

## Síntesis de perovskitas basadas en Ni y Fe vía SCS con radiación microondas y su empleo en el reformado seco de metano

### Synthesis of perovskites based on Ni and Fe from SCS with microwave radiation and its use in dry methane reforming

Briceño, Juan<sup>1</sup>; Lugo, Claudio<sup>1\*</sup>; García, Edder<sup>2</sup>; Rondón, Jairo<sup>3</sup>; Pérez, Patricia<sup>1</sup>; Rodríguez, Pedro<sup>1</sup>; Del Castillo, Héctor<sup>1</sup>; Imbert, Fredy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Cinética y Catálisis, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

<sup>2</sup>Laboratory of Engineering Thermodynamics, Department of Mechanical and Process Engineering, University of Kaiserslautern, Alemania

<sup>3</sup>Gerencia de Producción, PDVSA-Gas, Maracaibo 4002, Venezuela.

\*[claudiolugo@ula.ve](mailto:claudiolugo@ula.ve)

#### Resumen

Se sintetizaron óxidos mixtos tipo perovskitas  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0$ ), a partir del método de combustión en solución, SCS, en presencia de glicina y con radiación microonda. Estos materiales se caracterizaron a partir de 1) análisis estructurales empleando la difracción de rayos X, DRX y la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR y 2) análisis texturales por fisiorción de nitrógeno (método B.E.T.) para la elaboración de las isothermas de adsorción. La DRX en polvo confirmó la presencia de una fase cristalina mayoritaria (perovskita bimetalica ortorrómbica) y, además, que el tamaño de los dominios cristalinos en estas perovskitas está por debajo de los 100 nm. Las isothermas obtenidas presentan la forma tipo II y un ciclo de histéresis tipo H3. El test catalítico mostró que las conversiones de metano aumentan con la temperatura y con el contenido de níquel en la estructura del material, debido a un efecto sinérgico entre los metales en la estructura de la perovskita. El sólido con el mejor performance para el RSM fue el sólido P/NiFe-3, quien presentó un 89.16 % de conversión  $CH_4$  y un 89.84 % de selectividad hacia syngas a 700°C.

**Palabras claves:** Óxidos mixtos, perovskita, nanopartícula, reformado seco de metano.

#### Abstract

Perovskite-type mixed oxides  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x = 1.0- 0.7-0.5-0.3-0.0$ ) were synthesized, from the combustion method in solution, SCS, in the presence of glycine and with microwave radiation. These materials were characterized from 1) structural analyzes using X-ray diffraction, DRX and infrared spectroscopy with Fourier transform, FTIR and 2) textural analyzes by nitrogen fisorption (BET method) for the preparation of adsorption isotherms. The powdered DRX confirmed the presence of a majority crystalline phase (orthorhombic bimetallic perovskite) and, in addition that the size of the crystalline domains in these perovskites is below 100 nm. The isotherms obtained have the type II form and a hysteresis cycle type H3. The catalytic test showed that conversions of methane increase with temperature and with the nickel content in the structure of the material, due to a synergistic effect between the metals in the perovskite structure. The solid with the best performance for the RSM was the solid P/NiFe-3, which presented 89.16 %  $CH_4$  conversion and 89.84 % selectivity towards syngas at 700 °C.

**Keywords:** oxides mixed, perovskites, nanoparticles, dry methane reforming.

#### 1 Introducción

Los avances tecnológicos en conjunto al constante desarrollo demográfico han tenido un efecto negativo sobre el equilibrio biológico del planeta y su atmósfera, producto no sólo de la contaminación ambiental, sino por acciones irresponsables del ser hombre como la caza sin límites de

especies o la tala de bosques, los cuales desequilibran y dañan el medio ambiente que los rodea.

El gas natural es una mezcla de varios componentes, principalmente de metano, con una baja presencia de dióxido de carbono, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, helio etano y/o propano; se considera un componente esencial respecto de la energía primaria para el país, como

combustible o materia prima en distintas áreas del sector del industrial (Laya y col., 2004). Venezuela se encuentra en el octavo puesto a nivel Mundial (CIA The World Factbook, 2017) y primero en Latinoamérica de las reservas probadas de gas natural, cercanas a 197.09 billones de pies cúbicos, BPC; el 81.20 % de estas reservas se encuentra asociado al petróleo. Además, según ENAGAS el 62.24 % de las reservas están ubicadas en áreas estratégicas, 18.96 % en la faja petrolera, 16.21 % costas afuera y 2.59 % en licencias en tierra (ENAGAS 2011, MPPP 2014). Luego de un tratamiento apropiado, se obtiene metano con una pequeña fracción de etano (Armor 1999).

El gas de síntesis, *syngas*, es un combustible en estado gaseoso, obtenido a partir de sustancias ricas en carbono (carbón, coque, nafta o biomasa), que contiene cantidades variables de CO e H<sub>2</sub>, empleado para la obtención de una gran cantidad de productos químicos y combustibles (Rostrup-Nielsen 2002), ver figura 1. Esta mezcla puede obtenerse a partir de la reacción de reformado de metano (oxidación parcial, vapor de agua o reformado seco); dependiendo de la relación final de los productos H<sub>2</sub>/CO (1:1 - 1:2 - 1:3), y del tipo de aplicación industrial, puede usarse alguna de las rutas anteriores (Edwards y col., 1995).

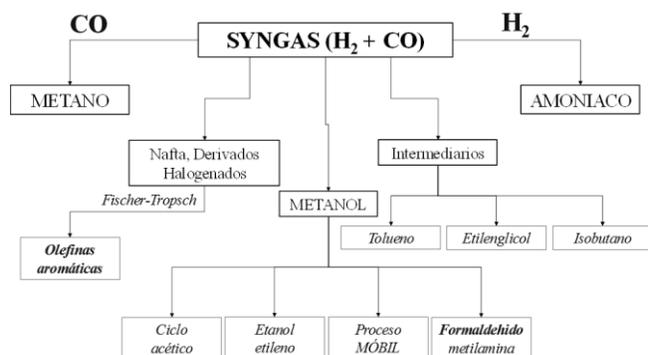


Fig. 1. Aplicaciones industriales del gas de síntesis (H<sub>2</sub> y CO).

Los óxidos mixtos tipo perovskitas, tienen la fórmula química  $ABO_3$  con estructura cristalina cúbica y en algunos casos llegan a ser ortorrómbicas; en los últimos años han podido ser sintetizadas en presencia de gran cantidad de metales de transición, alcalinos y lantánidos (Catalina, 2008). Estos materiales se emplean como catalizadores en reacciones como el reformado seco de metano, RSM (García y col., 2010, Lugo y col., 2017, 2019),

Un procedimiento ampliamente utilizado para la preparación de estas perovskitas, es la síntesis por combustión en solución, SCS (Civera y col., 2003, Specchia y col., 2004, Wang y col., 2009), utilizada recientemente en el Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Universidad de Los Andes por Lugo y Pérez (Lugo y col., 2010, Pérez y col., 2015).

En este trabajo se prepararon perovskitas tipo  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Fe_xO_3$  variando las proporciones del metal ( $x = 1.0 - 0.7 - 0.5 - 0.3 - 0.0$ ) empleando el método de combustión

en solución, SCS, en presencia de glicina con radiación microondas. Además, se estudiaron ciertas propiedades fisicoquímicas utilizando para ello la DRX en polvo, la FTIR y la fisiorción de nitrógeno (método B.E.T.) para la elaboración de las isothermas de adsorción. El test catalítico se llevó a cabo empleando las perovskitas como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano, RSM.

## 2 Procedimiento Experimental

### 2.1 Síntesis de las Perovskitas (P/NiFe)

Las perovskitas basadas en Ni y Fe se prepararon a partir de la síntesis por combustión en solución, SCS, descrito por Patil (Patil y col., 1997 y 2002), Mukasyan (Mukasyan y col., 2001, 2007, Varma y col., 2003), revisado por González-Cortes e Imbert (González-Cortes y col., 2013), y verificado por (Pérez y col., 2015, Lugo y col., 2017).

#### Ruta del Combustible:

El coeficiente estequiométrico elemental ( $\Phi = O/F$ ) utilizado fue 0,9. Los nitratos y el combustible (glicina) se disuelven en agua desionizada en una relación 2:1 (masa<sub>agua</sub>/masa<sub>[nitratos/glicina]</sub>) a 60 °C, con agitación constante por 10 minutos. El pH se ajustó entre 4.7-5.0 con hidróxido de amonio al 30 % gota a gota, para garantizar la complejación de los cationes metálicos con el combustible en solución (Chick y col., 1990). En este rango de pH la mezcla sufre un cambio significativo en su viscosidad, similar a una suspensión, sin formación de precipitados, ocasionando un cambio de color de verde claro a un azul-violeta, lo cual confirma la complejación de la glicina con los cationes.

#### Ignición vía radiación microondas:

La mezcla precursora se colocó entre cápsulas de porcelana perforadas, para la expulsión de los gases durante la combustión. Se empleó un horno microonda (modelo PM7078 de 700 W de potencia) para generar la radiación microondas (2,45 GHz) sobre los óxidos mixtos, La radiación fue 80 % de su potencia máxima, es decir, 560 W de potencia continua (Zhao y col., 2004).

Luego de 45 segundos de iniciada la radiación, comienza a ocurrir la ignición del combustible; esta permanece por otros 7 segundos, originando llamas y gran cantidad de gases propios de la combustión, con formación de pulsos de plasma (por otros 5 segundos) debido a la ionización de los gases en el interior de las cápsulas de porcelana. Al final del proceso de radiación, se obtienen muestras sólidas de color gris, el óxido tipo perovskita.

#### Estequiometría:

Las perovskitas basadas en níquel y hierro,  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x = 1.0 - 0.7 - 0.5 - 0.3 - 0.0$ )

sintetizadas en presencia de radiación microondas, se describen en la tabla 1.

**Tabla 1.** Estequiometría de las perovskitas de Ni y Fe, tipo de ignición y composición química.

Perovskita	Código	Ignición	Composición Metálica (%)			
			La	Sr	Ni	Fe
<b>Serie 2. <math>La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Fe_xO_3</math></b>						
$La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$	P/NiFe-1		70	30	0	100
$La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{0.3}Fe_{0.7}O_3$	P/NiFe-2		70	30	30	70
$La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_3$	P/NiFe-3	MO	70	30	50	50
$La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{0.7}Fe_{0.3}O_3$	P/NiFe-4		70	30	70	30
$La_{0.7}Sr_{0.3}NiO_3$	P/NiFe-5		70	30	100	0

MO: microonda

## 2.2 Caracterización fisicoquímica

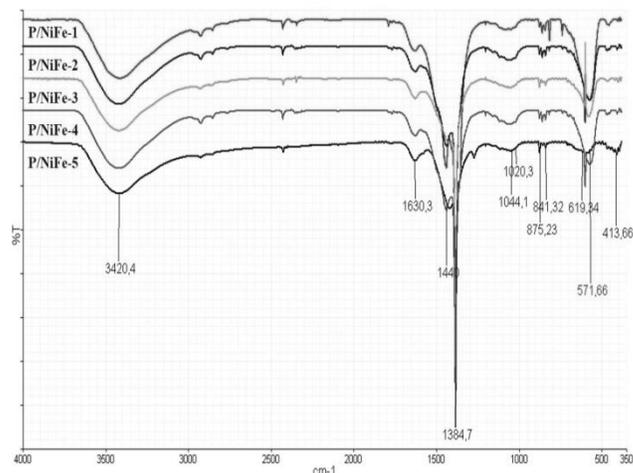
En esta investigación se utilizó un difractómetro de polvo marca SIEMENS, modelo D5005, con radiación de cobre k alpha ( $\lambda = 1,54184$ ), un espectrofotómetro infrarrojo Frontier, Perkin Elmer, además de un Sorptómetro estándar Micromeritics ASAP 2010 de Área Superficial. La reacción de RSM se estudió acoplando un cromatógrafo de gases AGILENT modelo 6890 dotado de un detector de conductividad térmica (TCD) y dos columnas empaquetadas porapak Q, de acero inoxidable y con capacidad de análisis cuantitativos.

## 3 Discusión y Resultados

### 3.1 Espectroscopia Infrarroja, FTIR

Los espectros infrarrojos de las perovskitas de  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Fe_xO_3$  obtenidas por SCS, en presencia de glicina, se muestran en la figura 2.

En la serie P/NiFe se observa una banda ancha en  $3420,4 \text{ cm}^{-1}$  debido a estiramientos simétricos y asimétricos del enlace O-H, debido a moléculas de agua coordinadas en los óxidos mixtos (Anaconda y col., 2013, Ramos y col., 2015). La señal en  $1630,3 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la deformación asimétrica del ion carboxilato  $COO^-$  (Hernández y col., 2006); cerca a los  $1440 \text{ cm}^{-1}$  se observa una banda producto de vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos,  $NO_3^-$ , procedentes de la síntesis (Silva y col., 2015).



**Fig. 2.** Espectros infrarrojo de las perovskitas  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Fe_xO_3$ , sintetizadas vía SCS, empleando radiación microondas.

La señal intensa en  $\sim 1384,7 \text{ cm}^{-1}$ , puede corresponder a la tensión simétrica del enlace N-O (especie  $NO_2$ ), asociado a compuestos de coordinación bidentados (Rendón y col., 2006).

Las señales observadas entre  $1044,1$  y  $1020,3 \text{ cm}^{-1}$ , se deben a la flexión en el plano del enlace C-O, asociado a acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados, así como a flexiones fuera del plano del enlace C-H, que están presentes en todos los precursores y que, contienen información sobre el  $NH_4OH$  adicionado durante el ajuste del pH (Gómez 2010).

**Tabla 2.** Espectro infrarrojo FTIR de las perovskitas tipo  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Fe_xO_3$ . Serie P/NiFe.

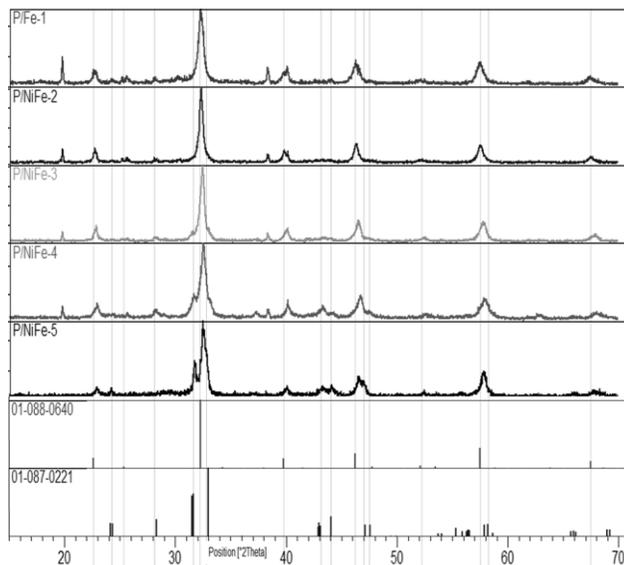
$\nu$ (Ref.) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enlace	Asignación
3440	3420,4	O-H	Estiramientos simétricos y asimétricos O-H
1650-30	1630,3	COO-M	Deformación asimétrica del ion carboxilato $COO^-$
1470-40	1440	N-O/	Estiramientos asimétricos de $NO_3^-$ (síntesis)
1384	1384,7	N-O	Tensión simétrica de NO
1040	1044,1	C-O	Flexión en el plano de CO
1025	1020,3	C-H	Flexiones fuera del plano del enlace C-H
862	875,23	Sr-O	Flexiones del enlace Sr-O
843	841,32	La-O	Vibración de flexión del enlace La-O
	800-400	M-O	Tensión simétrica ( <i>m</i> ) en el plano MO
558	571,66	Fe-O	Vibración de flexión del enlace Fe-O
606-586	619,34	Ni-O	Vibración de enlace Ni-O
417-397	413,66	Ni-O	Vibración de enlace Ni-O

La pequeña señal ubicada cerca de los  $875,23\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a vibraciones del enlace Sr-O en un sitio octaédrico (Sithole y col., 2017), mientras que la banda pequeña en  $841,32\text{ cm}^{-1}$  es debido a la vibración de flexión del enlace La-O (Neira y col., 2016). La región comprendida entre los  $800\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$  generalmente muestra evidencia de las tensiones simétricas ( $m$ ) en el plano M-O, debido a los enlaces entre los distintos elementos presentes en la estructura del material (perovskitas) y el oxígeno.

Los óxidos exhiben un enlace característico cuando se trata de perovskitas puras, un pico intenso de absorción cercano a los  $571,66\text{ cm}^{-1}$  que revela la presencia de enlaces M-O, atribuidas a vibraciones de flexión del enlace Fe-O en la estructura octaédrica  $\text{MO}_6$ ; además, la intensidad de estas bandas disminuye al aumentar la sustitución del hierro (Haye y col., 2016, Omari y col., 2018). Finalmente, se observan dos bandas anchas en la región entre  $619,34\text{ y }413,66\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones del enlace Ni-O (Nikolic y col., 2013). La tabla 2 se muestra la asignación de las bandas de los FTIR obtenidos para dicha serie P/NiFe.

### 3.2 Difracción de Rayos-X, DRX

La figura 3 muestra los patrones de difracción de los óxidos tipo perovskita de la serie P/NiFe, sintetizados por el método SCS, en presencia de radiación microondas. La identificación de la(s) fase(s) presente(s) se hizo por comparación con la base datos PDF2-2004 de la ICDD a través del software X'Pert Highscore Plus 2.1.



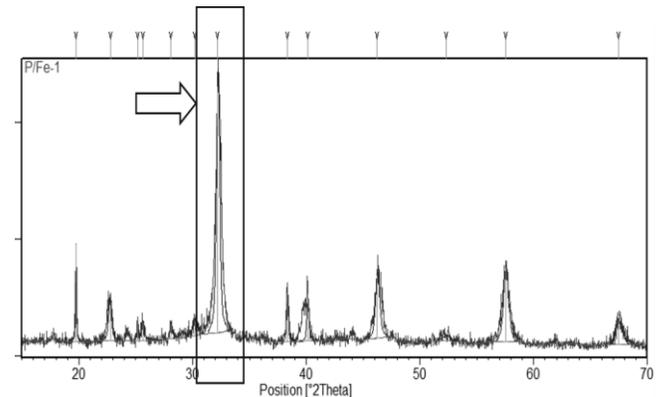
**Fig. 3.** Identificación de las fases cristalinas presentes en los catalizadores P/NiFe. Fichas 01-088-0640 ( $\text{La}(\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3)$ ) y 01-087-0221 ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ ) de la base datos PDF2-2004 de la ICDD.

La fase cristalina que predomina en la serie de catalizadores P/NiFe es una perovskita ortorrómbica del tipo  $\text{La}(\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3)$  (óxido de lantano, hierro y níquel), identificada por comparación con la ficha 01-088-0640.

Adicionalmente, se identificó una segunda fase cristalina, que corresponde a óxido de lantano, estroncio y níquel ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ ), también ortorrómbica, en una menor proporción. Esta fase  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ , se identificó por comparación con la ficha 01-087-0221. La presencia de esta fase se favorece con el aumento de la concentración de níquel en los catalizadores preparados.

Al utilizar glicina como combustible durante la síntesis de estos materiales, se pueden llegar alcanzar elevadas temperaturas durante el proceso de combustión, induciendo a la formación de la fase perovskita.

La fase minoritaria que aparece en estos sólidos, presenta una estructura de perovskita en capas,  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ , con  $n=1$  (tipo  $\text{A}_2\text{BO}_4$ ). La formación de este óxido mixto es consecuencia de defectos de vacancias durante su concepción a temperaturas elevadas (Askeland y col., 2004). Estas vacancias del ion oxígeno provocan modificaciones en la estructura  $\text{ABO}_3$ , induciendo una transición de la fase, con reordenamiento de las vacantes seguido de formación de la perovskita en capas  $\text{A}_2\text{BO}_4$ .



**Fig. 4.** Patrón referencial (y su aproximación) de la fase dominante, utilizado para el cálculo del tamaño del dominio cristalino de la partícula.

A partir de los datos obtenidos en los DRX de las perovskitas, se pudo determinar el tamaño promedio del dominio cristalino en las muestras, para ello se empleó la ecuación de Scherrer (Langford y col., 1978).

$$d(\text{nm}) = \frac{Kw * \lambda}{FWHM * \cos\theta} \quad \text{Ec. (01)}$$

$Kw =$  constante de Scherrer (0,9)

$\lambda =$  longitud de onda (1,5406Å)

$FWHM =$  ancho a la altura media del pico de difracción

$\theta =$  posición del pico de difracción/2

$d =$  tamaño promedio del dominio cristalino

A partir de esta expresión (Ec. 01), se pueden relacionar el ancho y la intensidad del máximo de difracción, con el tamaño de los dominios cristalinos; el ancho del pico integrado ( $FWHM$ ) es inversamente proporcional al tamaño del dominio del cristal ( $d$ ). Para realizar este cálculo se seleccionó el máximo de mayor intensidad de la fase dominante presente en los óxidos obtenidos (ver figura 4 y tabla 3). Para todos los casos se escogió la línea hkl (200) del patrón de difracción.

Estos resultados muestran que los materiales sintetizados (perovskitas) presentan un tamaño de dominio de cristalito promedio que se encuentra dentro del rango establecido para considerarse nanopartículas, es decir, diámetros menores a 100 nm.

La perovskita P/NiFe-3 presentó el mayor tamaño de dominio cristalino, debido a un efecto sinérgico entre los metales de transición Ni y Fe, que genera mayor estabilidad térmica, evitando la sinterización de las partículas y por consiguiente, la formación de cristales más grandes.

**Tabla 3.** Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino (*d*) determinados para las perovskitas P/NiFe sintetizadas.

Código	k	λ (Cu)	2θ	cos2θ	FWHM	d (nm)
P/Fe-1			32,218	0,69493	0,3149	<b>6,26</b>
P/NiFe-2			32,306	0,62943	0,1378	<b>15,80</b>
P/NiFe-3	0,89	1,54	32,475	0,48942	0,0984	<b>28,46</b>
P/NiFe-4			32,498	0,46950	0,3149	<b>9,27</b>
P/Ni-5			32,477	0,48802	0,1968	<b>14,27</b>

$\lambda (Cu) = 1,54$  y  $k = 0,89$

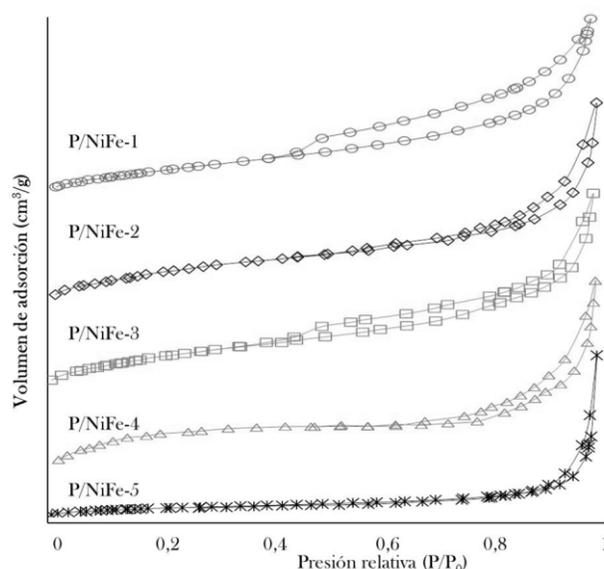
### 3.3 Fisisorción de nitrógeno (método B.E.T.)

La figura 5 muestra las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, para los óxidos tipo perovskitas (serie P/NiFe), preparados a partir de la síntesis SCS, en presencia de radiación microondas.

La cantidad de nitrógeno molecular adsorbido en las perovskitas sintetizadas, para todos los casos, está por debajo de los 40 cm<sup>3</sup>/g, lo cual puede atribuirse a la presencia de áreas superficiales relativamente pequeñas para dichos sólidos modificados (ver tabla 4).

Todas las isotermas obtenidas de la serie P/NiFe presentan la forma tipo II, correspondiente de sólidos no porosos o de adsorbentes con poros grandes o macroporosos. Además, presentan un ciclo de histéresis tipo H3, correspondiente a sólidos constituidos de agregados o aglomerados de partículas (Yunes y col., 2000).

En la tabla 4, se aprecian los parámetros texturales de las perovskitas serie P/NiFe, que se han estimado a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>(g) a 77 K, observándose que la mayoría de los sólidos presentan propiedades comparables o similares entre sí.



**Fig. 5.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K para los óxidos tipo perovskitas, serie P-NiFe.

**Tabla 4.** Parámetros texturales de las perovskitas serie P/NiFe, determinadas por adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

Perovskita	AS <sub>pto único</sub> (m <sup>2</sup> /g)	AS <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	AS <sub>Langmuir</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>microporo</sub> (m <sup>2</sup> /g)	AS <sub>externa</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>microporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>poro BET</sub> 4V/A (nm)
P/Fe-1	20,47	22,42	33,24	5,19	27,61	0,04962	88,54
P/NiFe-2	14,84	17,48	27,24	4,66	22,14	0,03536	80,93
P/NiFe-3	10,89	12,96	20,65	4,09	17,05	0,02661	82,11
P/NiFe-4	6,92	7,48	10,89	3,89	11,37	0,01456	77,89
P/Ni-5	1,67	1,76	2,55	0,18	1,59	0,01047	96,85

AS = área superficial; A = área; V = volumen; d = diámetro.

La presencia de áreas, volúmenes y diámetros de microporos en los catalizadores estudiados, indica la existencia de sólidos micro y mesoporosos. Además, las áreas superficiales Langmuir, BET y externa, disminuyen

cuando se incorpora el níquel en lugar del hierro en la estructura, es decir, existe un mayor porcentaje de área expuesta en las perovskitas con hierro.

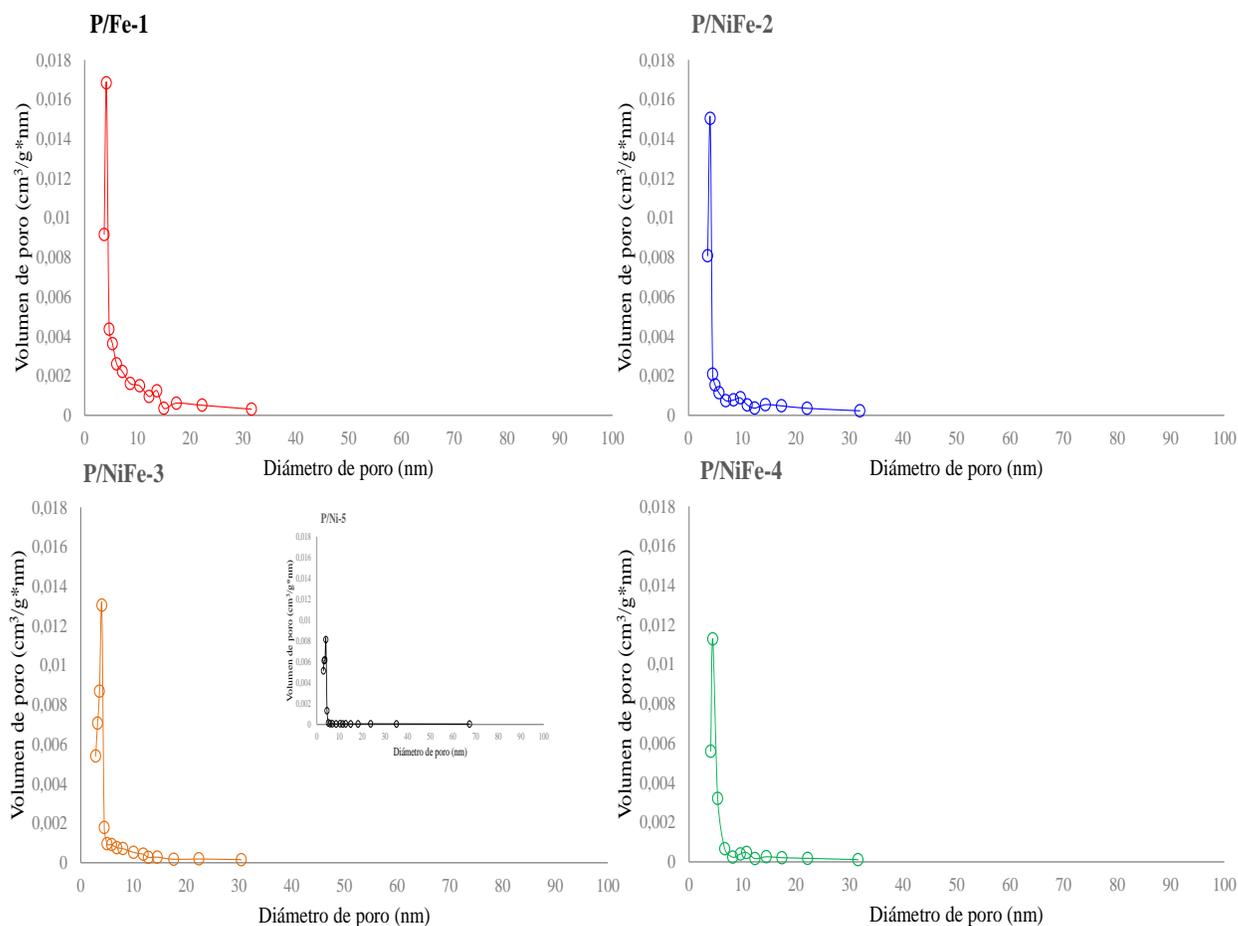


Fig. 6. Distribución del volumen de poro en función del diámetro de poro, para los óxidos tipo perovskitas de la serie P/-NiFe.

El volumen y diámetro de poro en las perovskitas también disminuye con el incremento en la cantidad de níquel presente, producto de una mayor distribución del elemento metálico Ni en superficie, tal que, se generan sitios activos disponibles para la reacción RSM (ver figura 6).

### 3.4 Test Catalítico

#### 3.4.1 Test Catalítico 1. Reformado seco de metano

##### 3.4.1.1 Respuesta del TCD

El factor de respuesta del detector de conductividad térmica, TCD, del cromatógrafo de gases (CGases) fue determinada, usando Ar como gas de arrastre y un flujo de 30 mL/min en el sistema de columnas internas del CGases.

El horno del CGases operó en condiciones isotérmicas, ~ 150 °C; El factor de respuesta es diferente para cada compuesto, ver tabla 5.

Tabla 5. Respuesta del Detector de Conductividad Térmica, TCD, respecto al CO.

Compuesto	Respuesta del TCD respecto al CO
CH <sub>4</sub>	3,76
CO <sub>2</sub>	1,26
H <sub>2</sub>	8,29
CO	1,00

##### 3.4.1.2 Pre-tratamiento de P/NiFe

Se colocaron 0,300 g de catalizador dentro de un reactor de cuarzo en forma de U, luego, se realizó el pre-tratamiento del sólido, pasando H<sub>2(g)</sub> a razón de 30 mL/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C, donde permaneció durante 15 minutos.

##### 3.4.1.3 Sistema de reacción para RSM

Luego del pre-tratamiento, se dejó pasar la mezcla de

reacción compuesta por metano y dióxido de carbono con un flujo total de 40 mL/min, a través del lecho catalítico (20 mL CH<sub>4</sub> / 20 mL CO<sub>2</sub>). La perovskita fue sometida a una temperatura fija de reacción (650, 675 y 700°C), donde permaneció unas tres (03) horas. La figura 7 muestra el ciclo de análisis estudiado.

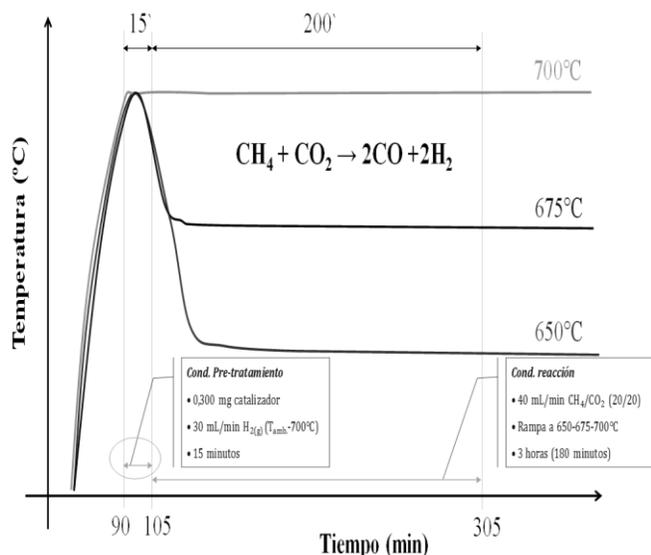


Fig. 7. Distribución del volumen de poro en función del diámetro de poro, para los óxidos tipo perovskitas.

### 3.4.1.4 Resultados del Test Catalítico para RSM

#### 3.4.1.4.1 Conversión de Metano

Las conversiones *promedio* de metano para las perovskitas serie P/NiFe a 700, 675 y 650 °C, luego de unos 200 minutos de reacción, se muestran en la figura 8 (ver tabla 6).

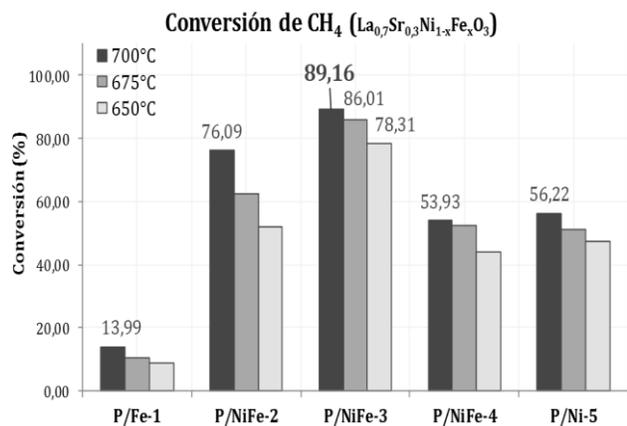


Fig. 8. Conversiones promedio de metano, para las perovskitas serie P/NiFe (La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>), a 700, 675 y 650°C.

Se observa en todos los sólidos que la conversión de metano es mayor mientras se aumenta la temperatura.

Además, la conversión del hidrocarburo se incrementa al aumentar la fracción de níquel, hasta una proporción en particular (P/NiFe-3), donde se encuentran en iguales cantidades molares, tanto el hierro como el níquel; esto podría indicar que el níquel se encuentra con fuerte interacción en la estructura de la perovskita, favoreciendo la actividad catalítica hacia el craqueo del metano, con bastante resistencia a la deposición de carbono (García y col., 2010).

El orden de conversión promedio de metano, para los catalizadores sintetizados fue:

$$\text{P/NiFe-3 (700°C)} > \text{P/NiFe-3 (675°C)} > \text{P/NiFe-3 (650°C)}$$

En este caso, parece existir un efecto sinérgico entre los metales hierro y níquel (en ciertas proporciones límites) que optimiza las propiedades del sitio activo, mejorando las conversiones de metano.

#### 3.4.1.4.2 Conversión de Dióxido de Carbono

Las conversiones *promedio* de CO<sub>2</sub> para las perovskitas serie P/NiFe a 700, 675 y 650 °C, luego de unos 200 minutos de reacción, se muestran en la figura 9 (ver tabla 6).

La conversión del dióxido de carbono es favorecida respecto del metano, en todos los catalizadores preparados, posiblemente debido a la presencia de reacciones colaterales como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua (Bodrov y col., 1967).

El orden de conversión promedio de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, para los catalizadores sintetizados fue:

$$\text{P/NiFe-3 (700°C)} > \text{P/NiFe-3 (650°C)} > \text{P/NiFe-3 (675°C)}$$

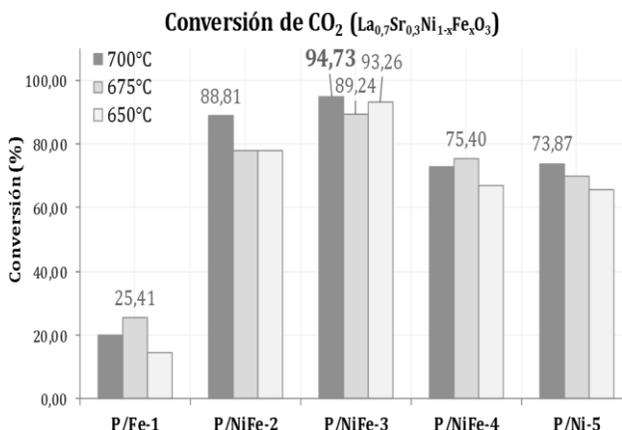


Fig. 9. Conversiones promedio de CO<sub>2</sub>, para las perovskitas serie P/NiFe (La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>), a 700, 675 y 650°C.

### 3.4.1.4.3 Relación molar de Productos $H_2$ y $CO$

La relación *promedio* de los productos del RSM ( $H_2$  y  $CO$ ), para las perovskitas serie P/NiFe a 700, 675 y 650 °C, luego de unos 200 minutos de reacción, se muestran en la figura 10 (ver tabla 6).

Todas las relaciones molares de los productos de la reacción RSM, muestran valores por debajo de la unidad, indicando que ocurre simultáneamente la reacción inversa de desplazamiento de agua, lo que provoca un incremento en la cantidad de  $CO$  y por consiguiente, una disminución de la relación final del gas de síntesis (Lugo y col., 2010; Tamilselvi y col., 2013).

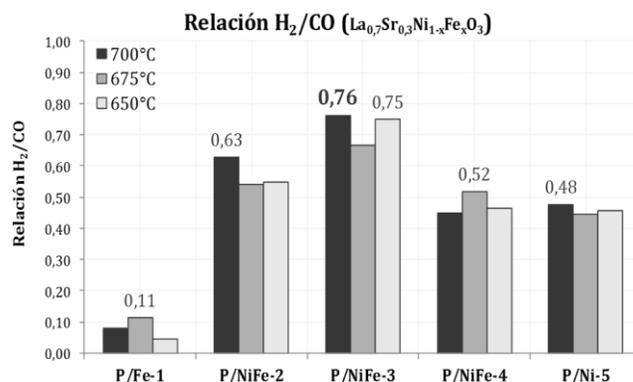


Fig. 10. Relación promedio de productos, para las perovskitas serie P/NiFe (La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>), a 700, 675 y 650°C.

Tabla 6. Conversiones promedio para las perovskitas tipo P/NiFe a 700, 675 y 650°C.

Perovskita	Valores PROMEDIOS a 700°C					
	Conversión CH <sub>4</sub> (%)	Conversión CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO	Selectividad H <sub>2</sub> (%)	Selectividad CO (%)	Selectividad (H <sub>2</sub> /CO)
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub>	13,99	20,07	0,08	6,19	69,45	75,64
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,3</sub> Fe <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub>	76,09	88,81	0,63	33,45	60,88	94,33
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	89,16	94,73	0,76	34,06	55,78	89,84
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,3</sub> O <sub>3</sub>	53,93	72,91	0,45	28,56	69,05	97,60
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> NiO <sub>3</sub>	56,22	73,87	0,48	28,74	68,26	96,99
Perovskita	Valores PROMEDIOS a 675°C					
	Conversión CH <sub>4</sub> (%)	Conversión CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO	Selectividad H <sub>2</sub> (%)	Selectividad CO (%)	Selectividad (H <sub>2</sub> /CO)
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub>	10,68	25,41	0,11	11,01	85,31	96,31
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,3</sub> Fe <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub>	62,47	78,00	0,54	29,99	63,46	93,45
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	86,01	89,24	0,67	32,52	58,03	95,52
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,3</sub> O <sub>3</sub>	52,22	75,40	0,52	28,46	64,00	92,46
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> NiO <sub>3</sub>	51,28	69,71	0,45	27,35	68,17	90,56
Perovskita	Valores PROMEDIOS a 650°C					
	Conversión CH <sub>4</sub> (%)	Conversión CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO	Selectividad H <sub>2</sub> (%)	Selectividad CO (%)	Selectividad (H <sub>2</sub> /CO)
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub>	8,70	14,48	0,04	4,36	79,82	84,18
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,3</sub> Fe <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub>	51,83	78,05	0,55	30,38	63,41	93,79
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	78,31	93,26	0,75	33,13	55,49	88,62
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,3</sub> O <sub>3</sub>	43,91	66,88	0,47	27,22	65,69	92,90
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> NiO <sub>3</sub>	47,44	65,79	0,46	27,94	67,97	95,91

La perovskita P/Fe-1 presentó los valores de relación molar  $H_2/CO$  más bajos de todos los catalizadores, indicando menor presencia de la reacción secundaria de desplazamiento de vapor de agua (como se observó en las conversiones promedio de dióxido de carbono).

### 3.4.1.4.4 Selectividad hacia Syngas ( $H_2$ y $CO$ )

Las selectividades *promedio* del gas de síntesis (*syngas*) para las perovskitas serie P/NiFe a 700, 675 y 650 °C, luego de unos 200 minutos de reacción, se muestran en la figura 11 (ver tabla 6).

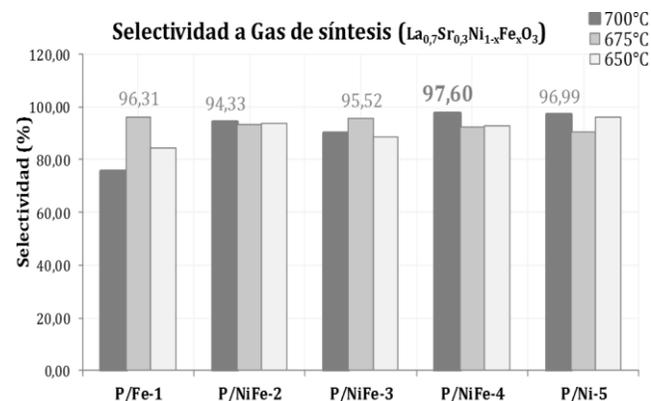


Fig. 11. Selectividades promedio de Syngas, para las perovskitas serie P/NiFe (La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>), a 700, 675 y 650°C.

La selectividad a gas de síntesis es alta para la serie P/NiFe, cercana al 95% para casi todas las perovskitas; sin embargo, sólo los sólidos bimetálicos (hierro y níquel) pudieran mostrar un interés real, ya que esta selectividad puede indicar que estas perovskitas presentan buena distribución de los sitios activos (la fase metálica, en especial el níquel), con fuerte interacción con la estructura del sólido, ideales para la adsorción y posterior interacción entre los reactivos, para la formación de hidrógeno y monóxido de carbono (García y col., 2010). El orden de selectividad promedio a gas de síntesis, para los catalizadores sintetizados fue:

P/NiFe-4	>	P/Ni-5	>	P/Fe-1
(97,60%)		(96,99%)		(96,31%)
(700°C)		(700°C)		(675°C)

En general, el hierro parece darle al catalizador una estabilidad térmica adicional, que tiende a mejorar la selectividad hacia el gas de síntesis.

### 3 Conclusiones

Se sintetizaron perovskitas a través del método de combustión en solución, SCS; esta metodología permite obtener partículas de tamaño nanométrico de manera rápida, eficiente y económica.

La FTIR permitió observar múltiples bandas características de interacciones metal-oxígeno, entre los 800 y los 400  $\text{cm}^{-1}$ .

La difracción en polvo demostró la presencia de una fase cristalina mayoritaria correspondiente a un óxido tipo perovskita bimetálica. La sustitución del hierro por el níquel en los sólidos, provoca un cambio en la estructura, dirigiéndola a otra perovskita monometálica, debido a las elevadas temperaturas de calcinación. Un estimado del tamaño de los dominios cristalinos para el pico de difracción de mayor intensidad de la fase predominante (hkl 200) fue calculado, encontrando que los sólidos presentan un tamaño nanométrico, es decir, tamaños menores 100 nm.

El análisis textural mostró que la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbido en los sólidos está por debajo de los 40  $\text{cm}^3/\text{g}$ , atribuyéndose a la presencia de áreas superficiales pequeñas (< 34 $\text{m}^2/\text{g}$ ) para dichos materiales, indicando la posible presencia de partículas con tamaños en el orden de los nanómetros. Las isotermas obtenidas presentan la forma típica tipo II, además de un ciclo de histéresis tipo H3, correspondientes generalmente a sólidos constituidos de agregados o aglomerados de partículas.

La sustitución parcial del Fe por el Ni, favorece la actividad y selectividad de la reacción de RSM hacia la formación de gas de síntesis. Las perovskitas muestran una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción, indicando su resistencia a la sinterización y desactivación por deposición de carbono. Las actividades tienden a aumentar mientras aumenta la temperatura.

El orden de conversión promedio de metano, para las perovskitas fue:

P/NiFe-3	>	P/NiFe-3	>	P/NiFe-3
(89,16%)		(86,01%)		(78,31%)
(700°C)		(675°C)		(650°C)

Existe un efecto sinérgico entre el hierro y el níquel (en ciertas proporciones límites), que optimiza las propiedades del sitio activo, mejorando las conversiones de metano.

La conversión de  $\text{CO}_2$ , se ve favorecida respecto del metano en todas las perovskitas, debido a reacciones secundarias simultáneas, como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua. La relación molar de los productos de la reacción,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , muestran valores por debajo de la unidad, corroborando la presencia de la reacción inversa de desplazamiento de agua.

La selectividad a gas de síntesis es alta para serie P/NiFe, ~ 95% para casi todos los sólidos, indicando una buena distribución de los sitios activos con fuerte interacción con la estructura del sólido. Es posible que el hierro le otorgue al catalizador una estabilidad térmica adicional, que tiende a mejorar la selectividad hacia el gas de síntesis.

El catalizador con mejor performance fue el sólido P/NiFe-3 ( $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ ) quien presentó 89,16 % de conversión de  $\text{CH}_4$  y un 89,84 % de selectividad hacia Syngas a 700 °C.

### Referencias

- Agencia Central de Inteligencia, CIA, SA, Natural gas - proved reserves. The World Factbook. Disponible online en: <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/rankorder/2253rank.html> Consultado: 27 de diciembre de 2019.
- Anacona O, García D, Kiminami R, Raigoza C, 2013, Efecto de la temperatura en la estructura cristalina de polvos cerámicos de  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  obtenidos por el método de reacción por combustión, Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 33(1), pp. 108-115.
- Armor J, 1999. The multiple roles for catalysis in the production of  $\text{H}_2$ . Applied Catalysis A: General, Vol. 176, pp. 159-176.
- Askeland D, Phulé P, 2004, Ciencia e ingeniería de los materiales, Thomson, México, pp. 131.
- Bodrov IM, Apelbaum LO, 1967, Reaction kinetics of methane and carbon dioxide on a nickel surface, Kinetics and Catalysis, Vol. 8, 326.
- Catalina SM, 2008, Análisis de las Propiedades Estructurales y Magnetoeléctricas de la Manganita  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$ , Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, pp. 4.
- Civera A, Pavese M, Saracco G, Specchia V, 2003, Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion, Catalysis Today, Vol. 83, pp. 199-211.

- Chick L, Pederson L, Maupin G, Bates J, Thomas L, Exarhos G, 1990, Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders, *Materials Letters*, Vol. 10, pp. 6-12.
- Edwards J, Maitra A, 1995, The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications, *Fuel Processing Technology*, Vol. 42(2-3), pp. 269-289.
- ENAGAS 2011. Gas Natural reservas en Venezuela. Disponible online en: <http://www.enagas.gob.ve/info/gasnatural/reservasvzla.php> Consultado: 03 de febrero de 2020.
- Gaceta oficial N° 40529, octubre de 2014. Ministerio del Poder Popular de Petróleo. Reservas probadas remanentes de gas natural. Disponible online en: <http://www.minpet.gob.ve/index.php/es-es/> Consultado: 04 de febrero de 2020.
- García E, Rondón J, Belandria L, Meléndez H, Lugo C, Imbert F, 2010, Dry methane reforming over Ni-Co supported by impregnation on MgO nanoparticles, *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 31(2), pp. 77-82.
- Gómez J, 2010, Síntesis y caracterización del sistema LaSrCrFeO<sub>3</sub> soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna, Tesis Doctoral en Ciencias Químicas, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, pp. 156-158.
- González-Cortes S, Imbert F, 2013, Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS), *Applied Catalysis A: General*, Vol. 452, pp. 117-131.
- Haye E, Bruyere S, André E, Boulet P, Barrat S, Capon F, Miska P, Migot S, Carteret C, Coustel R, Gendarme C, Diliberto S, Munnik F, 2016, LaFeO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> perovskite thin films: Nitrogen location and its effect on morphological, optical and structural properties, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 724, pp. 74-83.
- Hernández J, Castillo S, Esparza H, Téllez E, Duarte J, 2006, Síntesis y caracterización de nano-monocristales de Glicina-Nitrato de Sodio, GSN, con propiedades ópticas no-lineales, *Tecnura*, Vol. 9(18), pp. 4-9.
- Langford J, Wilson A, 1978, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 11, pp. 102-113.
- Laya C, Morao L, Navas Y, 2004, Contribución del gas natural en el desarrollo del potencial industrial y energético del país. Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Núcleo Anzoátegui, Universidad de Oriente, pp. 2-8. Disponible online en: <https://www.monografias.com/trabajos17/gas-natural/gas-natural.shtml> Consultado: 04 de febrero de 2020.
- Lugo C, García E, Rondón J, Meléndez H, Pérez P, Del Castillo H, 2010, Síntesis de óxidos mixtos de Co, Ni y Cu sobre MgO por el método de combustión con urea y estudio en la reacción de reformado seco de metano con CO<sub>2</sub>. *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 31(1), pp. 53-60.
- Lugo C, Pérez M, Quintero M, Rondón J, Pérez P, D'Angelo R, Meléndez H, Villarroel M, Rodríguez P, Imbert F, Del Castillo H, 2017, Estudio de la reacción de Reformado seco de Metano utilizando óxidos mixtos tipo perovskitas de La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>. *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 38(1), 17-30.
- Lugo C, Pérez P, Pérez M, Rondón J, Meléndez H, García E, Rodríguez P, Imbert F, Del Castillo H, 2019, Study of reactions catalyzed as methane reforming and selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> on perovskites of type La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> obtained via SCS. Part I *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 40(2), 137-148.
- Mukasyan A, Costello C, Sherlock K, Lafarga D, Varma A, 2001, Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Properties, Separation and Purification Technology, Vol. 25, pp. 117-126.
- Mukasyan A, Epstein P, Dinka P, 2007, Solution combustion synthesis of nanomaterials", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 31, pp. 1789-1795.
- Neira A, Gómez J, Vera E, 2016, Synthesis and Characterization of a Simple La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> perovskite, *Revista de Ciencias (Universidad del Valle)*, Vol. 20(1), pp. 79-94.
- Nikolic A, Jovic N, Rogan J, Kremenovic A, Ristic M, Meden A, Antic B, 2013, Carboxylic acids and polyethylene glycol assisted synthesis of nanocrystalline nickel ferrites, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 6681-6688.
- Omari E, Omari M, Barkat D, 2018, Oxygen evolution reaction over copper and zinc co-doped LaFeO<sub>3</sub> perovskite oxides, *Polyhedron*, Vol. 156(1), pp. 116-122.
- Patil K, Aruna S, Mimani T, 1997, Combustion synthesis, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 2, pp. 158-165.
- Patil K, Aruna S, Mimani T, 2002, Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 6, pp. 507-512.
- Pérez M, Lugo C, Quintero M, Pérez P, Villarroel M, Rodríguez P, Imbert F, Del Castillo H, 2015, Synthesis of mixed oxide perovskites type La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> prepared by combustion in solution (SCS), *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 36(2), pp. 93-104.
- Ramos K, Jiménez Y, Linares C, 2015, Síntesis y caracterización de óxidos MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-fenton solar, *Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. 35(2), pp. 315-325.
- Rendón J, Moreno L, Valencia J, 2006, Síntesis y caracterización de perovskitas de LaCoO<sub>3</sub> por el método citrato, *Revista colombiana de Física*, Vol. 38(1), pp. 907-909.
- Rostrup-Nielsen J, Sehested J, Nørskov J, 2002, Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming, *Advances in Catalysis*, Vol. 47, pp. 65-139.

Silva B, Kulesza J, de Araújo D, Kienneman A, 2015, Nickel-based Catalyst Precursor Prepared Via Microwave-induced Combustion Method: Thermodynamics of Synthesis and Performance in Dry Reforming of CH<sub>4</sub>, *Materials Research*, Vol. 18(4), pp. 732-739.

Sithole M, Omondi B, Ndungu P, 2017, Synthesis and characterization of Ce<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite material: Potential cathode material for low temperature SOFCs, *Journal of Rare Earths*, Vol. 35(4), pp. 389-397.

Specchia S, Ciera A, Saracco G, 2004, In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners, *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 5091-5098.

Tamilselvi P, Yelilarasi A, Hema M, Anbarasan R, 2013, Synthesis of hierarchical structured MgO by sol-gel method, *Nano Bulletin*, Vol. 2(1), 130106.

Varma A, Mukasyan A, Deshpande K, Pranda P, Erii P, 2003, Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders: Mechanism, Characterization and Properties, *Materials Research Society Symposium Proceeding*, Vol. 800, pp. 113-125.

Wang K, Zhong P, Zhu J, 2009, Preparation of Highly Active and Stable Perovskite-like Catalyst by Combustion Method: Effect of Complex, *Catalysis Letters*, Vol. 131, pp. 672-675.

Yunes S., Machado F., Imbert F., 2000. Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes; CYTED, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

Zhao Y, Hong L, Hong J, Zhu J, 2004, Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical methods, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 87, pp. 149-153.

**Recibido:** 15 de septiembre de 2019

**Aceptado:** 05 de enero de 2020

**Briceño Castillo, Juan:** Licenciado en Química, 2015, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Estudiante Maestría en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, Laboratorio de Cinética y Catálisis, ULA. Correo electrónico: [juanbricas@gmail.com](mailto:juanbricas@gmail.com)

**Lugo González, Claudio Antonio:** Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2017, ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis.

**García, Edder:** Doctor en Físicoquímica 2012, UCB, Investigador en TU-Kaiserslautern, Laboratory of Engineering Thermodynamics, Department of Mechanical and Process Engineering. Correo electrónico: [edder.garcia-manzano@mv.uni-kl.de](mailto:edder.garcia-manzano@mv.uni-kl.de)

**Rondón Contreras, Jairo:** Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2015, Universidad de Los Andes. Gerencia de Producción, PDVSA-Gas, Maracaibo 4002, Venezuela. Correo electrónico: [rondonjx@pdvsa.com](mailto:rondonjx@pdvsa.com)

**Pérez Dávila, Patricia:** Doctora en Química de Medicamentos, 2017, Instituto de Investigaciones Científicas, Facultad de Farmacia y Bioanálisis, Universidad de los Andes. Correo electrónico: [patriciap@ula.ve](mailto:patriciap@ula.ve)

**Rodríguez Sulbarán, Pedro:** Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2016, ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: [pedrojrs@ula.ve](mailto:pedrojrs@ula.ve)

**Del Castillo, Héctor:** Doctor en Química, Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: [delcasti@ula.ve](mailto:delcasti@ula.ve)

**Imbert, Fredy Emilio:** Post-Doctorado en Química, 1993, Université de Poitiers, Francia. Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: [freddy.imbert@gmail.com](mailto:freddy.imbert@gmail.com)

