29 \text{ L/min}$$

Al tener en cuenta que la relación de flujo recomendada por Ahmed *et al.*¹⁰⁹ combustible/comburente/diluyente es 6/6/88 para un caudal total de 100 cm³/min, y al considerar el nitrógeno aportado por el caudal de aire, se estableció que el flujo volumétrico de nitrógeno (diluyente) necesario para mantener la relación de suministro de gases en el proceso fue de 0,90 L/min. De esta manera, la relación final establecida para el sistema de catalítico fue: ~0,015625/~0,0812/~0,90 L/min para GLP/aire/nitrógeno, respectivamente, que en el proceso se manejó con un exceso porcentual de 0,00/53,9/11,0 %.

5.3.3 Comportamiento catalítico de los materiales en la oxidación de GLP

Los tres materiales tipo perovskita resultaron ser activos para la oxidación sin llama de GLP en el intervalo de temperaturas estudiado (24-400 °C); esto se planteó de manera previa a la determinación cuantitativa de la conversión porcentual del GLP a partir de la reducción en el área total bajo los picos en los cromatogramas GC obtenidos, tomando como referencia blancos (sistemas sin catalizador). Con lo anterior se logró demostrar que solo hubo reducción significativa en la concentración de COVs presentes en el GLP para las cuatro muestras tomadas en presencia de las perovskitas sintetizadas, descartando efectos de simple adsorción tras la comparación con el citado blanco.

La Fig. 27 muestra la variación en la concentración de GLP en la corriente de salida (proporcional al área total bajo los picos cromatográficos detectados por GC-FID) en función de la temperatura de reacción para los materiales nanoestructurados preparados así como para los blancos de proceso (B) y matriz (Bm). En éste último hubo una tendencia de conservación del área total en todo el rango de temperaturas evaluado, en comparación con los lechos con contenido de perovskita, los cuales mostraron una notable disminución en el número de cuentas con el incremento en la temperatura.

¹⁰⁹ AHMED, Shakeel *et al.* Op. cit., p. 486.

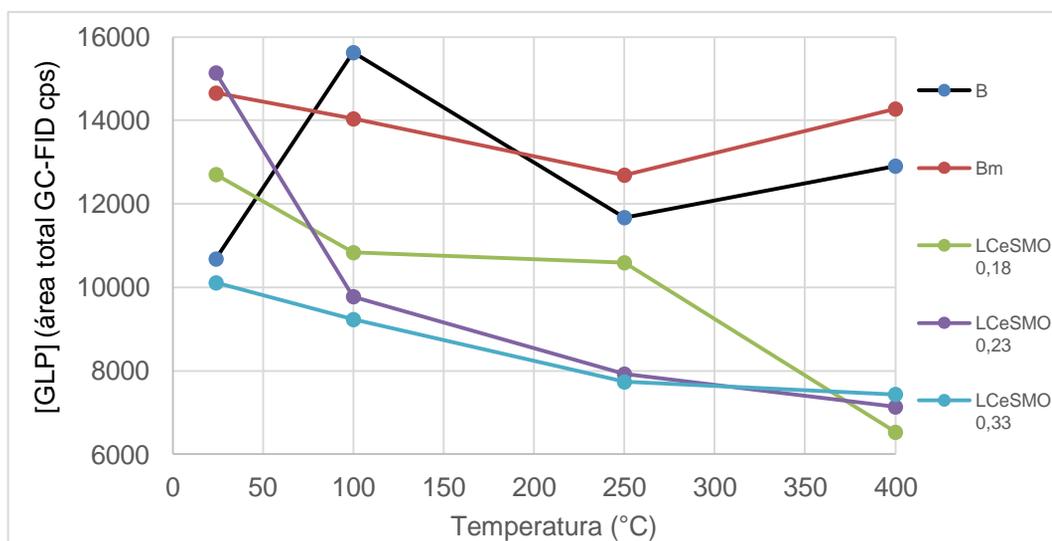


Figura 27. Concentración total de GLP en la corriente de salida en función de la temperatura de reacción para las perovskitas sintetizadas, el blanco de proceso (B) y el blanco de matriz (Bm).

Fuente: esta investigación.

Según la tendencia de conservación de área observada para el blanco de proceso (B), constituido únicamente por el reactor sin carga de catalizador, se encontró que en el sistema de oxidación sin llama estudiado la reducción de la cantidad de GLP no fue consecuencia neta del incremento en la temperatura u otro factor externo diferente a la presencia del lecho catalíticamente activo para promover la oxidación de los gases presentes en la mezcla gaseosa; por lo tanto la temperatura, como era de esperarse, afectó de manera directa la actividad del catalizador sin promover por sí sola la desaparición del GLP. Por otra parte, el blanco matriz Bm (solo en presencia del promotor α -alúmina en el lecho catalítico), reveló que la oxidación de GLP lograda sobre los lechos LCeSMO/ α -alúmina claramente se relacionó con la presencia de las perovskitas y no del soporte α -alúmina, cuyo efecto directo sobre la reducción del GLP no fue significativo.

El comportamiento catalítico en la oxidación de GLP se valoró a partir de la conversión porcentual global (de todos los analitos del GLP detectados por GC, excepto isobuteno, en cuyo caso la baja concentración en la mezcla de gases (% A < 1 %, trazas) además de la baja resolución del pico cromatográfico, implicó la omisión del área cromatográfica del mismo durante el proceso de integración), ligada a la relación de áreas totales obtenidas en cada punto de muestreo para el blanco de matriz (Bm) y el conjunto de ensayos catalíticos (Anexo B), haciendo uso de la Ec. 3, descrita en la sección de métodos. Los resultados de la evaluación del comportamiento catalítico en la oxidación del GLP, son presentados en la Tabla. 16 y para efecto de una mejor interpretación, se representan gráficamente en la Fig. 28.

Tabla 16. Porcentajes de conversión de GLP en función de la temperatura de reacción para las perovskitas preparadas en función de la fracción nominal de Sr.

T (°C)	24			100			250			400		
LCeSMO	0,18	0,23	0,33	0,18	0,23	0,33	0,18	0,23	0,33	0,18	0,23	0,33
Conversión de GLP (%)	13	0	31	23	30	34	17	38	39	54	50	48

Fuente: esta investigación.

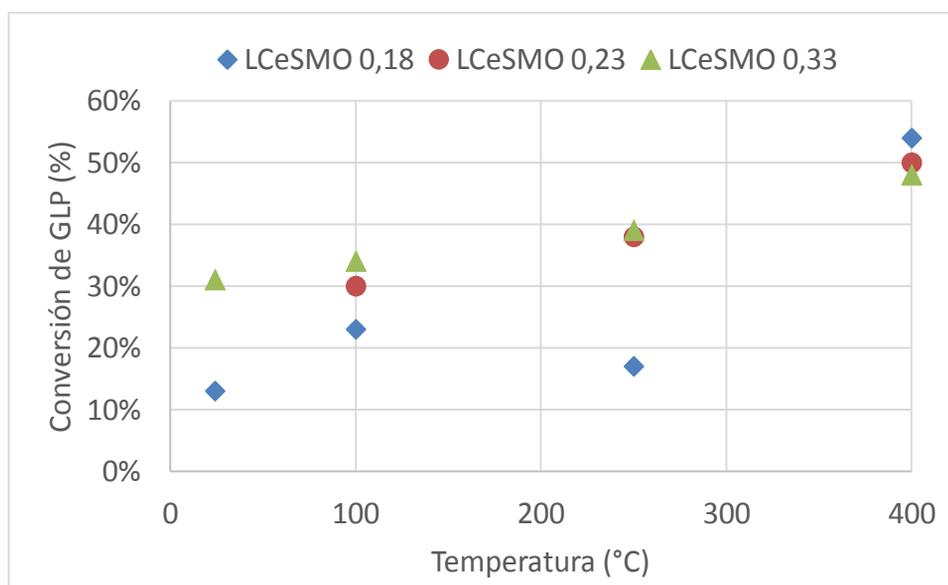


Figura 28. Conversión porcentual de GLP en función de la temperatura de reacción para las perovskitas con diferentes cantidades de Sr.

Fuente: esta investigación.

La comparación de los porcentajes de conversión de GLP sobre cada manganita, pone de manifiesto que se obtuvo una secuencia catalítica en la que se distinguieron tres etapas asociadas a diferentes temperaturas. Inicialmente, a temperatura ambiente (24 °C) la especie con mayor contenido de estroncio LCeSMO 0,33 presentó un mayor porcentaje de conversión de la mezcla gaseosa en comparación con los otros dos materiales (LCeSMO 0,23 y 0,18). Como se indica en la Tabla 16, se encontró que el porcentaje de oxidación de GLP para LCeSMO 0,33 a esta temperatura fue del 31 %, mientras que para LCeSMO 0,18 y 0,23, fue de 13 y 0 % respectivamente. A temperaturas mayores (100 y 250 °C) los porcentajes de conversión observados mostraron un incremento significativo, producto de la activación térmica, siendo más evidente en el caso del material LCeSMO 0,23. La conversión porcentual de la mezcla de gases por acción de las especies LCeSMO 0,23 y 0,33, demostró ser semejante en las dos temperaturas (100 y

250 °C), siendo la actividad catalítica de la especie con mayor contenido de estroncio ligeramente superior. En el mismo rango para la manganita LCeSMO 0,18, se observó una baja capacidad de oxidación, dado que las conversiones máximas observadas estuvieron por debajo de las alcanzadas con las otras dos especies.

El comportamiento catalítico global de los tres materiales en el rango de 24 a 250 °C, según la conversión porcentual de GLP siguió el orden de composición LCeSMO: 0,33 > 0,23 > 0,18, lo que evidenció una estrecha relación con la cantidad de oxígeno no estequiométrico encontrado por yodometría, cuyo intervalo para cada material cerámico fue de (0,68 - 0,76) > (0,17 - 0,29) > (-0,25 - -0,14) respectivamente. Ésto destacó la importancia de la no-estequiometría para explicar el proceso de oxidación en los sistemas perovskita y confirma lo propuesto por Silva y Soares¹¹⁰, quienes afirmaron que el oxígeno no-estequiométrico es un factor determinante para interpretar la actividad catalítica de los metales de transición en una serie de perovskitas.

El mayor porcentaje de conversión para todos los materiales se encontró a 400 °C (Tabla 16), temperatura a la cual la diferencia porcentual observada para cada catalizador, si bien no fue significativa, si mostró una tendencia inversa respecto a lo observado a baja temperatura, donde el fenómeno fue gobernado principalmente por la no-estequiometría, de conformidad con el notable incremento de la actividad catalítica observado para el sólido LCeSMO 0,18 que fue de 54 %, lo que estuvo muy por encima del máximo de conversión observado para el mismo catalizador a temperaturas inferiores (24-250 °C). Estudios con sistemas catalíticos similares, lograron mayores eficiencias de conversión de COVs respecto a las encontradas con los materiales evaluados: por ejemplo, la perovskita $\text{La}_{0,87}\text{Sr}_{0,13}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ exhibió un porcentaje de conversión de propano superior al 70 % a temperaturas cercanas a los 300 °C¹¹¹; cobaltitas tipo LaCoO_3 un 50 % de conversión de tolueno a 240 °C y la manganita $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ que se ha reportado como un catalizador incluso más activo que los óxidos de manganeso Mn_2O_3 , alcanzó total conversión de *n*-hexano a temperaturas inferiores a los 365 °C¹¹². Cabe recalcar que, si bien los materiales mencionados presentaron porcentajes de conversión de COVs superiores a temperaturas por encima de los 240 °C, para ninguna de estas se reportó una conversión superior al 10 % en el intervalo de 0 a 100 °C, característica que si se observó en la perovskita LCeSMO 0,33 que oxidó un 31 % de GLP incluso a temperatura ambiente.

¹¹⁰ SILVA, P and SOARES, A. Lanthanum based high surface area perovskite-type oxide and application in CO and propane combustion. *En: Eclética Química*. 2009. Vol. 34, p. 31-38

¹¹¹ ALIFANTI Mihai, *et al.* Op. cit., p. 172.

¹¹² STEGE, Walter; CADÚS Luis and BARBERO, Bibiana. Op. cit., p. 56.

Teniendo en cuenta la totalidad de la muestra en cada punto como la suma del GLP sin oxidar y los sub-productos detectables de la oxidación catalítica, factores como: (i) La ausencia de nuevas señales, consecuencia de la formación de productos intermedios como alquenos o alquinos; (ii) el exceso de O₂ suministrado, que descartó la formación de monóxido de carbono como resultado de una oxidación incompleta, y (iii) la conservación de la relación porcentual de áreas en la mezcla GLP (Anexo B), permitieron inferir que los materiales tipo LCeSMO dentro del rango composiciones evaluado son sistemas cuya actividad no depende notoriamente de la naturaleza del sustrato hidrocarbonado, pues los únicos productos de oxidación que se pueden inferir (no detectados) fueron CO₂ y H₂O que, al igual que el monóxido de carbono, no se pueden cuantificar con el detector de ionización de llama (FID) (según Kaminski *et al.*¹¹³). Esto se confirmó con la elevada invariabilidad en la relación porcentual de las áreas de los picos individuales de cada analito detectado, es decir, no se evidenció ninguna preferencia respecto al ataque o reactividad con un sustrato específico en la mezcla GLP. Esto significa que el porcentaje de conversión de cada hidrocarburo se vió afectado solamente por la concentración de entrada, pero no por su abundancia relativa en la mezcla.

Con el fin de entender el comportamiento catalítico observado, se evaluó la significancia estadística de los factores temperatura y cantidad de estroncio de manera independiente, de tal manera que se revelara el efecto simultáneo de ambos factores sobre el porcentaje de conversión del GLP. Como se indica en la Fig. 29.

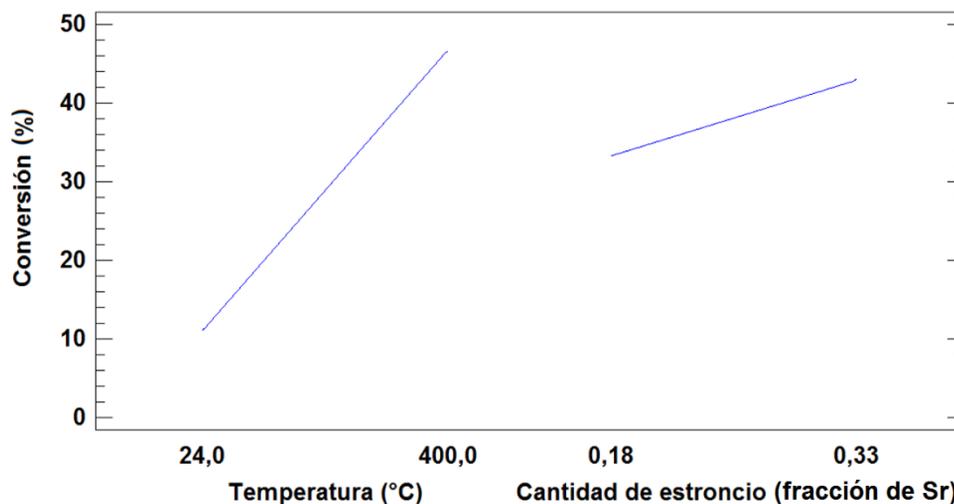


Figura 29. Factores individuales y su efecto relativo sobre el porcentaje de conversión del GLP.

Fuente: esta investigación.

¹¹³ KAMINSKI, Marian *et al.* Determination of carbon monoxide, methane and carbon dioxide in refinery hydrogen gases and air by gas chromatography. *En: Journal of Chromatography A.* 2003. Vol. 989, p. 277–283

La variación estadística de los factores y su efecto individual sobre el porcentaje de conversión corroboraron que tanto la temperatura como la cantidad de estroncio en el catalizador influyeron favorablemente sobre el porcentaje de conversión del GLP. Sin embargo, la razón de cambio fue claramente superior respecto a la temperatura de reacción; Lo cual en principio, revela que éste factor tiene un efecto estadísticamente más significativo sobre el porcentaje de conversión. No obstante, el efecto térmico favorable sobre éste tipo de reacciones es bien conocido sobre variedad de materiales activos¹¹⁴, pero aún más relevante es el efecto también favorable ejercido por la fracción de estroncio en los catalizadores sintetizados en este trabajo, dado que éste parámetro no implica mayores costos de operación del sistema catalítico, lo que si ocurre por el costo energético que demanda una mayor temperatura de reacción.

El análisis estadístico con base en las conversiones observadas demostró una clara diferenciación que, en principio, se debió a la activación térmica: a bajas temperaturas (rango 24-250 °C) se obtuvo un orden de actividad LCeSMO $0,33 > 0,23 > 0,18$, predominantemente relacionado al oxígeno no estequiométrico en los catalizadores, seguido de un notable incremento en la oxidación catalítica a 400 °C, temperatura a la cual la tendencia de conversión respecto al contenido de Sr fue inversa. Esto último se puede atribuir principalmente a que, como se discutió antes, el mecanismo de oxidación catalítica se vuelve predominantemente de tipo intrafacial conforme incrementa la temperatura de reacción, lo cual a su vez obedece a que la movilidad del oxígeno estructural de la perovskita se incrementa notablemente con el efecto térmico.

De acuerdo a lo anterior, el comportamiento catalítico de las perovskitas preparadas estuvo ligado predominantemente a dos factores: la liberación de oxígeno no-estequiométrico, más relevante a bajas temperaturas de reacción, y la movilidad de oxígeno estructural, relacionada con la conductividad iónica que caracteriza las perovskitas y que según García¹¹⁵, se favorece a temperaturas elevadas, debido al aumento en la energía cinética de las partículas, mayores vibraciones de la red cristalina promoviendo la expansión de los radios intersticiales (vacancias), facilitando el transporte interno de los iones móviles. El planteamiento anterior es acorde con lo propuesto por Voorhoeve¹¹⁶, quién categorizó los procesos de oxidación sobre perovskitas como reacciones de tipo suprafacial e intrafacial; el primer caso predomina a baja temperatura e involucra el oxígeno adsorbido y absorbido en los defectos estructurales y la superficie de

¹¹⁴ GARCÍA FAYOS, Julio. Op. cit., p. 45.

¹¹⁵ GARCÍA FAYOS, Julio. Op. cit., p. 45.

¹¹⁶ VOORHOEVE, R.J.H., *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, New York, 1977, p. 129. Citado por CHOUDHARY, T.V; BANERJEE, S. and CHOUDHARY, V.R. Op. cit., p. 12,13

los materiales. Entretanto, el proceso intrafacial predomina a elevadas temperaturas e involucra el oxígeno de la red cristalina como especie activa. Estudios de desorción a temperatura programada como los de Seiyama *et al.*¹¹⁷ revelaron la presencia de dos tipos de oxígeno (α y β ; equivalentes a los definidos como $\pm\sigma$ y $-\delta$ en este trabajo) sobre perovskitas sustituidas en los dominios estructurales de tipo A, demostrando que, a bajas temperaturas, se desprende el oxígeno correspondiente a los intersticios generados por la sustitución parcial de los cationes en los sitios A, lo que resulta en una actividad catalítica predominantemente dependiente del O_2 (α) débilmente unido a la superficie.

Por otra parte, a temperaturas más elevadas evidentemente la concentración de oxígeno no-estequiométrico débilmente unido a la superficie disminuye drásticamente, mientras que el oxígeno β de la red cristalina se activa y su movilidad entra a depender de la composición y estructura particular del material nanoestructurado. En concordancia con tal dependencia estructural, el notable crecimiento de la actividad catalítica en las especies LCeSMO 0,18 y 0,23 a 400 °C en comparación con el material LCeSMO 0,33 se puede explicar por la menor abundancia de vacancias estructurales en los primeros dos materiales y, por ende un mayor efecto del fenómeno dependiente de los sitios aniónicos estructurales y la temperatura.

Según García¹¹⁸, la relación de tamaños de los dominios A y B es de gran importancia en la respuesta catalítica de las perovskitas, ya que la barrera de energía para la migración de los iones disminuye en cuanto incrementa el tamaño de los cationes del dominio B y se reduce el tamaño de los del A, lo que concuerda con la interpretación realizada con base en los radios iónicos promedio (Tabla 10): los materiales con menor cantidad de estroncio pudieron entonces facilitar en mayor medida la movilidad de iones oxígeno a elevada temperatura gracias a la tendencia en la relación de radios ($\bar{r}(A)/\bar{r}(B)$): 3,711 para LCeSMO 0,33; 3,003 para LCeSMO 0,23 y 2,451 para LCeSMO 0,18).

¹¹⁷ SEIYAMA, Tetsuro *et al.* Characterization and Activity of Some Mixed Metal Oxide Catalysts. En: Industrial and Engineering Chemistry Research. 1985. Vol. 24 (1), p. 19–27

¹¹⁸ GARCÍA FAYOS, Julio. Op. cit., p. 45.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron nuevos materiales nanoestructurados de tipo perovskita LCeSMO 0,33, LCeSMO 0,23 y LCeSMO 0,18 con diferentes contenidos de estroncio, empleando la metodología sol-gel. Se lograron porcentajes de rendimiento superiores al 90 % bajo las mejores condiciones de preparación, fijadas durante el estudio: en pH = 1,0 y temperatura de calcinación final = 1200 °C.

El método Pechini permitió obtener compuestos altamente cristalinos a temperaturas bajas gracias al control del pH, pero la obtención de especies monofásicas de todas formas requirió temperaturas elevadas de calcinación final.

La invariabilidad en el número de señales por difracción de rayos reveló que el pH del medio de síntesis no fue causa de segregación o aparición de fases secundarias durante la síntesis pero si afectó el grado de cristalinidad, relacionado con la intensidad de las mismas señales.

Por su parte, la temperatura de calcinación demostró jugar un papel importante en la reducción del número de fases secundarias, debido a que para las tres especies incrementó la pureza de la fase LCeSMO conforme aumento ésta variable de síntesis.

La identificación y semi-cuantificación de las fases cristalinas (DRX) demostró la obtención de materiales polifásicos consecuencia de la segregación de dos fases mayoritarias: perovskita LCeSMO y CeO₂, lo que implicó que el Ce no se incorporó totalmente en la red tipo perovskita, formando un porcentaje variable del óxido segregado que promovió la existencia del par redox $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$.

Por refinamiento Rietveld se asignó una simetría hexagonal con grupo espacial $R\bar{3}c$ para los tres sistemas cristalinos, lo que coincidió con factores de tolerancia de Goldschmidt superiores a la unidad, característicos de distorsiones estructurales respecto a la perovskita cúbica ideal ocasionados por la inserción de cationes voluminosos en los dominios estructurales tipo A.

La variación en la fracción de estroncio no ejerció un efecto considerable sobre la diversificación estructural; sin embargo, si condujo a un reajuste significativo en los

estados de oxidación y radios iónicos promedio de los dos dominios catiónicos de la estructura: A (La^{3+} , Ce^{3+} y Sr^{2+}) y B ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$).

Se observó que para altos contenidos de Sr aumentó la concentración de vacancias catiónicas y aniónicas en el sistema, que dieron lugar a una mayor abundancia de defectos de superficie con capacidad de almacenar oxígeno (σ); por ende, a mayor número de defectos estructurales se obtuvo mayor contenido de oxígeno no-estequiométrico.

El análisis por MEB reveló uniformidad morfológica mediante la conservación del tamaño (diámetros entre 223 nm - 653 nm) y forma de grano (mixta de tipo esférico y cilíndrico irregular) en todos los materiales preparados. Además, permitió distinguir pequeños poros o micro vacíos de superficie, de relevancia para la actividad catalítica. La técnica acoplada EDX permitió establecer que los materiales tipo LCeSMO obtenido presentaron un alto grado de pureza con buen control estequiométrico muy próximo a las fórmulas nominales proyectadas (desviaciones relativas inferiores al 8 % para la mayoría de cationes), así como uniformidad composicional a nivel de superficie.

Los materiales tipo LCeSMO demostraron ser sistemas catalíticamente activos en la oxidación de COVs con porcentajes de conversión máximos alcanzados en el rango de 48 a 54 % a 400 °C.

El comportamiento catalítico de las perovskitas a bajas temperaturas fue directamente proporcional a la cantidad de oxígeno no-estequiométrico (σ), en estrecha correlación con la fracción nominal de Sr. Este resultado fue coherente con un mecanismo de oxidación de tipo suprafacial en el que la oxidación responde predominantemente a la concentración de oxígeno débilmente adsorbido y absorbido en los defectos estructurales.

El comportamiento catalítico a elevada temperatura (400 °C) se ajustó a una oxidación predominantemente de tipo intrafacial, en la que el oxígeno de la red cristalina actuó como especie activa, promovido principalmente por el aumento de las vibraciones de la red y el incremento en la movilidad de los iones O^{2-} reticulares.

RECOMENDACIONES

Para próximos estudios se recomienda evaluar el ambiente químico de los elementos en los materiales mediante espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS), con el fin de elucidar de manera más precisa la relación de estados de oxidación de todos los iones que hacen parte del sistema cristalino.

Se recomienda mejorar la reproducibilidad del método empleado para determinar el oxígeno no estequiométrico, mediante ensayos paralelos de termogravimetría (TGA) en atmósfera reductora.

La reproducibilidad y repetibilidad de los análisis cromatográficos se podrían establecer mediante la automatización del proceso de inyección de muestra al GC, que demostró ser un factor crítico. De igual forma, para obtener resultados cromatográficos más precisos mediante el método del patrón externo, es recomendable la determinación del factor de respuesta de cada analito, ya que el detector FID presenta una respuesta independiente para cada compuesto, aunque muy similar para todos los hidrocarburos en el rango de tamaños moleculares evaluado.

Ensayos de desorción a temperatura programada (DTP) podrían corroborar los dos tipos de activación catalítica del oxígeno en función de la temperatura (mecanismos supra- e intra-facial).

Con el fin de poder calcular valores de selectividad hacia los productos, se recomienda efectuar la cuantificación de CO₂ y CO generados durante las reacciones de oxidación, mediante GC acoplado a detector de conductividad térmica (TCD).

PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

Socialización, V Congreso Nacional de Ingeniería Física, realizado en la ciudad de Medellín, Universidad EAFIT, del 26 al 30 de septiembre de 2016.



Hacen constar que:

**Jenny Alejandra Mera Córdoba,
Jonathan Borja, Diego Fernando Coral**

Participaron como ponentes, en la sesión mural correspondiente al ID 16, "Síntesis de nanopartículas de óxidos de manganeso", en el **V Congreso Nacional de Ingeniería Física**.

Realizado en la ciudad de Medellín del 26 al 30 de septiembre de 2016.

LUIS FERNANDO RENDÓN CORTÉS
Director de Educación Continua
Universidad EAFIT

MAURICIO ARROYAVE FRANCO
Jefe Departamento Ciencias Físicas
Universidad EAFIT

JAIME ANDRÉS PÉREZ TABORDA
Presidente
Sociedad Colombiana de Ingeniería Física

ALCIDES MONTOYA CAÑOLA
Director Escuela de Física
Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín

Socialización, I Simposio de Ciencias Exactas y Naturales, realizado en San Juan de Pasto, Universidad de Nariño, del 25 al 27 de Octubre de 2016. Trabajo en modalidad de póster.



La Universidad de Nariño, la
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, el
Departamento de Química y el Grupo de Investigación
en Físicoquímica Básica y Aplicada

Certifican que:

JHONATAN BORJA

Participó en el **I Simposio de Ciencias Exactas y Naturales**
con el trabajo en la modalidad de póster titulado:

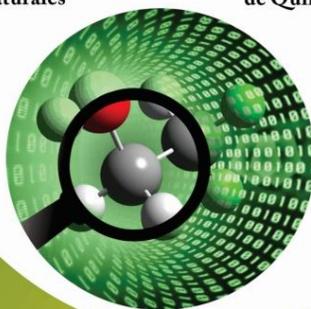
“Efecto del contenido de estroncio sobre la estructura de la manganita $La_xCe_ySr_{0,33-z}MnO_{3+z}$ ($z = 0,0; 0,1$ ó $0,15$) y evaluación de su actividad catalítica en la oxidación de gas licuado de petróleo comercial”

San Juan de Pasto, 27 de octubre de 2016.


Hernán Abdon García
Decano Facultad de Ciencias
Exactas y Naturales


Sonia Ximena Delgado Jojoa
Directora Departamento
de Química


Cesar Augusto Mujica Martinez
Director GIFBA



Socialización CEIBA, I Encuentro Departamental de Ciencia, Tecnología e Innovación-CODECTI Nariño, realizado en San Juan de Pasto, Universidad CESMAG, del 1 al 2 de Diciembre de 2016. Trabajo en modalidad de póster.



BIBLIOGRAFÍA

ALIFANTI, Mihai, *et al.* Methane and propane combustion over lanthanum transition-metal perovskites: role of oxygen mobility. En: Applied Catalysis A: General. 2004. Vol. 262, p. 167–176

ALIFANTI, Mihai *et al.* Effect of LaCoO₃ perovskite deposition on ceria-based supports on total oxidation of VOC. En: Catalysis Today. 2006. Vol. 112, p. 169–173

DURAN, A. SOL-GEL: un nuevo camino hacia el vidrio (o como obtener materiales singulares a través de la química). En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 1986. Vol. 25, p. 395-405

AGUILAR, Rosiana. Synthesis, properties and applications of AB(O,N)₃ oxynitride perovskites. Dissertation der Physik Fachbereich. Universität Augsburg, Germany. 2008. pp. 157.

ALIFANTI, M; GRANGE, P and DELMON, B. Study of deactivation effect of SO₂ on supported LaCoO₃ and LaMnO₃ perovskites used as catalysts for total oxidation of methane. En: Chimie, Anul. 2005. Vol. 2, p. 25-32.

AHMED, Shakeel. Oxidative dehydrogenation of lower alkanes over metal incorporated MCM-41 catalysts. En: Reactions Kinetics Mechanism and Catalysis. 2012. Vol. 105, p. 483-493.

ARJONA, María de la Sierra. Obtención de capa fina y/o dibujos de La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ sobre sustrato de LaAlO₃ mediante la deposición de disoluciones metalorgánicas precursoras (MOCSD) utilizando la técnica de Ink Jet Printing. Proyecto de grado en Ingeniería de Materiales. Universidad Autónoma de Barcelona, España. 2010. pp. 66.

ATANU, Dutta and TATSUMI, Ishihara. Amperometric NO_x sensor based on oxygen pumping current by using LaGaO₃-based solid electrolyte for monitoring exhaust gas. En: Sensors and Actuators. 2005. Vol. 108, p. 309-313.

BARBERO, Bibiana; ANDRADE, Julio and CADÚS, Luis. Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2006. Vol. 65, p. 21–30

BERNAL, Inés. Cerámicas Avanzadas, estado actual y perspectivas a nivel mundial. En: Revista de la Academia Colombiana de Ciencias. 2012. Vol. 18, p. 29-40

BRINKER, Jeffrey and SCHERER, George. Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing. 1 ed. Boston: Academic Press, INC, 1990. p.6

BENJAMIN, Solsona *et al.* Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts. En : Applied Catalysis B: Environmental. 2008. Vol. 84, p. 176–184

BIRD, Colin. Química Ambiental. 2da edición. Editorial Reverté, S. A. Barcelona, 2004.

BENNINGTON, James. Diccionario enciclopédico del laboratorio clínico 1ª edición. Médica panamericana S.A. España, 2000.

CHOU, Hsiung *et al.* Electron-doped colossal magnetoresistance in the sintered $\text{La}_{x-1}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ lanthanum –deficient phase. En: Physical Review B. 2006. Vol. 74, p. 174405-1–174405-7.

CHOUDHARY, T.V; BANERJEE, S. and CHOUDHARY, V.R. Review: Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. En: Applied Catalysis A: General. 2002. Vol. 234, p. 1–23

CASALI, Graciela. Pigmentos de TiO_2 dopado com os metais de transição cromo e manganês. Tese de Mestrado em Química. Universidade Federal de São Carlos, Brasil. 2001. p. 65.

CUERVO, Javier. Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estanato tipo perovskita (Ba , Sr) SnO_3 . Tesis de Maestría en Ciencias- Física. Universidad Nacional de Bogotá, Colombia. 2011. 113h.

COFFMAN, P.R and DEY, S. K. Structure evolution in the PbO-ZrO₂-TiO₂ sol-gel system: Part I — Characterization of prehydrolyzed precursors. En: Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1994. Vol. 1, p. 251-265.

CHICHAGOV, A. V *et al.* MINCRYST: a Crystallographic Database for Minerals, Local and Network (WWW) Versions. En: Crystallographic Software. 2001. Vol. 46, p. 50-954. Disponible en: < <http://database.iem.ac.ru/mincryst/> >. [Consulta: 20 Octubre 2015]

DOWNS, Robert and HALL-WALLACE Michelle. The American Mineralogist crystal structure database. En: American Mineralogist. 2003. Vol. 88, p. 247–250. Disponible en: <www.geo.arizona.edu/xtal-cgi/test>. [Consulta: 20 Octubre 2015]

DEGEN, Thomas *et al.* Technical article The HighScore suite. En: Powder Diffraction. 2014. Vol. 29, Supplement S2, p. s3-s18

EVERAERT, K and BAEYENS, J. Catalytic combustion of volatile organic compounds. En: Journal of Hazardous Materials B. 2004. Vol. 109, p. 113–139

EBELMEN, J.J. En: Annales de Chimie et de Physique. 5 (1842) 199, citado por WANG, Duhua *et al.* Sol-gel coatings on metals for corrosión protection. En: Progress in Organic Coatings. 2009. Vol. 64, p. 327-338

FROZANDEH-MEHR, Ehsan *et al.* Effect of partial substitution of lanthanum by strontium or bismuth on structural features of the lanthanum manganite nanoparticles as a catalyst for carbon monoxide oxidation. En: Catalysis Communications. 2012. Vol. 28, p. 32–37

FREIMAN, Stephen. Introduction to ceramic and glasses. En: Engineered Materials Handbook. Ceramic and Glasses. 1991. Vol. 4, p. 213-220

FANG, Changming *et al.* Local structure and electronic properties of BaTaO₂N with perovskite-type structure. En: Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. Vol. 64, p. 281-286.

GYU CHOI, Sun *et al.* The effect of Sr concentration on resistive switching properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films. En: Thin Solid Films. 2013. Vol. 529, p. 352–355

GEBHARDT, J. R; ROY, S and ALI, N. Colossal magnetoresistance in Ce doped manganese oxides. En: Journal of Applied Physics. 1999. Vol. 85, p. 5390–5399

GEFFCHEN, W. BERGER.E., German Patent. 736. 411 (1939), Germany

GOLDSCHMIDT, Victor. En: Mat.-naturv. Kl. 1926. Vol. 2 (a), citado por J, Coey; M, Viret and S. VON, Molnár. Mixed-valence manganites. En: Advances in Physics. 2009. Vol. 58:6, p. 571-697

GOMEZ, Blanca; RESPALDIZA, Miguel y PARDO, María. III Congreso Nacional de Arqueometría. En: Secretariado de Plublicaciones-Universidad de Sevilla, 2001. 209h.

GARCÍA FAYOS, Julio. Separación de oxígeno mediante membranas asimétricas de $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. Tesis de Maestría en Ciencias-Química. Universidad Politécnica de Valencia, España. 2012. p.56.

HUANG, Yun-Hui *et al.* Soft chemical synthesis and transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ granular perovskites. En: Solid State Communications. 2000. Vol. 114, p. 43–47

HARRIS, Daniel. Análisis químico cuantitativo. 2da edición. Reverté S.A. España, 2001. p. 105

KASĪPAR, J; FORNASIERO, P and GRAZIANI, M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis. En: Catalysis Today. 1999. Vol. 50, p. 285-298

KALLEL, Nabil *et al.* Structural and magnetic properties of hole-doped $(\text{La}_{0.56}\text{Ce}_{0.14})\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ perovskite. En: Solid State Sciences.2009. Vol. 11, p.1494–1498

KAYSER, Paula. Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura. Tesis de Doctorado en Ciencias - Química. Universidad Complutense de Madrid, España. 2014. pp. 62.

KAMINSKI, Marian *et al.* Determination of carbon monoxide, methane and carbon dioxide in refinery hydrogen gases and air by gas chromatography. En: Journal of Chromatography A. 2003. Vol. 989, p. 277–283

KURBAKOV, A; MARTIN, C and MAIGNAN, A. Electron-doped $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskite manganites: Crystal and magnetic structures and physical properties. En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2009. Vol. 321, p. 2601–2606

KRISHNA, K *et al.* Potential rare earth modified CeO_2 catalysts for soot oxidation I. Characterisation and catalytic activity with O_2 . En: Applied Catalysis B: Environmental. 2007. Vol. 75, p. 189–200

KEAV, Sylvain *et al.* Review: Structured Perovskite-Based Catalysts and Their Application as Three-Way Catalytic Converters. En: Catalysts. 2014. Vol. 4, p. 226-255

KARPPINEN, M *et al.* Oxygen content analysis of functional perovskite-derived cobalt oxides. En: Journal of Materials Chemistry. 2002. Vol. 12, p. 1761–1764

LARSON, A. C. and VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). En: Report LAUR 86-748. Los Alamos National Laboratory. 2000.

MOGENSEN, Mogens; SAMMES, Nigel and TOMPSETT, Geoff. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. En: Solid State Ionics. 2000. Vol. 129, p. 63–94

MOSQUERA, A y RODRIGUEZ-PAEZ, J. Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de SnO_2 utilizando el método Pechini: estudio de la conformación de la resina. En: Cerámica y Vidrio. 2008. Vol. 47, p. 278-286.

MERA CÓRDOBA, María Angélica. Síntesis por sol-gel de películas delgadas en el sistema $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ depositadas por spin coating. Trabajo de grado en Química. Universidad de Nariño, Pasto, Colombia. 2012. pp. 56

MARÍN MERCADO, Lorena. Efectos de la interfaz en bicapas ferro $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ /antiferro $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Tesis de Maestría en Ciencias – Física. Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia. 2011. pp. 88.

MERINO, Nora *et al.* $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: Identification of the surface oxygen species by XPS. En: Applied Surface Science. 2006. Vol. 253, p. 1489–1493

NIELSEN, Morten *et al.* Phase stability of the SrMnO_3 hexagonal perovskite system at high pressure and temperature. En: Physical Review. 2014. Vol. 90, ISSN, 214101

NISHI, Kazuaki *et al.* Free electron laser-induced photocurrent in high- T_c superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films. En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 310, p. 509–510.

PAULIS, M *et al.* Influence of the surface adsorption–desorption processes on the ignition curves of volatile organic compounds (VOCs) complete oxidation over supported catalysts. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2000. Vol. 26, p. 37–46

PONCE, S; PEÑA, Miguel and FIERRO, José. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2000. Vol. 24, p. 193–205

PEÑA, Miguel and FIERRO, José. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. En: Chemical Review. 2001. Vol. 101, p. 1981-2018.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US. Patent t No.3.330.697 July 11, 1967.

PONCE, S; PEÑA, M and Fierro J. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2000. Vol. 24, p. 193-205.

PUÉRTOLAS, Begoña *et al.* The different catalytic behaviour in the propane total oxidation of cobalt and manganese oxides prepared by a wet combustion procedure. En: Chemical Engineering Journal. 2013. Vol. 229, p. 547–558

PÉRES, Laura; BUITRAGO, Robinson and SEPÚLVEDA, Al. CeO₂-promoted Ni/activated carbon catalysts for the water–gas shift (WGS) reaction. En: International Journal of Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39, p. 17589–17599

POLING, Bruce; PRAUSNITZ, John and O'CONNELL, John. The properties of gases and liquids. 5th edition, McGraw Hill. New York, 2001

RIVAS, Beatriz *et al.* Catalytic behaviour of thermally aged Ce/Zr mixed oxides for the purification of chlorinated VOC-containing gas streams. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2009. Vol. 90, p. 545–555

REZLESCU, Nicolae *et al.* Characterization and catalytic properties of some perovskites. En: Composites: Part B. 2014. Vol. 60, p. 515–522

ROY, Rustum. Aids in Hydrothermal Experimentation: Methods of Making Mixtures for Both 'Dry' and 'Wet' Phase Equilibrium Studies. En: Journal of the American Ceramic Society. 1956. Vol. 39[4] p. 145-46

ROY, Rustum. Phase Transitions in LiAl₅O₈. En: Journal of the American Ceramic Society. 1963. Vol. 46, p. 388-390

SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. En: Acta Crystallographica. 1976. Sect. A 32, p. 751.

SEIYAMA, Tetsuro *et al.* Characterization and Activity of Some Mixed Metal Oxide Catalysts. En: Industrial and Engineering Chemistry Research. 1985. Vol. 24 (1), p. 19–27

SILVA, P and SOARES, A. Lanthanum based high surface area perovskite-type oxide and application in CO and propane combustion. En: Eclética Química. 2009. Vol. 34, p. 31-38

SPINICCI, R *et al.* Catalytic activity of LaMnO₃ and LaCoO₃ perovskites towards VOCs combustion. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003. Vol. 197, p. 147–155

STEGE, Walter; CADÚS, Luis and BARBERO, Bibiana. La_{1-x}Ca_xMnO₃ perovskites as catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. En: Catalysis Today. 2011. Vol. 172, p. 53– 57

STOBER, Werner; FINK, Arthur and BOHN, Ernst. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. En: Journal of Colloid and Interface Science. 1968. Vol. 26, p. 62-69

SHIRATORI, Yosuke; MAGREZ, Amaud and PITHAN, Christian. Particle size effect on the crystal structure symmetry of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃. En: Journal of the European Ceramic Society. 2005. Vol. 12, p. 2075–2079.

TANAKA, Hirohisa and MISONO, Makoto. Advances in designing perovskite catalysts. En: Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2001. Vol. 5, p. 381–387

TANAKA, Hirohisa; MIZUNO, Noritaka and MISONO, Makoto. Catalytic activity and structural stability of La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{1-x}FexO₃ perovskite catalysts for automotive emissions control. En: Applied Catalysis A: General. 2003. Vol. 244, p. 371–382

THOMPSON, M.S and WISEMAN, G.H. Synthesis and microstructure of gel derived varistor precursor powders. En: Ceramics International. 1989. Vol. 15, p. 281-288.

TARAKINA, N *et al.* New hexagonal perovskite with Mn⁴⁺ and Mn⁵⁺ at distinct structural positions. En: Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 644, p. 012004

TONG, H and KARASEK, F. Flame Ionization Detector Response Factors for Compound Classes in Quantitative Analysis of Complex Organic Mixtures. En: Analytical Chemistry, 1984. Vol. 56, p. 2124-2128

ULYANOV, A.N *et al.* Local structure, magnetization and Griffiths phase of self-doped $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ manganites. En: Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 550, p. 124–128

UNIVERSIDAD DE NARIÑO. Centro de Investigación en Materiales (CIMA) [en línea] San Juan de Pasto, Colombia, Unidad de Informática y Telecomunicaciones. <<http://www3.udenar.edu.co/cima/>> [Consulta: 20 Octubre 2015]

VALLEJOS, Erwin. Determinación del oxígeno no estequiométrico en la síntesis de perovskitas tipo $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$ e $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ por reacción en estado sólido y método del precursor polimérico (Pechini). Tesis de grado en Química. Universidad de Nariño, Colombia. 2013. 97h

V, Joseph; P, Joy and S, Date. Studies on the effect of substitution of tetravalent ions for La^{3+} in LaMnO_3 . En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2002. Vol. 247, p. 316–323

VOGEL, Arthur. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th Edition. Prentice Hall, 1996. ISBN 0-582-46236-3.

VOORHOEVE, R.J.H., Advanced Materials in Catalysis, Academic Press, New York, 1977, p. 129.

WU, Huiyan *et al.* Magnetic inhomogeneities in electron-doped manganites $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($0,10 \leq x \leq 0,30$). En: Physica B. 2012. Vol. 407, p. 770–773

WATANABE, Ryo *et al.* Stable and selective perovskite catalyst for dehydrogenation of propane working with redox mechanism. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2013. Vol. 377, p. 74– 84

YANG, Weishen *et al.* Development and application of oxygen permeable membrane in selective oxidation of light alkanes. En: Topics in Catalysis. 2005. Vol. 35, p. 155–167

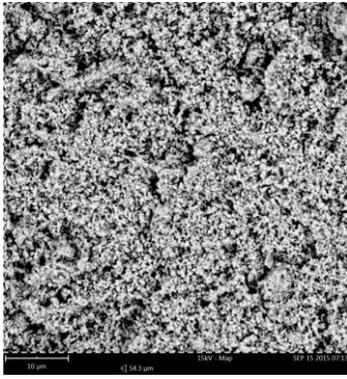
YANAGIDA, Takeshi *et al.* Structural, transport and magnetic properties of $R_{1-x}A_xMnO_{3-d}$ (R=La, Nd, A=Ce) thin films fabricated by laser MBE method. En: Thin Solid Films. 2005. Vol. 486, p. 122– 124

ZWINKELS, Marcus *et al.* Catalytic Materials for High-Temperature Combustion. En: Catalysis Reviews: Science and Engineering. 2013. Vol. 35, p. 319-358.

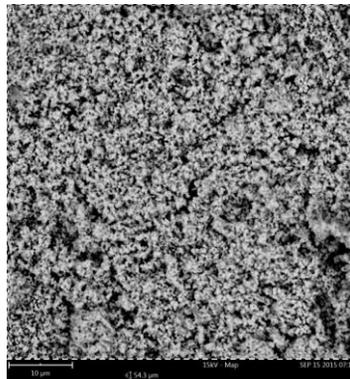
ZHANG-STEENWINKEL, Y; BECKERS, J and BLIEK, A. Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum–manganese oxides. En: Applied Catalysis A: General. 2002. Vol. 235, p. 79–92.

ANEXOS

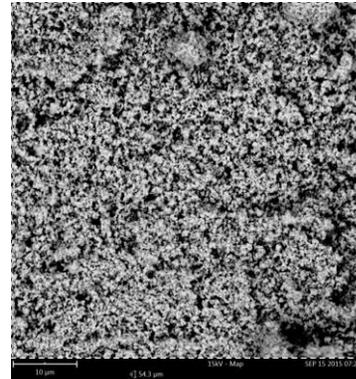
Anexo A. Micrografías a 5 KX correspondientes a las 3 zonas en que se llevó a cabo la evaluación composicional por EDX.



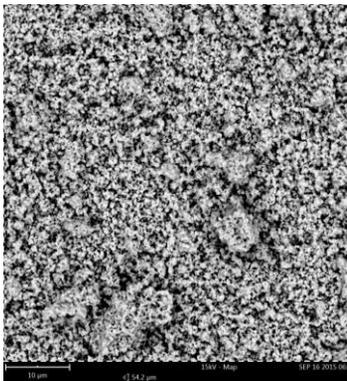
$Sr_{0,33}$ ZONA 1



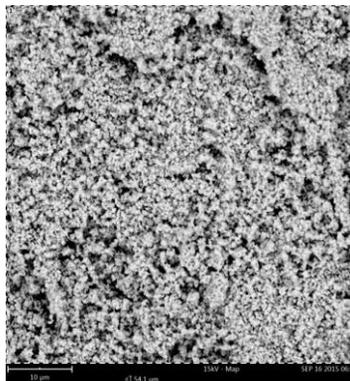
$Sr_{0,33}$ ZONA 2



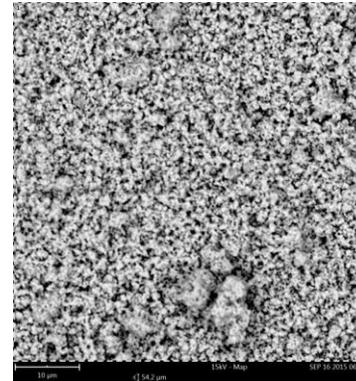
$Sr_{0,33}$ ZONA 3



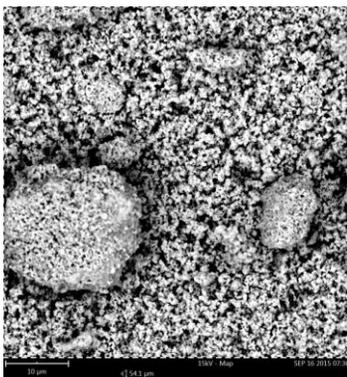
$Sr_{0,23}$ ZONA 1



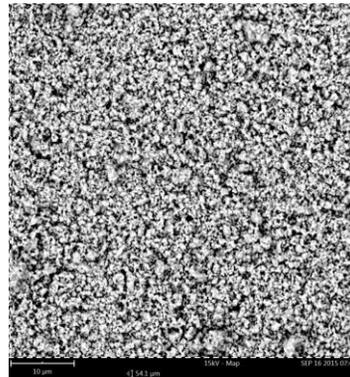
$Sr_{0,23}$ ZONA 2



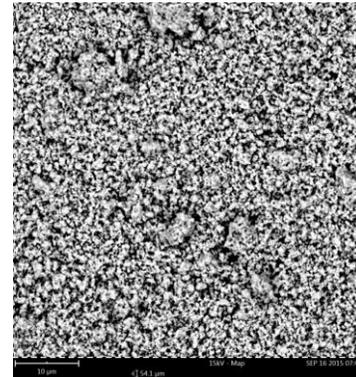
$Sr_{0,23}$ ZONA 3



$Sr_{0,18}$ ZONA 1



$Sr_{0,18}$ ZONA 2



$Sr_{0,18}$ ZONA 3

Anexo B . Resultados CG/FID

T (°C)	0,18						0,23						0,33						B			Bm		
	G*	tR (min)	C.V (%)	A (cuentas)	C.V (%)	A (%)	tR (min)	C.V (%)	A (cuentas)	C.V (%)	A (%)	tR (min)	C.V (%)	A (cuentas)	C.V (%)	A (%)	tR (min)	A (cuentas)	A (%)	tR (min)	A (cuentas)	A (%)		
24	1	2.453	1,14	827	6	7	2.469	0,107	930	12,83	6	2.472	0,421	623	16,0	6	1.870	838	8	2.448	839	6		
	2	5.589	0,503	1670	6	13	5.601	0,109	2004	14,57	13	5.603	0,270	1307	15,1	13	5.390	1482	14	5.561	1873	13		
	3	6.007	0,525	4714	6	37	6.020	0,094	5505	14,32	36	6.020	0,248	3725	14,7	37	5.841	4205	39	5.978	5592	38		
	4	9.893	0,341	1430	16	11	9.912	0,091	1675	16,75	11	9.914	0,231	1037	18,4	10	9.883	1136	11	9.868	1583	11		
	5	10.250	0,369	727	6	6	10.267	0,100	851	15,83	6	10.269	0,180	608	16,5	6	10.229	576	5	10.218	809	6		
	6	10.339	0,353	529	5	4	10.357	0,079	639	18,30	4	10.357	0,153	460	15,7	5	10.319	374	4	10.306	613	4		
	7	10.868	0,327	2453	3	19	10.885	0,071	3056	14,48	20	10.887	0,168	2038	16,9	20	10.853	1822	17	10.836	2917	20		
	8	11.057	0,330	358	2	3	11.074	0,068	484	11,13	3%	11.077	0,150	314	14,6	3	11.053	251	2	11.028	434	3		
			12708			100		15144		100		10112		10684		100		14660		100				
100	1	2.465	0,452	643	4	6	2.475	0,163	581	11,13	6	2.470	0,446	562	41,3	6	2.480	949	6	2.443	816	6		
	2	5.596	0,386	1390	4	13	5.609	0,189	1242	10,75	13	5.602	0,300	1210	41,4	13	5.618	2016	13	5.556	1780	13		
	3	6.014	0,376	3955	5	36	6.027	0,197	3525	9,94	36	6.021	0,293	3412	42,2	37	6.036	5723	37	5.970	5084	36		
	4	9.910	0,255	1179	12	11	9.921	0,131	1104	13,73	11	9.908	0,180	933	50,1	10	9.928	1826	12	9.858	1629	12		
	5	10.261	0,278	647	3	6	10.275	0,126	593	10,74	6	10.266	0,189	559	42,7	6	10.286	915	6	10.211	827	6		
	6	10.351	0,266	496	2	5	10.362	0,135	431	11,87	4	10.356	0,193	397	38,8	4	10.376	642	4	10.299	634	5		
	7	10.880	0,278	2195	2	20	10.893	0,131	1988	10,03	20	10.887	0,184	1866	42,5	20	10.903	3134	20	10.829	2825	20		
	8	11.069	0,264	333	6	3	11.080	0,123	318	13,54	3	11.074	0,184	292	45,9	3	11.096	426	3	11.019	448	3		
			10836			100		9781		100		9232		100		15631		100		14043		100		
250	1	2.467	0,605	662	4	6	2.474	0,490	501	3,74	6	2.467	0,410	490	1,2	6	2.475	733	6	2.445	760	6		
	2	5.601	0,459	1320	16	12	5.609	0,241	1030	3,96	13	5.598	0,287	1046	0,6	14	5.610	1534	13	5.556	1630	13		
	3	6.021	0,408	3751	14	35	6.029	0,224	2951	4,26	37	6.018	0,292	2878	2,4	37	6.030	4328	37	5.973	4492	35		
	4	9.913	0,301	1173	6	11	9.921	0,071	890	5,35	11	9.907	0,214	823	6,2	11	9.921	1227	11	9.863	1491	12		
	5	10.268	0,326	646	7	6	10.276	0,129	475	8,45	6	10.265	0,187	416	0,7	5	10.274	670	6	10.209	774	6		
	6	10.360	0,328	491	4	5	10.367	0,135	293	47,4	4	10.352	0,200	326	4,3	4	10.363	429	4	10.303	600	5		
	7	10.889	0,316	2219	6	21	10.897	0,101	1556	10,2	20	10.881	0,181	1526	2,4	20	10.893	2358	20	10.833	2524	20		
	8	11.077	0,318	333	9	3	11.084	0,104	229	8,18	3	11.069	0,181	232	4,3	3	11.081	397	3	11.019	422	3		
			10594			100		7925		100		7737		100		11676		100		12693		100		
400	1	2.471	0,738	461	4	7	2.463	0,468	422	43,29	6	2.467	0,843	434	21,4	6	2.472	837	6	1.467	840	6		
	2	5.600	0,521	885	1	14	5.594	0,353	912	43,93	13	5.601	0,382	924	15,7	12	5.608	1698	13	4.583	1833	13		
	3	6.019	0,518	2587	9	40	6.012	0,334	2567	44,10	36	6.021	0,309	2637	15,0	35	6.028	4808	37	4.998	5193	36		
	4	9.910	0,366	697	8	11	9.906	0,303	800	49,48	11	9.923	0,126	853	6,8	11	9.918	1405	11	8.889	1646	12		
	5	10.262	0,388	216	16	3	10.259	0,235	433	42,85	6	10.276	0,124	462	8,7	6	10.271	766	6	9.238	837	6		
	6	10.355	0,352	260	9	4	10.348	0,206	325	43,10	5	10.366	0,101	348	9,2	5	10.363	581	5	9.328	586	4		
	7	10.880	0,329	1275	2	20	10.879	0,204	1458	44,57	20	10.895	0,085	1563	10,2	21	10.896	2466	19	9.858	2851	20		
	8	11.073	0,355	148	4	2	11.067	0,212	219	46,78	3	11.085	0,092	217	12,7	3	11.083	349	3	10.046	493	3		
			6529			100		7137		100		7438		100		12910		100		14279		100		

* Gases: (1) etano, (2) propeno, (3) propano, (4) isobutano, (5) 1,3-butadieno, (6) 1-buteno, (7) butano y (8) 2-transbuteno.

Los coeficientes de variación (C.V) se expresan basados en tres inyecciones.