

DESARROLLO DE SUSTRATOS TRASPARENTES A BASE DE ÓXIDO DE LANTANO POR EL MÉTODO DE PECHINI

María de L. Mota¹, Juan G. Osuna¹, Dámaso Navarro², Amanda Carrillo³

¹ Departamento de Cerámicos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, México.

² Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo, Coahuila, México.

³ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Apodaca, Nuevo León, México. Correo electrónico: acc.carrillo@gmail.com

Recibido: Junio de 2012; Aceptado: Diciembre de 2012

RESUMEN

Se reporta la preparación y caracterización de sustratos transparentes a base de óxido de lantano, mediante el proceso de *Pechini*. Diferentes geles fueron preparados con concentración de lantano al 5% y proporciones de ácido cítrico-etilenglicol variables. La caracterización térmica de los productos fue mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. La caracterización química se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo. Finalmente se analizó por UV-Vis el sustrato más estable térmicamente para estudiar sus propiedades ópticas.

Palabras clave: Método de *Pechini*, óxido metálico, sustratos transparentes.

ABSTRACT

We report the synthesis and characterization of transparent substrates developed from lanthanum oxide obtained by the *Pechini* process. Different gels were prepared with a concentration of 5% lanthanum and variable proportions as citric acid and ethylene glycol. Thermal characterization of the products was by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetric. The chemical characterization was by FT-IR. Finally the substrate more stable in terms of thermal stability was analyzed by UV-Vis.

Keywords: *Pechini* process, metallic oxide, transparent substrate.

1. INTRODUCCIÓN

Existen diferentes métodos para la preparación de sustratos. En los últimos años se han incluido las rutas del método sol gel dependiendo de los precursores empleados y las propiedades requeridas para el desarrollo de nuevos materiales. En cuanto a los precursores se involucran precursores inorgánicos como tetraetilortosilicato y precursores alcóxidos para producir una red inorgánica. Hace un poco más de cuatro décadas el método de precursor polimérico o *Pechini* fue desarrollado como una variación del método sol gel y fue empleado para la obtención de películas delgadas. Sin embargo, ha sido ampliamente usado para el desarrollo de otras novedades tecnológicas.

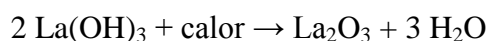
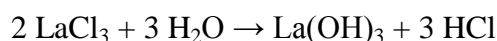
El método de *Pechini* [1] está basado en la formación de complejos metálicos entre ácidos α -hidroxicarboxílicos que contienen uno o más grupos hidroxílicos, por ejemplo el ácido cítrico [2] y cationes metálicos. Con el etilenglicol (alcohol polifuncional), se origina una resina polimérica o reacción de poliesterificación [1-3] donde el ácido cítrico es usado como agente quelante y el etilenglicol para gelar. Entre las ventajas que el método *Pechini* ofrece esta la síntesis de materiales

nanométricos de composiciones complejas con alta pureza y homogeneidad [4] por lo que ha sido ampliamente utilizado para la síntesis de diversos óxidos multicomponentes para diversas aplicaciones [5].

La relación molar ácido cítrico–etilenglicol juega un papel muy importante en este tipo de reacciones ya que las características del producto final resultan de la sinergia entre ambos reactivos. Dado que las proporciones empleadas ofrecen dureza o maleabilidad al producto deseado.

Por otro lado, la utilización de óxido de lantano en la fabricación de lentes ópticas, ha conferido a estos materiales mayor densidad, índice de refracción, durabilidad química, resistencia mecánica y dureza.

A continuación se muestra la reacción de hidrólisis que presenta el cloruro de lantano (LaCl_3) en el medio de reacción:



De esta manera se pretende el desarrollo de sustratos transparentes a partir del método de *Pechini* a base de óxido de lantano–etilenglicol–ácido cítrico para su aplicación en dispositivos ópticos [6].

La caracterización térmica de los productos fue mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. La caracterización química mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR). Finalmente se analizó por UV–Vis al sustrato más estable térmicamente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Desarrollo de sustratos. El óxido de lantano fue preparado mediante el procedimiento *Pechini* partiendo de cantidades establecidas de ácido cítrico–etilenglicol previamente estudiadas [7] en una relación de masa (1:1) a la que posteriormente se le hizo una modificación reduciendo el etilenglicol en una relación ácido cítrico–etilenglicol 3:2 y 3:1, respectivamente con el fin de estudiar el efecto de este sobre los materiales obtenidos. Posteriormente fue agregado el complejo metálico o fuente de cationes provenientes del cloruro de lantano con una concentración al 5% (solución acuosa) para todas las preparaciones en condiciones de temperatura de 60°C y agitación constante.

Para preparar las soluciones precursoras primeramente se calentó el etilenglicol a 60°C posteriormente se agregó el ácido cítrico con agitación constante durante 1 hora hasta disolución

completa, en seguida se agregó la fuente de cationes (solución acuosa) y se dejó en agitación durante 2,5 horas. Finalmente se logró obtener una solución clara y transparente.

A continuación se propone el mecanismo de reacción hasta la obtención final del sustrato a base de óxido de lantano.

Primera etapa: Hidrólisis o activación de los sitios disponibles del LaCl_3

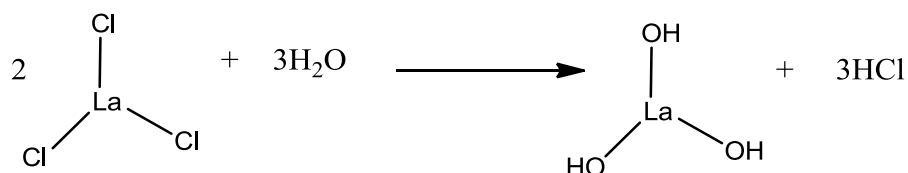


Figura 1. Hidrólisis del LaCl_3 .

Segunda etapa: Reacción de sustitución entre ácido cítrico y etilenglicol a agitación constante hasta disolución total. En esta etapa el complejo metálico es agregado gota a gota. Resultando un líquido viscoso transparente.

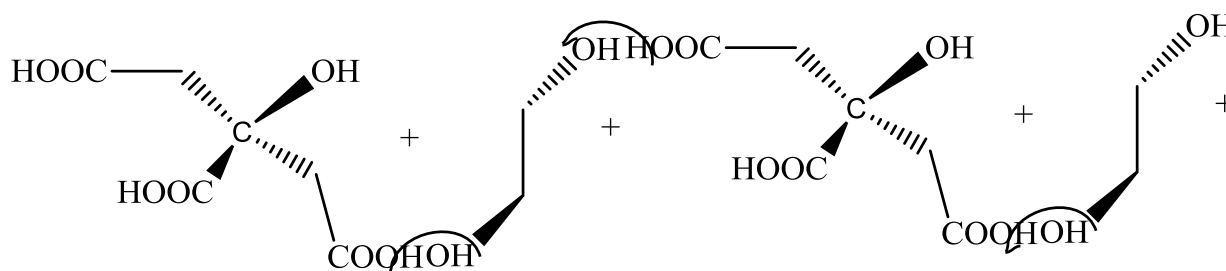


Figura 2. Reacción entre el ácido cítrico y el etilenglicol.

Finalmente se proponen la estructura de esterificación de óxido de lantano:

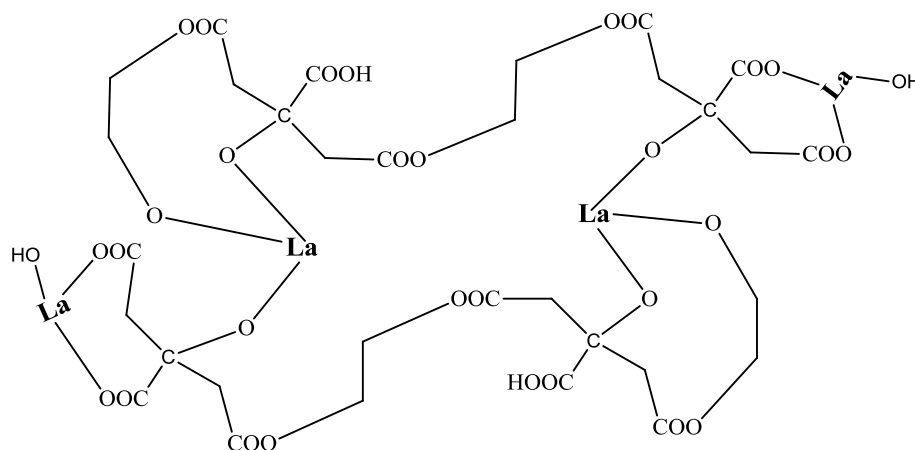


Figura 3. Estructura de esterificación de óxido de lantano.

Después de preparar las soluciones se vaciaron en moldes metálicos y se colocaron en una estufa para el secado del gel (Figuras 4) el cual se realizó con la siguiente rampa de temperaturas: 35, 55, 65, 75 y 80°C con duración de siete días por cambio de temperatura. Con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de humedad y formar el gel, se seca el material y se desmoldea, para ser estudiado utilizando diferentes técnicas de caracterización. Los materiales desarrollados fueron denominados La1A–E y La2A–E donde se modificó la cantidad de ácido cítrico y etilenglicol y permaneció constante la cantidad de fuente de cationes. La Tabla 1 describe la relación ácido cítrico (AC)–etilenglicol (EG) utilizadas en a preparación de los sustratos.



Figura 4. Imágenes de los sustratos.

Tabla 1. Relación de experimentos para la obtención del óxido de lantano por el método de *Pechini*.

<i>Material</i>	<i>Cloruro de lantano</i>	<i>Relación en masa</i>	
		<i>(g) AC</i>	<i>(mL) EG</i>
La1A–E	5%	3	2
La2A–E	5%	3	1

2.2. CARACTERIZACIÓN

2.2.1. Análisis térmico. El análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DSC) fueron realizados en el equipo *TA Instruments SDT Q600*, empleando un crisol de alúmina de 90 microL, en un intervalo de temperatura ambiente a 600°C, con un flujo a 100 mL/min de gas nitrógeno de pureza 5,0, y una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

2.2.2. Espectrometría de radiación infrarroja. El análisis de espectroscopia de infrarrojo se

realizó en el espectrofotómetro *Thermo Nicolet 6700 FTIR*, con el accesorio de ATR en un intervalo de 4.000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , empleando 50 barridos.

2.2.3. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). El análisis se realizó para muestra sólida con medidas de 1 cm de ancho por 3 cm de largo en un espectrofotómetro *PerkinElmer precisely Lambda 25 UV-Vis* en un intervalo de 900–200 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los termogramas correspondientes al análisis termogravimétrico son mostrados en la Figura 5, para los materiales a base de óxido de lantano. Se presenta para el compuesto La1A-E una menor pérdida en peso en comparación con el material La2A-E y es también en el compuesto La1A-E el que inicia su descomposición en temperaturas ligeramente más altas (después de 100°C) que al compuesto La2A-E (100°C), y a temperatura de 240°C se aprecia una amplia deflexión para el material LA-1AE debida a la pérdida de material orgánico, siendo aproximadamente 10°C mas alta la temperatura de descomposición al ser comparado con el material LA-2AE, lo que significa una mejor interacción entre los materiales cuando se utiliza una relación de ácido cítrico-etilenglicol 3:2 con La_2O_3 , mostrando de esta manera una mejor estabilidad térmica.

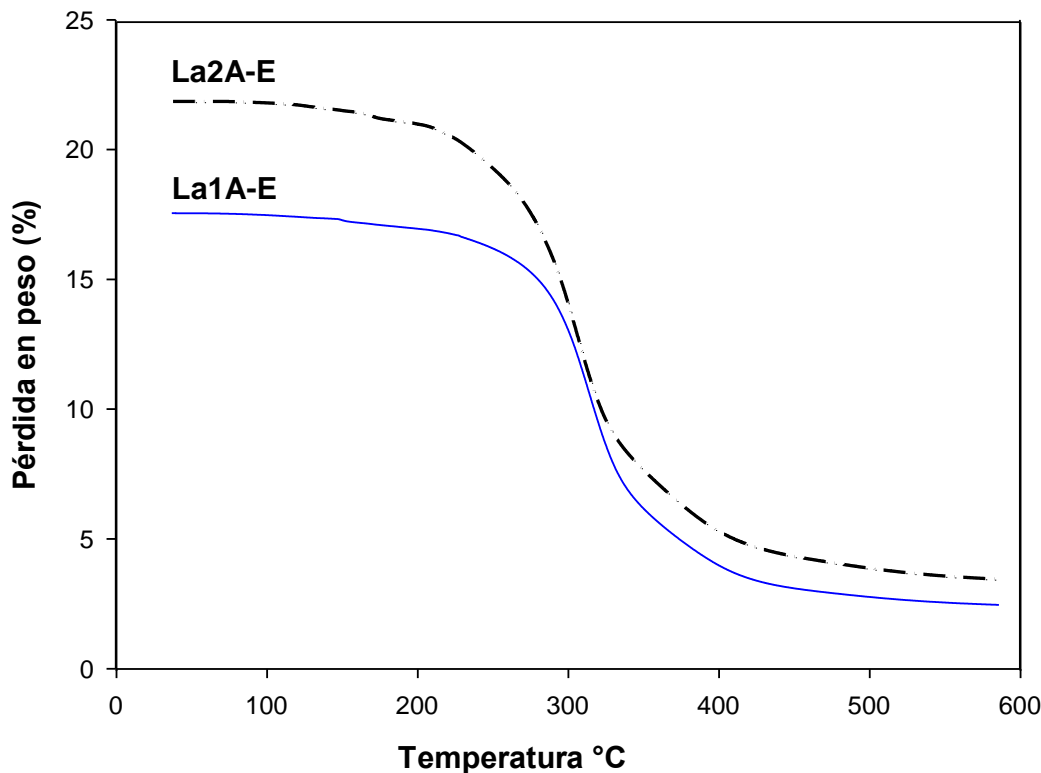


Figura 5. Termograma de TGA del sustrato a. La1A-E y b. La2A-E.

En la Figura 6, se presentan las curvas calorimétricas obtenidas a partir del análisis de

calorimetría diferencial de barrido (DSC) para los materiales a base de óxido de lantano.

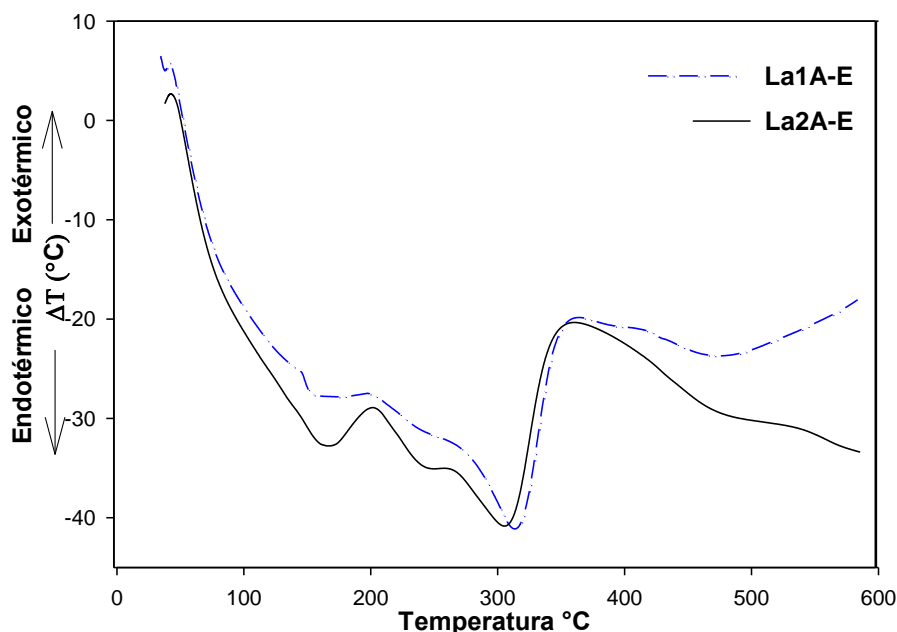


Figura 6. Termograma de DSC del sustrato La1A-E y La2A-E.

Se observa que el material La1A-E presenta una mayor temperatura de fusión que el material La2A-E, aproximadamente 316°C, relacionada directamente con la mejor estabilidad térmica descrita anteriormente para el compuesto La1A-E en TGA, recorriendo la temperatura de fusión de un material con respecto al otro en aproximadamente 10°C mayor. Además, el material La1A-E presenta una temperatura de transición vítrea de 210°C, la cual también es mayor al compuesto La2A-E.

Los espectros de infrarrojo para los 2 sustratos desarrollados pueden observarse en la Figura 7. En la región de 3.342 cm^{-1} se observa el estiramiento de la banda, que es característica de los grupos OH (H_2O), en $1.735\text{--}1.750\text{ cm}^{-1}$ aparecen las bandas de interacción del grupo carbonilo de los ésteres, la flexión de C–O–H aparece en el intervalo $1.440\text{--}1.395\text{ cm}^{-1}$, así como en 1.204 cm^{-1} se aprecia el estiramiento asimétrico del grupo C–O, seguida de la banda en 1.067 cm^{-1} , que es característica de los ésteres y alcoholes primarios y, finalmente, entre $600\text{ y }700\text{ cm}^{-1}$ la banda correspondientes a las vibraciones de los enlaces La–O. En la Tabla 1 se identifican las principales vibraciones para los sustratos preparados a base de óxido de lantano de acuerdo a su ubicación en el espectro y son divididos de acuerdo a su estructura química.

La importancia de este estudio infiere en la identificación de los enlaces que forman los ésteres y se puede concluir que el espectro del sustrato La1A-E muestra menor presencia de grupos OH con respecto a La2A-E lo que indica mayor rendimiento en la reacción de formación del poliéster lo cual puede ser corroborado con el análisis termogravimétrico.

Tabla 2. Identificación de las bandas de infrarrojo para los sustratos a base de óxido de lantano.

<i>Tipo de vibración</i>	<i>Grupo</i>	<i>cm⁻¹</i>
A. estiramiento	O–H	3342
A. estiramiento	La–O–H	3342
Ester		
A. estiramiento	O = C–OH	3342
B. estiramiento	C–H de CH ₂	2926 y 2853
C. estiramiento	O = C–O	1735–1750
E. estiramiento asimétrico	C–O	1204
F. Vibración	O = C–O	1067
G. Vibración	La–O	700

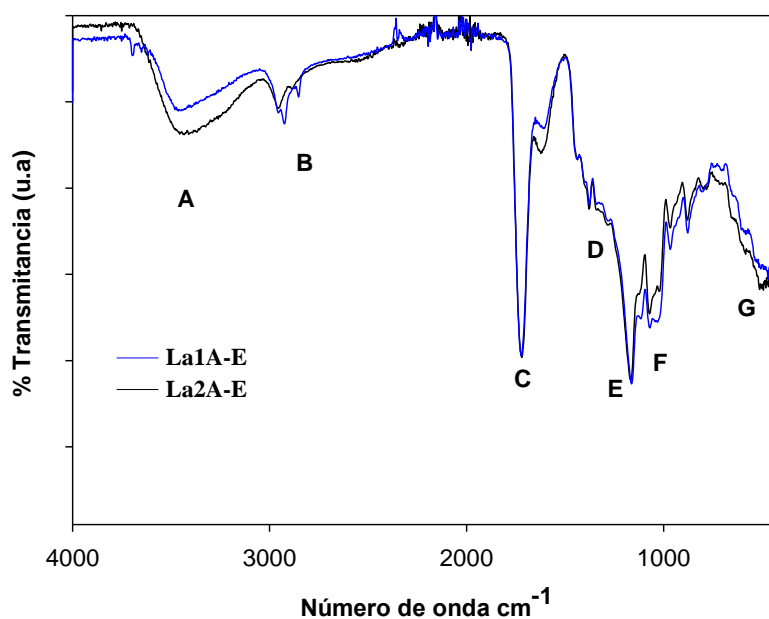


Figura 7. Espectro de IR del sustrato La1A-E y La2A-E.

En la Figura 8 se presenta los espectros de transmitancia y absorbancia UV–visible obtenido para el sustrato La1A–E. El porcentaje de luz transmitida por el sustrato fue de 87,0% el cual fue determinado entre 200–800 nm.

Por lo anterior, fue posible la comparación de este resultado con el porcentaje de T de otros sustratos comerciales, tales como; el poli(etilen tereftalato) (PET) y el poli(etilen 2,6–naftalato) (PEN) que presentan transmisión de luz total de 90,4 y 87,0% respectivamente y una temperatura de

transición vítrea de 80 y 150°C, respectivamente [1]. Tomando en cuenta que La1A–E trasmite el mismo porcentaje que el PEN podemos inferir en su uso en la tecnología de dispositivos presentando su borde de absorción cercano a los 240 nm.

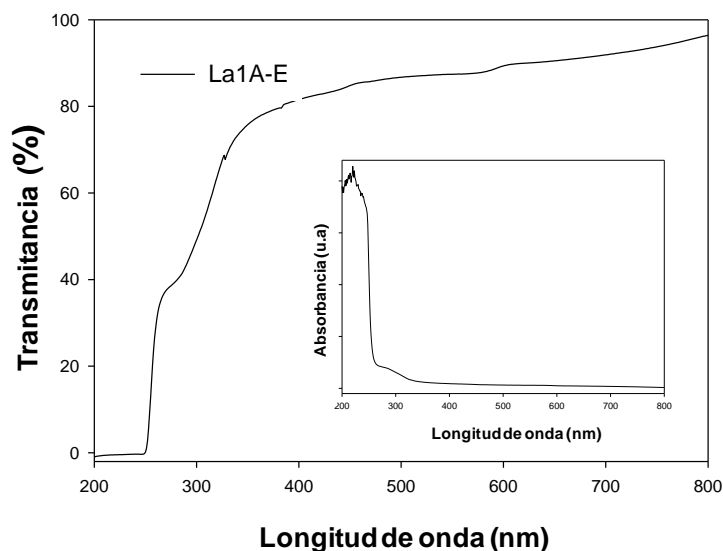


Figura 8. Espectros de transmitancia y absorbancia para el sustrato La1A–E.

4. CONCLUSIONES

Se desarrollaron materiales a base de óxido de lantano–ácido cítrico–etilenglicol por el método de *Pechini*. Se estudio el efecto de la relación de los precursores poliméricos a una concentración constante del precursor de lantano al 5%, donde se determino que al utilizar una relación masa ácido cítrico–etilenglicol 3:2 se presenta un material con mayor estabilidad térmica mostrando una temperatura de transición vítrea de 297°C con una transmitancia de 87,0% lo que con estas propiedades puede hacer a este material candidato para poder ser aplicado como sustrato transparente en el desarrollo tecnológico de dispositivos ópticos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Pechini MP (1967) US Patent No.3.330.697
2. Venkata K, James KC, Ghanashyam M, Bhatnagar AK, Springer Science, **42**, 1149 (2007)
3. Segal D, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1297 (1997)
4. Liu W, Farrington GC, Chaput F, Dunn B, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 879 (1996)
5. Momoko A, Kakihana M, Nakamura Y, Yashima M, Yoshimura M, *J. Am. Ceram. Society*, **79**, 2847 (2005)
6. Orgaz, F, Rawson H, Patente. No. Publicación ES 8606215 A1 (1986)
7. Briceño SV, Bolaños G, Rodríguez JE, *Rev. Lat. Am. Metall. Mater.*, **2**, 469 (2009)
8. Vasanthan N, Salem DR, *Macromolecules*, **32**, 6319 (1999)