

Estudio de la reacción de Reformado seco de Metano utilizando óxidos mixtos tipo perovskitas de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$.

Study of the reaction of dry reforming of methane using mixed oxide perovskites type $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$.

Lugo Claudio*¹, Pérez Manuel¹, Quintero Mahiceth¹, Rondón Jairo², Pérez Patricia³, D'Angelo Renato¹, Meléndez Hildemaro², Villarroel Marlin¹, Rodríguez Pedro¹, Imbert Fredy¹, Del Castillo Héctor¹.

¹Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, ULA, Mérida, 5101, Venezuela

¹Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, ULA, Mérida, 5101, Venezuela

²Gerencia General de Producción, PDVSA-Gas, Anaco 6003, Venezuela

*claudiolugo@ula.ve

Resumen

Una serie de óxidos mixtos con estructura tipo perovskita (ABO_3) fueron preparados por el método de combustión en solución (SCS), variando el combustible (glicina [$\Phi=0,9$] y sacarosa [$\Phi=1$]) y el tipo de ignición (horno eléctrico y radiación microonda). Los sólidos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia por energía dispersiva de rayos-X (EDX), difracción de rayos-X (DRX), área superficial específica medida por el método BET. Los sólidos preparados con glicina presentan tamaños promedio de las nanopartículas (33 nm) mayores a los obtenidos con sacarosa (16 nm). Los resultados muestran que con glicina se favorece la fase perovskita, mientras que con sacarosa se favorece otra fase del tipo $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$. Los catalizadores más activos, estables y con mayor rendimiento a gas de síntesis (H_2+CO), a partir del reformado seco (CO_2) de metano, fueron los catalizadores con sacarosa como combustible y con ignición vía microonda.

Palabras clave: Óxidos mixtos, perovskitas, nanoestructurados, La_2O_3 .

Abstract

A series of mixed oxides with structure type perovskite (ABO_3) were prepared by solution combustion synthesis (SCS), changing the fuel (glycine [$\Phi = 0,9$] and sucrose [$\Phi = 1$]) and the type of ignition (electrical oven and radiation microwave). The solid were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), superficial specific area (BET). The solid prepared with glycine present sizes average of the nanoparticles (33 nm) bigger than the obtained ones with sucrose (16 nm). The perovskite phase it is obtained with glycine, whereas with sucrose it is obtained another phase type $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$. The catalysts more active, stables and with major yield syngas (H_2+CO), from the dry (CO_2) reforming of methane, were the catalysts with sucrose as a fuel and ignition via microwave.

Key words: Mixed oxides, perovskites, nanostructured, La_2O_3 .

1 Introducción

El gas natural en la actualidad es un componente vital en el suministro de energía a nivel mundial, ocupando el 23% de la demanda total (IEA 2011). Entre los combustibles de origen fósil es el más limpio durante la combustión, dado que los niveles de subproductos liberados a la atmósfera son menores (Wang 2009b). La composición del gas

natural depende del lugar en donde se forma. La composición promedio del gas natural venezolano es de 82% metano (CH_4), 10% de etano (C_2H_6), 3,7% de propano (C_3H_8) y 0,2% de dióxido de carbono (CO_2). El producto finalmente entregado y utilizado es el metano, así como la pequeña fracción de etano (Armor 1999).

Venezuela posee la octava reserva mundial de gas natural ($5,52 \times 10^{12} \text{m}^3$) y gran parte de éste está asociado al petróleo (Economides y col., 2009, Gaceta oficial 2011). En la

actualidad, buena parte de este gas se quema en mechurrios y se suelta a la atmósfera, ocasionando pérdidas económicas a la nación, además de causar un impacto medio ambiental. El problema de control surge por la dificultad en el transporte y el almacenamiento. Las tecnologías que se disponen actualmente en la industria del gas natural, como: el gas natural licuado (GNL) y los sistemas de gaseoductos, no son soluciones completas al transporte y al almacenamiento. Además, no son técnica y económicamente factibles (Nikolaou y col., 2009). Una tecnología alternativa es la conversión del gas natural a combustibles líquidos (GTL), la cual es una solución a los problemas de almacenamiento y transporte, ya que los productos líquidos son más fáciles de transportar y almacenar. Los productos que se obtienen a partir de la conversión de gas natural a combustibles líquidos son muy similares a las de aquellos que se derivan del refinamiento tradicional del petróleo, e incluso con mejores características (Duncan 2004).

Las tecnologías (GTL), se clasifican en conversión directa de gas natural en combustibles líquidos y en conversión indirecta mediante gas de síntesis (syngas). Esta última con una larga historia de desarrollo. Además, constituye la base para la producción de una gran variedad de productos químicos en la industria petroquímica. El gas de síntesis puede ser producido a partir del reformado de metano (gas natural) mediante vapor de agua, por oxidación parcial de metano, reformado autotérmico y reformado seco con CO_2 . De todos los procesos de reformado de metano, el reformado seco produce un gas de síntesis más rico en CO, que es el más apropiado para su implementación en síntesis de compuestos químicos. Sin embargo, en el reformado seco la desactivación del catalizador por medio de la deposición de carbón es más pronunciada, dada la menor relación H/C en la alimentación. De todo esto, resulta el enorme interés en desarrollar catalizadores estables y activos para la reacción de reformado seco de metano (Wang 2009b).

En los últimos años la preparación de sólidos heterogéneos ha tenido un avance prometedor para tratar de disminuir las emisiones de contaminantes al medio ambiente, de allí la necesidad de desarrollar estos sólidos con altas áreas superficiales específicas.

Entre los óxidos metálicos mixtos, aquellos cuya fórmula viene dada por ABO_3 tienen en la mayoría de los casos la estructura cristalina de perovskita. Se ha encontrado que esta clase de óxidos presentan características interesantes, que hacen que este tipo de materiales sea ampliamente utilizado como sólidos para distintos procesos catalíticos (Peña y col., 2001).

Es posible encontrar una gran variedad de métodos químicos efectivos en la preparación de óxidos tipo perovskita, algunos de ellos son: Síntesis por coprecipitación (Pecchi y col., 2008), método del citrato (Mc Carty y col., 1990), método por microemulsión (Wallin y col., 2004), liofilización (González y col., 1997), método con agente modelador (Wang y col., 2008, Gao y col., 2008) y síntesis por combustión (SC) (Specchia y col., 2004, Wang y col.,

2009a, Civera y col., 2003).

Las ventajas de los métodos por combustión sobre otras técnicas químicas son, el uso de la energía química menos costosa en lugar de energía externa, la alta velocidad del proceso debido al calentamiento progresivo del frente de combustión, el calor liberado capa por capa asegura la posibilidad de operar con grandes cantidades de materia y de incorporarlo en una línea de producción a nivel industrial.

La alta temperatura de combustión en la síntesis por combustión en solución (SCS), garantiza una alta pureza y cristalinidad del producto, característica que permite omitir un paso adicional como por ejemplo las calcinaciones a altas temperaturas (Moore y col., 1995a, 1995b). El bajo tiempo de residencia de las altas temperaturas, reduce la aparición de la sinterización. Por otra parte, la gran cantidad de gases que se forman durante la SCS inhiben el crecimiento de la partícula, y se favorece la obtención de polvos muy finos (Varma y col., 2003).

El objetivo del presente trabajo es la preparación de óxidos mixtos tipo perovskitas, compuestas de metales (La, Sr, Ni y Al), mediante la síntesis por combustión en solución (SCS), empleando varios combustibles como la glicina y la sacarosa y variando la ignición (horno eléctrico y microonda). Posteriormente, se espera probar estos sólidos en la reacción de reformado seco de metano con dióxido de carbono, CO_2 , midiendo su actividad y selectividad hacia la formación de gas de síntesis H_2/CO .

2 Parte experimental

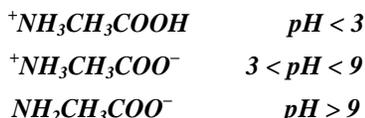
2.1.- Síntesis de las Perovskitas (óxidos mixtos)

La preparación de los óxidos mixtos tipo perovskita se basó en la síntesis por combustión en solución (SCS). Este método fue descrito por Patil (Patil y col., 1997, 2002), por Mukasyan y Varma (Mukasyan y col., 2001, 2007, Varma y col., 2003), y recientemente revisado por González e Imbert (González-Cortes y col., 2013).

2.1.1.- Ruta con Glicina

El valor del coeficiente estequiométrico elemental ($\Phi=O/F$) utilizado en esta ruta de síntesis fue de $\Phi=0,9$ (usar un valor de $\Phi=1$ provoca una reducción del área específica de los catalizadores en un 50%, debido a la sinterización de las partículas).

Los nitratos y la glicina fueron disueltos en agua desionizada en una relación 2:1 masa de agua con respecto a la masa de los nitratos/glicina a 60°C en constante agitación por 10min. El pH se ajustó entre 4,7-5,0 gota a gota con NH_4OH al 30% (Chick y col., 1990), para garantizar la complejación de los cationes metálicos en solución y el combustible. La glicina es un aminoácido por lo que contiene un grupo carboxilo y un grupo amino. Al cambiar el pH en la solución la glicina puede existir en una de las tres formas siguientes:



El carácter zwitteriónico sólo se consigue en el intervalo de pH 3-9, permitiendo la complejación con cationes de distintos radios iónicos. Se ha reportado que varios cationes metálicos forman eficazmente complejos con el ion carboxilato (Chick y col., 1990). De este modo, se evita la precipitación de los metales y se mejora la homogeneidad, mientras se eleva la temperatura cuando se induce la ignición para que ocurra la combustión en el proceso.

En el intervalo de pH entre 4,7-5,0 la mezcla precursora en solución exhibe un aumento en la viscosidad y se observa un cambio de color de verde claro a un azul-violeta, lo cual indica la formación de un complejo entre la glicina y los cationes metálicos.

Ignición vía Horno:

La mezcla precursora se colocó en una cápsula de cuarzo y **se introdujo en un horno tubular provisto de un controlador de temperatura. El calentamiento se realizó a una velocidad de 6°C/min hasta una temperatura de 500°C. La ignición ocurre entre los 275-279°C. La combustión ocurre de manera controlada durante 4-5 segundos generándose llamas y una gran cantidad de gases.**

Ignición vía Microondas:

La mezcla precursora se colocó en una cápsula de porcelana y se tapó con otra cápsula de porcelana modificada con algunos orificios. La radiación microonda (2,45 GHz) se realizó sobre la mezcla precursora con un horno doméstico marca Hoover modelo HVM0-1704 de 700W de potencia, voltaje de alimentación 120V AC 60Hz. El microondas se ajustó a un 78-79% de su capacidad máxima generando 550W de potencia continua (Zhao y col., 2004). La ignición ocurre a los 15 segundos de iniciada la radiación. La combustión se mantiene entre 2-3 segundos, generándose llamas y gran cantidad de gases, seguidos de pulsos de plasma debido a la ionización de los gases, elevando aún más la temperatura por 5-7 segundos. El tiempo total de radiación de la mezcla precursora fue de 30 segundos para todos los casos.

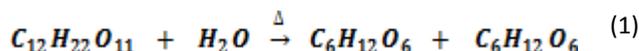
Nomenclatura de los sólidos:

Los sólidos sintetizados por la ruta con glicina se describen en la tabla 1. Cuando se utiliza un valor $\Phi=0,9$, se requiere una relación molar entre los nitratos trivalentes y la glicina 1:1,5. Además, la relación molar entre los nitratos divalentes y la glicina es 1:1.

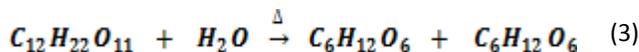
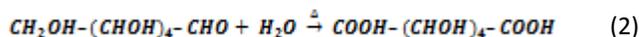
2.1.2.- Ruta con Sacarosa

El parámetro Φ utilizado en esta ruta de síntesis fue de $\Phi=1$. Los nitratos y la sacarosa fueron disueltos en agua desionizada en una relación 2:1 masa de agua con respecto a la masa de los nitratos/sacarosa, a una temperatura de 60°C en constante agitación por 10min. El pH se ajustó entre 1,0-1,3 gota a gota con HNO₃ diluido. La solución se gelifica (gel traslucido verde). El gel resultante se debe a una policondensación de las especies CH₂OHCOOH, que se oxidan en el medio ácido y los complejos de ácido sacárico y ácidos hidroxílicos (Das 2001, Prabhakaran y col., 2005).

La sacarosa es un disacárido, este se hidroliza en glucosa y fructosa en presencia de H⁺ en solución. Estos protones son proporcionados por el ácido nítrico (ec. 1) y, al mismo tiempo el HNO₃ evita la recristalización de la sacarosa.

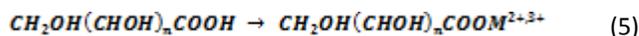
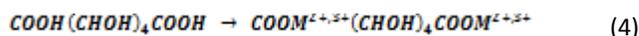


Los productos de la hidrólisis, glucosa y fructosa, se oxidan en el medio ácido (ecs. 2 y 3). El producto de la oxidación de la glucosa (aldosa) es el ácido sacárico, mientras que la fructosa (cetosa) puede oxidarse en dos tipos de ácidos hidroxílicos: ácido glicólico y trihidroxi-ácido butírico. Estos productos de la oxidación contienen grupos -COOH y grupos -OH, que formarían complejos con los cationes metálicos para evitar la precipitación.



Existen varias rutas complejantes posibles. El ácido sacárico con dos grupos -COOH puede combinar los iones metálicos y formar -COOM³⁺, -COOM²⁺ que son estables, mientras que el ácido hidroxílico puede formar complejos con iones metálicos a través de los grupos -COOH (ecs. 4 y 5).

Además, los grupos hidroxilo -OH en los ácidos hidroxílicos también tienen propiedades quelantes. Sin embargo, su capacidad quelante es bastante débil si se compara con la de los grupos -COOH.



Por último, la solución se gelifica (gel traslucido verde) y no se observan formaciones de precipitados. El gel resultante se debe posiblemente a una policondensación de las especies CH₂OHCOOH, que se oxidan en el medio ácido y los complejos de ácido sacárico y ácidos hidroxílicos (Prabhakaran y col., 2005).

Ignición vía Horno:

La ignición del gel precursor se realizó dentro de un horno tubular provisto de un controlador de temperatura, el calentamiento se realizó a una velocidad de 10°C/min hasta una temperatura de 500°C. La ignición ocurre en el intervalo de 180-185°C. La combustión ocurre de manera latente con leve presencia de llamas, en un tiempo de 8-10 segundos, formándose además una gran cantidad de gases.

Ignición vía Microondas:

La radiación microonda se realizó del mismo modo que en la ruta con glicina, la única diferencia es el tiempo total de radiación del gel precursor. En este caso el tiempo

es de 60 segundos. La ignición ocurre en promedio a los 35 segundos, de iniciada la radiación. Mientras, que la combustión transcurre entre 7-9 segundos sin presencia de llamas, generándose una gran cantidad de gases. En este método se generó uno o dos pulsos de plasma (blanco-violeta) en al menos 1 segundo.

Nomenclatura de los sólidos:

Los sólidos sintetizados por la ruta con sacarosa se describen en la tabla 1. Cuando se utiliza un valor $\Phi=1$, se requiere una relación molar entre los nitratos trivalentes y la sacarosa de 5/16. La relación molar entre los nitratos divalentes y la sacarosa es 5/24

Tabla 1. Sólidos sintetizados con distintos carburantes (Glicina y Sacarosa), tipo de ignición y nomenclatura.

Sólido	Ignición	Nomenclatura		(La+Al)/(Sr+Ni)	Al/Ni
		SACAROSA	GLICINA		
La _{0,6} Sr _{0,4} Ni _{0,1} Al _{0,9} O ₃	Microonda	MS/06-01	MG/06-01	1,5/0,5	9
La _{0,6} Sr _{0,4} Ni _{0,1} Al _{0,9} O ₃	Horno	HS/06-01	HG/06-01	1,5/0,5	9
La _{0,6} Sr _{0,4} Ni _{0,2} Al _{0,8} O ₃	Microonda	MS/06-02	MG/06-02	1,4/0,6	4
La _{0,6} Sr _{0,4} Ni _{0,2} Al _{0,8} O ₃	Horno	HS/06-02	HG/06-02	1,4/0,6	4
La _{0,6} Sr _{0,4} Ni _{0,3} Al _{0,7} O ₃	Microonda	MS/06-03	MG/06-03	1,3/0,7	2,33
La _{0,6} Sr _{0,4} Ni _{0,3} Al _{0,7} O ₃	Horno	HS/06-03	HG/06-03	1,3/0,7	2,33

2.2.- Técnicas de caracterización

La composición química de los óxidos mixtos sintetizados fue determinada mediante un microscopio FEI Quanta 200 FEG, equipado con un detector EDX SDD EDAX Apollo X (EDX). Las micrografías se realizaron en un microscopio FEI Quanta 200 FEG, provisto con un cañón de emisión de campo para mejorar la resolución espacial y un detector de electrones secundarios y retrodispersados (MEB). Las medidas de difracción de rayos-X, se realizaron en un difractómetro para polvo con un goniómetro marca Phillips modelo PW 1050/25 automatizado por Crystal Logic Inc (DRX). Para las medidas de área superficial específica por adsorción de nitrógeno, se empleó un QuantaSorb[®] Jr. Sorption system QSJR-2, 1986. Las medidas de reducibilidad del níquel en los sólidos se realizaron en un analizador TPD/TPR 2900 Mi-

cromeritics (RTP-H₂), con un detector de conductividad térmica (TCD).

3 Resultados y discusión*3.1.- Análisis químico por EDX*

Los resultados del análisis químico por EDX de los sólidos sintetizados se muestran en la tabla 2.

Todos los sólidos sintetizados tienen una relación estequiométrica muy similar a la propuesta nominalmente, sin embargo, los resultados obtenidos son solo una aproximación de los resultados máxicos. El valor estequiométrico del aluminio es el que se desvía más del valor nominal

Tabla 2. Análisis químico elemental EDX para los sólidos sintetizados por las rutas con Glicina y Sacarosa.

Sólido	Elemento	Valor nominal	Valor experimental	Dif. % nominal	Sólido	Elemento	Valor nominal	Valor experimental	Dif. % nominal
MG/06-01	O	3,0	2,84	-5,3	HG/06-01	O	3,0	2,65	-11,7
	Ni	0,1	0,10	0,0		Ni	0,1	0,11	10,0
	Al	0,9	1,31	45,6		Al	0,9	1,26	40,0
	La	0,6	0,61	1,7		La	0,6	0,67	11,7
	Sr	0,4	0,28	-30,0		Sr	0,4	0,30	-25,0
MG/06-02	O	3,0	2,46	-18,0	HG/06-02	O	3,0	2,35	-21,7
	Ni	0,2	0,23	15,0		Ni	0,2	0,23	15,0
	Al	0,8	1,10	37,5		Al	0,8	1,01	26,3
	La	0,6	0,69	15,0		La	0,6	0,68	13,3
	Sr	0,4	0,34	-15,0		Sr	0,4	0,37	-7,5
MG/06-03	O	3,0	2,60	-13,3	HG/06-03	O	3,0	2,97	-1,0
	Ni	0,3	0,28	-6,7		Ni	0,3	0,28	-6,7
	Al	0,7	1,12	60,0		Al	0,7	1,02	45,7
	La	0,6	0,68	13,3		La	0,6	0,62	3,3
	Sr	0,4	0,31	-22,5		Sr	0,4	0,30	-25,0

Sólido	Elemento	Valor nominal	Valor experimental	Dif. % nominal	Sólido	Elemento	Valor nominal	Valor experimental	Dif. % nominal
MS/06-01	O	3,0	2,97	-1,0	HS/06-01	O	3,0	2,85	-5,0
	Ni	0,1	0,11	10,0		Ni	0,1	0,10	0,0
	Al	0,9	1,25	38,9		Al	0,9	1,23	36,7
	La	0,6	0,59	-1,7		La	0,6	0,60	0,0
	Sr	0,4	0,27	-32,5		Sr	0,4	0,28	-30,0
MS/06-02	O	3,0	2,72	-9,3	HS/06-02	O	3,0	2,69	-10,3
	Ni	0,2	0,19	-5,0		Ni	0,2	0,16	-20,0
	Al	0,8	1,18	47,5		Al	0,8	1,29	61,3
	La	0,6	0,63	5,0		La	0,6	0,62	3,3
	Sr	0,4	0,30	-25,0		Sr	0,4	0,29	-27,5
MS/06-03	O	3,0	2,86	-4,7	HS/06-03	O	3,0	2,91	-3,0
	Ni	0,3	0,28	-6,7		Ni	0,3	0,29	-3,3
	Al	0,7	1,02	45,7		Al	0,7	1,00	42,9
	La	0,6	0,62	3,3		La	0,6	0,59	-1,7
	Sr	0,4	0,34	-15,0		Sr	0,4	0,35	-12,5

Estos valores de estequiometría se calcularon, suponiendo que los metales La, Sr, Ni, Al y el oxígeno ocupan sitios definidos en la estructura de la perovskita. En este caso la estequiometría nominal es $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$, ($x=0,6$), ($y=0,1; 0,2; 0,3$).

La desviación en los valores experimentales, respecto a los nominales puede atribuirse a la heterogeneidad de los sólidos. La mayor diferencia se presentó en los sólidos preparados empleando sacarosa como combustible (Garratt-Reed y col., 2003).

3.2.- Microscopia electrónica de barrido, MEB

Las imágenes MEB de los sólidos sintetizados empleando glicina y sacarosa como combustibles, se muestran en la figura 1.a y 1.b respectivamente (microescala de $5\mu\text{m}$), con el fin de estudiar la apariencia de los aglomerados de las partículas que constituyen dichos sólidos.

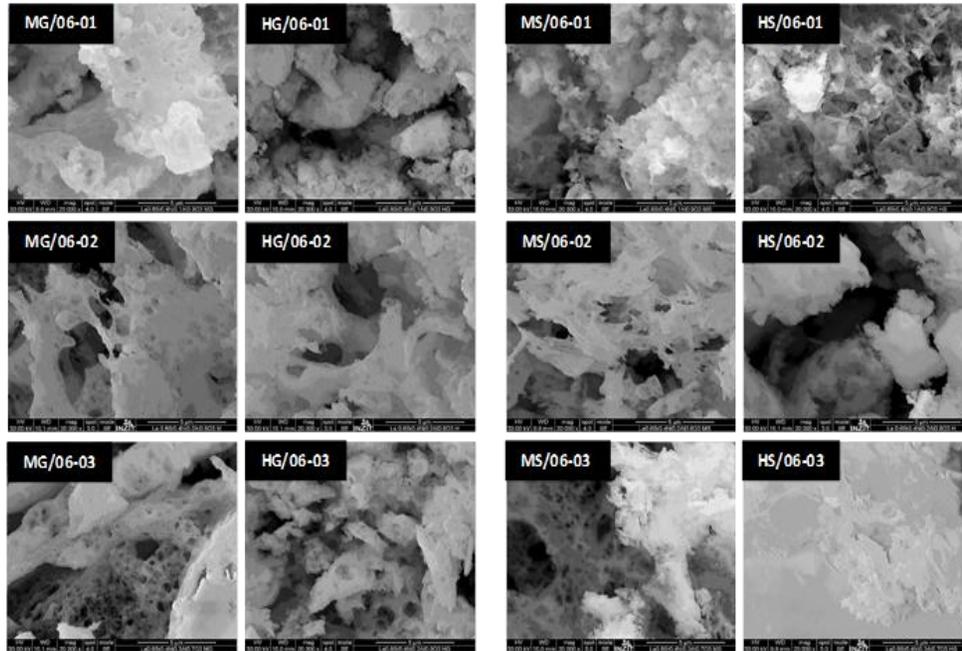


Fig. 1. Micrográficas MEB de los sólidos tipo $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ con a) Glicina y b) Sacarosa (microescala $5\mu\text{m}$).

En todas las micrográficas, se observó la presencia de aglomerados de partículas mayores a $30\mu\text{m}$. La formación de éstos es común si los sólidos están constituidos por partículas muy pequeñas en el orden de los nanómetros. El efecto de la atracción entre las partículas, se debe a las fuerzas electrostáticas que existen entre ellas.

Los aglomerados de estas partículas no tienen una morfología definida. La apariencia de estos es esponjosa, e irregular. La apariencia esponjosa que se observa es común para materiales sintetizados por SCS (Patil y col., 1997). Los poros que se distinguen, se deben a la gran cantidad de gases que se forman durante el proceso de combustión en la SCS (Patil y col., 2002). Se conoce que este efecto inhibe el crecimiento de las partículas y se favorece la obtención de polvos muy finos (Varma y col., 2003).

3.3.- Difracción de rayos X, DRX

En las figuras 2 y 3 se muestran los patrones de difracción de los sólidos sintetizados empleando glicina y sacarosa, respectivamente, como carburantes. Para poder identificar por comparación las fases presentes en los sólidos se utilizó el software X'Pert Highscore Plus 2.1 el cual permitió manejar la base de datos PDF2-2004 de la ICDD.

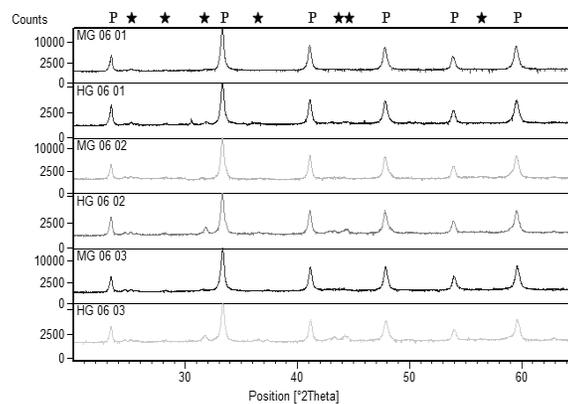


Fig. 2. Identificación de las fases presentes en los sólidos sintetizados empleando glicina. P = Perovskita ★ = $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$.

La fase que predomina en todos los sólidos es la fase perovskita (romboédrica) identificada por comparación con la ficha 01-083-0756 (Martínez-Lope y col., 1995). Se identificó además, una segunda fase que corresponde al óxido $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ en una menor proporción. La fase $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$, se identificó también al cotejarse con la ficha 01-087-0221 (Medarde y col., 1997). La presencia de esta fase se favorece con el aumento de la concentración de níquel en los sólidos preparados por la ruta con sacarosa.

La formación de la fase perovskita, se ve favorecida en los sólidos preparados por la ruta con glicina. Al utilizar glicina como combustible, se alcanzan mayores temperaturas durante el proceso de combustión, induciendo a

la formación de la fase perovskita (ver figuras 2 y 3).

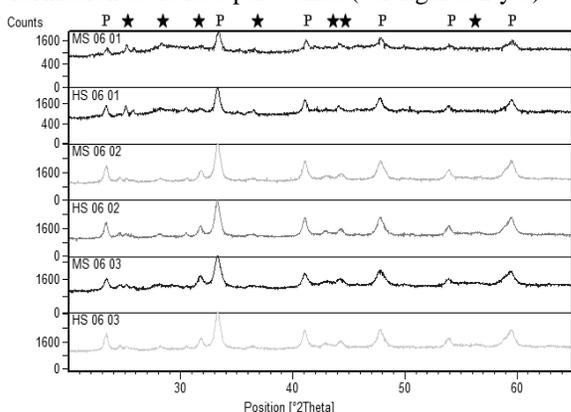


Fig. 3. Identificación de las fases presentes en los sólidos empleando sacarosa. P = Perovskita ★ = La_{2-x}Sr_xNiO₃.

A partir de los datos obtenidos de los patrones de difracción de rayos-X, se determinó el tamaño promedio en todos los sólidos, utilizando la ecuación de Scherrer (ec. 6) (Langford y col., 1978).

$$d(\text{nm}) = \frac{Kw \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad (6)$$

Kw = constante de Scherrer (0,9),

λ = longitud de onda (1,5406Å)

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

θ = posición del pico de difracción/2

Se utilizaron tres métodos para estimar el tamaño de las partículas que conforman los sólidos: 1) calculando directamente el valor de FWHM al pico máximo de difracción correspondiente al plano (104), 2) mediante el ajuste y refinamiento de todos los picos que corresponde a la fase perovskita utilizando funciones pseudo-Voigt, corrigiéndose el valor FWHM originado por el instrumento, 3) Ajustando el patrón con que se identificó la fase perovskita al patrón experimental. La deconvolución de los picos y ajustes también se realizan utilizando funciones pseudo-Voigt. Los valores calculados por los tres métodos se muestran en la tabla 3.

Los métodos utilizados para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas, dependen del grado de exactitud del valor FWHM. En el método 1, la única condición es tener un pico con apariencia simétrica, pero no se eliminan los errores de fondo (corrección base, ajuste del pico, error instrumental).

Los valores estimados para el tamaño de las nanopartículas cuando se emplean los métodos 2 y 3 son muy similares (ver tabla 3). Ambos métodos, se emplean con éxito en picos de difracción que presentan ensanchamientos asimétricos.

En el método 2, los ajustes de los picos se realizan hasta que el parámetro residual (% R) no varía en 0,1 % luego de cada ciclo de refinación. El refinamiento de los picos mejoran el cálculo, ya que se corrigen los errores de fondo (simetría de pico, corrección FWHM instrumental, corrección línea base). Además, el cálculo se realizó

en base a todos los picos presentes en la fase a estudiar y se asume que no hay presencia de más fases.

El método 3, también es un proceso de ajuste iterativo que se realiza en base a un modelo calculado indexado en la base de datos ICSD, para corregir los errores de fondo y refinar los picos de difracción. El proceso de ajuste de los picos se realiza hasta que los valores de los indicadores R_p y R_{wp} (factor del difractograma ponderado) no varían al siguiente ciclo de ajuste.

El tamaño de las nanopartículas varía dependiendo de la ruta de síntesis. En general, aumenta de la siguiente manera:

$$MG > HG > HS > MS$$

Las altas temperaturas durante el proceso de combustión cuando se utiliza glicina, favorecen el aumento del tamaño de las partículas; esto se debe posiblemente a la sinterización de las partículas.

Tabla 3. Tamaño promedio de las nanopartículas en los sólidos, calculados a partir de los tres métodos.

Sólido	Tamaño promedio de las nanopartículas (nm)		
	Método 1	Método 2	Método 3
MG/06-01	36,50	34,70	33,65
HG/06-01	35,30	33,80	32,90
MG/06-02	36,30	33,00	32,66
HG/06-02	34,70	32,10	32,26
MG/06-03	36,20	31,90	32,27
HG/06-03	34,00	31,10	31,76
MS/06-01	23,20	16,59	17,06
HS/06-01	23,10	17,20	17,85
MS/06-02	24,20	16,03	16,74
HS/06-02	20,60	17,10	18,17
MS/06-03	19,40	15,19	15,86
HS/06-03	20,80	17,10	17,93

El otro parámetro que varía en menor medida el tamaño de la partícula, es cuando se aumenta la relación Ni/Al en los sólidos. Los sólidos sintetizados empleando sacarosa como carburante presentan el menor tamaño de partícula, en comparación con aquellos preparados con glicina. Además, se observa que independientemente del método utilizado, la variación del tamaño de la partícula es mínima para cada método.

La incorporación de níquel en el sólido, no parece afectar el tamaño de las partículas para cada método, es decir, el tamaño permanece casi inalterado para cada sólido sin importar la variación de níquel. Ahora, es posible que la sustitución de Al por Ni en la estructura le confiera a éstos sólidos mayor estabilidad térmica, evitando la sinterización de las partículas, lo que conllevaría a la formación de partículas más grandes.

3.4.- Área superficial específica por punto único

Las mediciones de área superficial específica se realizaron mediante la ecuación BET por el método de punto único (ec. 7) y una presión relativa $P/P_0 = 0,1$ (Isernia

2000).

$$S = \frac{S_i}{W} \quad (7)$$

W = peso de la muestra (~300 mg),

S = área superficial específica en m^2/g

S_i = área superficial en m^2 (ecuación 3)

$$S_i = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \times \left(\frac{A}{A_c}\right) \times V_c \times \left(\frac{N A_{CS} P_a}{RT}\right) m^2 \quad (8)$$

P = presión parcial del adsorbato (64,18mmHg)

P_0 = presión de saturación del adsorbato (640,1mmHg)

A = área de la muestra (número de cuentas medidos por el *Quanta-Sorb® Jr Sorption system.QSJR-2*)

A_c = área calibración (número de cuentas medidos por el *Quanta-Sorb® Jr Sorption system.QSJR-2*)

V_c = volumen de calibración

N = número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$)

A_{CS} = área de la sección transversal de la molécula de adsorbato en m^2 . ($N_2=16,2 \times 10^{-20} m^2$)

P_a = presión Ambiente (0,8225atm)

R = constante de los gases ($82,1 \text{ atm.cm}^3/\text{mol.K}$)

T = temperatura de la calibración ($294^\circ K$)

Las medidas de área superficial específica por adsorción de nitrógeno se muestran en la tabla 4. Dicho valor varía respecto a la ruta de síntesis. Los sólidos sintetizados por la ruta con sacarosa, presentaron un área superficial específica mayor que los sólidos sintetizados por la ruta con glicina. En general, los materiales tipo óxido no presentan porosidad en su estructura, por lo que el área superficial está relacionada directamente con la superficie externa.

Tabla 4. Medidas de área superficial específica por punto único.

Sólidos	Área superficial específica (m ² /g)	Sólidos	Área superficial específica (m ² /g)
MG/06-01	6,5	MS/06-01	24,2
HG/06-01	7,1	HS/06-01	21,1
MG/06-02	7,3	MS/06-02	25,3
HG/06-02	8,4	HS/06-02	21,5
MG/06-03	9,2	MS/06-03	26,6
HG/06-03	10,4	HS/06-03	21,6

El estudio de área superficial específica presentó una relación inversa con los tamaños de la partícula; el valor del área superficial específica aumenta en el siguiente orden:

$$MS > HS > HG > MG$$

Esto indica que hay un mayor porcentaje de área expues-

ta en los sólidos preparados por la ruta con sacarosa.

4 Test Catalítico.

4.1.- Factor de respuesta del Detector de Conductividad Térmica, TCD.

La determinación del factor de respuesta del TCD, se realizó utilizando como gas de arrastre Ar, con un flujo de 30mL/min, a través del sistema de las columnas en el cromatógrafo de gases. Este mismo gas, se utilizó como gas de referencia en el TCD con un flujo de 30mL/min. El horno del cromatógrafo de gases operó en condiciones isotérmicas ($150^\circ C$). El TCD posee un factor de respuesta distinto para cada compuesto. En la tabla 5 se presentan las relaciones de los factores de respuesta respecto al CO.

Tabla 5. Etapas de reducción de los catalizadores

Compuesto	Respuesta del TCD respecto al CO
CH ₄	3,76
CO ₂	1,26
H ₂	8,29
CO	1

4.2.- Condiciones de pre-tratamiento.

Los catalizadores se pre-trataron en un flujo de H₂ 30mL/min, con una rampa de calentamiento de $10^\circ C/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta $700^\circ C$. Al alcanzar los $700^\circ C$ se continuó el pre-tratamiento por 15min.

4.3.- Condiciones de reacción.

En todas las pruebas catalíticas se emplearon 30mg de catalizador. La temperatura de reacción fue de $700^\circ C$. La relación molar en la alimentación de los reactivos que se utilizó fue de CH₄/CO₂=1, con un flujo volumétrico total de 50mL, para una velocidad espacial por hora de gas de $1,0 \times 10^5 \text{ mL/h}^*g$.

4.4.- Test catalítico.

La actividad catalítica de los catalizadores depende directamente de la carga del níquel, es decir, que a medida que aumenta la concentración de níquel incrementa la conversión de metano. El níquel con débil interacción con la estructura del catalizador parece estar relacionado con la actividad catalítica inicial (primeras horas de reacción). Mientras, que el níquel con fuerte interacción con la estructura, está relacionado con la estabilidad catalítica en las condiciones de reacción

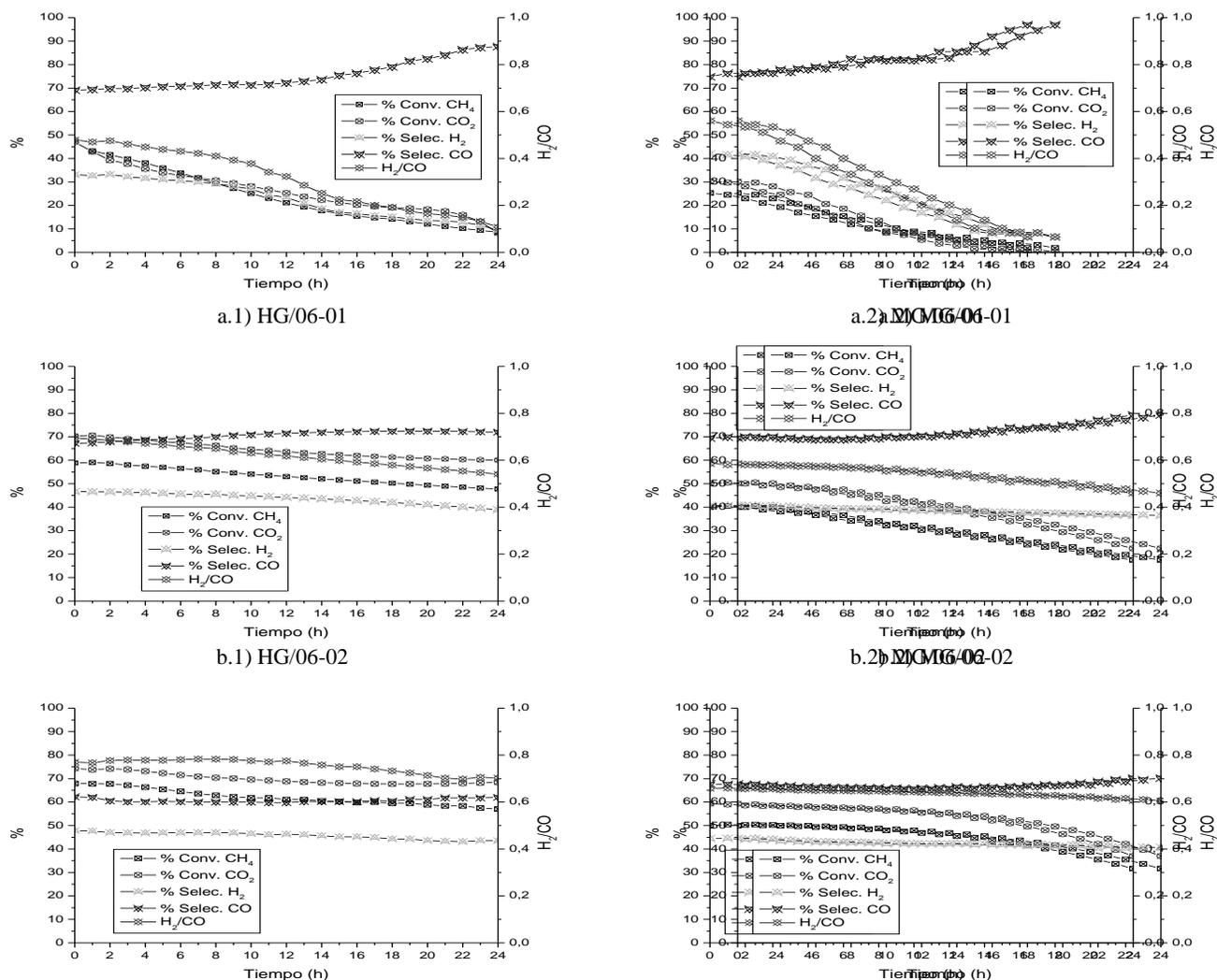
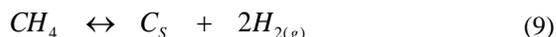


Fig. 4. %Conversión (CH₄, CO₂), %Selectividad (H₂, CO) y relación H₂/CO en función del tiempo sobre catalizadores con GLICINA

Los catalizadores HG/06-01 y MG/06-01 son poco estables en las condiciones de reacción (figura 4.a), y tienden a desactivarse a partir de la primera hora de reacción.

La rápida desactivación observada, se atribuye a la formación de depósitos de carbón mediante la reacción de craqueo de metano (ec. 9).



La mayor parte del carbón que se deposita sobre el catalizador, se da en las primeras 4 horas de reacción, esto se determinó por el balance atómico total para el carbón en las reacciones. Las especies que se formaron en

esta serie no permiten la gasificación de los depósitos de carbono en la superficie, bloqueando rápidamente los sitios activos.

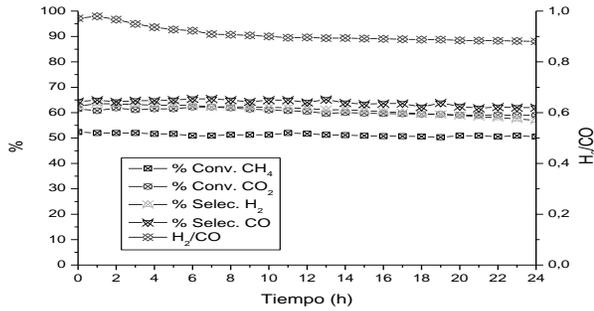
La mayor conversión de CO₂ que se presenta indica que se favorece en gran medida la reacción inversa por desplazamiento de vapor de agua, aumentando la selectividad hacia la formación de CO; donde parte del hidrógeno que se produce, por la reacción de reformado seco o por el craqueo de metano reacciona con el CO₂ que proviene de la corriente de alimentación (ec. 10).



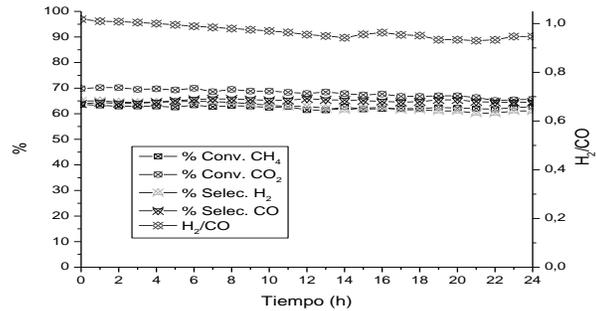
En el caso de los catalizadores HG/06-02 y MG/06-02, se muestra un incremento en la actividad catalítica

respecto a la serie anterior, pues la actividad está relacio-

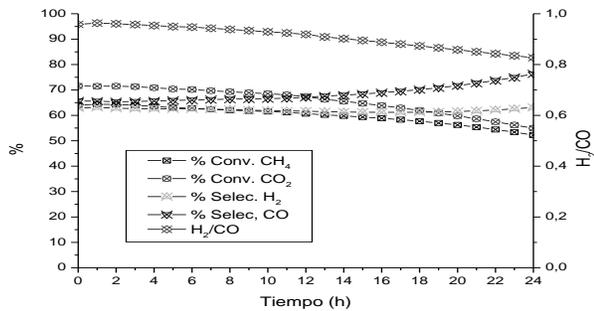
nada al aumento de la carga total de níquel (figura 4.b).



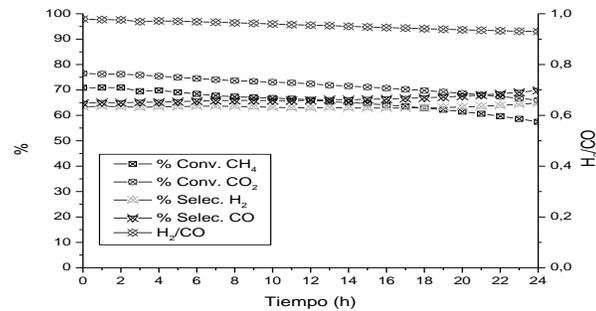
a.1) HS/06-01



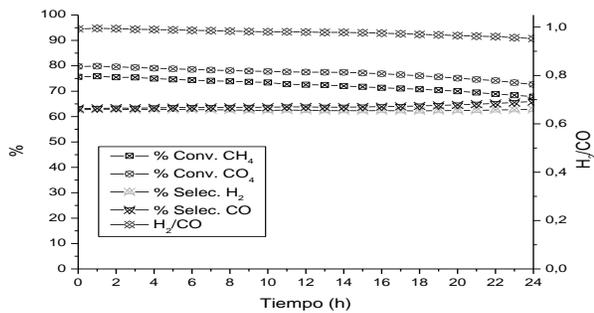
a.2) MS/06-01



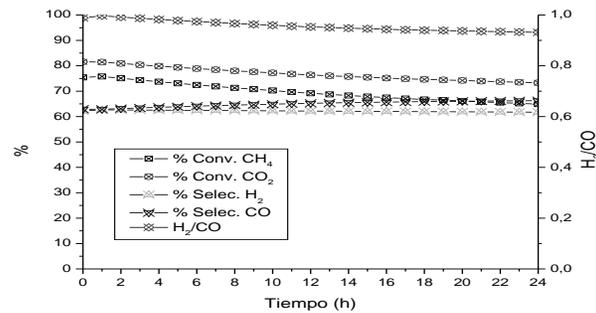
b.1) HS/06-02



b.2) MS/06-02



c.1) HS/06-03



c.2) MS/06-03

Fig. 5. %Conversión (CH₄, CO₂), %Selectividad (H₂, CO) y relación H₂/CO en función del tiempo sobre catalizadores con SACAROSA.

En las reacciones catalíticas se favorece la reacción inversa por desplazamiento de vapor de agua, ya que la conversión del CO₂ es mayor que la conversión del metano y la relación H₂/CO en promedio es $\leq 0,5$. El catalizador más estable en esta serie es el catalizador HG/06-02, seguido de MG/06-02. Del mismo modo, que en la serie anterior la estabilidad se relaciona con los sitios de difícil reducción que tienen fuertes interacciones con la estructura (altas temperaturas).

La serie HG/06-03 y MG/06-03, exhibe una mayor actividad catalítica respecto a la serie anterior (figura 4.c). La desactivación en general es menos rápida que en las dos series anteriores, a pesar de que la cantidad de acumulación de

carbón es mayor. Presentan una tasa de acumulación de carbón promedio más rápida; sin embargo, son los catalizadores que presentaron una mejor estabilidad catalítica a lo largo de las 24 h de reacción. Esta estabilidad está relacionada con los sitios metálicos de difícil reducción (altas temperaturas), y también a un segundo factor relacionado con la constante gasificación del carbón que se deposita (Sierra y col., 2006).

Los catalizadores HS/06-01 y MS/06-01 son bastante estables en las condiciones del test catalítico (figura 5.a), su actividad tiende a mantenerse constante durante todo el tiempo de reacción debido entre otras cosas a que la formación de carbón es prácticamente invariable, lo que genera

que la actividad de los catalizadores no se vea disminuida a lo largo de las 24 horas de reacción.

La mayor conversión de CO_2 que se presenta indica que se favorece la reacción inversa por desplazamiento de vapor de agua; sin embargo, la selectividad hacia la formación de CO e H_2 se mantiene relativamente constante, mostrando que probablemente la mayor parte del CO_2 convertido se transforma a CO .

En el caso de los catalizadores HS/06-02 y MS/06-02, se muestra un aumento en la actividad catalítica respecto a la serie anterior, pues la actividad está relacionada al aumento de la carga total de níquel (figura 5.b).

En las reacciones catalíticas se favorece la reacción inversa por desplazamiento de vapor de agua, ya que la conversión del CO_2 es mayor que la conversión del metano, mientras que la relación H_2/CO aunque es cercana a la unidad; tiende a disminuir, indicando que aumenta la cantidad de CO presente. El catalizador más estable en esta serie es el catalizador MS/06-02, seguido de HS/06-02. Del mismo modo, que en la serie anterior la estabilidad se relaciona con los sitios de difícil reducción que tienen fuertes interacciones con la estructura (altas temperaturas).

De la misma manera, la serie HS/06-03 y MS/06-03, exhiben una mayor actividad catalítica respecto a la serie anterior (figura 5.c). La desactivación en general es menos rápida que en las dos series anteriores.

Tanto la actividad como la estabilidad de los catalizadores preparados por la ruta con sacarosa es mayor, si se compara con los catalizadores preparados por la ruta con glicina, esto se debe a varios factores como:

- Menor tamaño de partícula y mayor área superficial, aumentando el tiempo de contacto catalizador-gases.
- Mejor distribución de la fase activa, provocando una mejor exposición a los gases de reacción.
- Mayor relación de desorción de CO_2 a la temperatura de reacción, debido a oxicarbonatos menos estables, permitiendo la recuperación de la fase oxidada.

5 Conclusiones

La Síntesis de Combustión en Solución (SCS) en general, es una técnica innovadora en la síntesis rápida, eficiente y económica para preparar óxidos del tipo perovskita. Las dos rutas con glicina favorecen en mayor medida la formación de la fase perovskita, mientras que las rutas con sacarosa favorecen la producción de una segunda fase del tipo $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$.

Se estimó que el tamaño promedio de las partículas que constituyen los sólidos preparados por la ruta con glicina y sacarosa se encuentra entre 31-35nm y 15-18nm respectivamente. El tamaño aumenta de la siguiente manera: $\text{MG} > \text{HG} > \text{HS} > \text{MS}$, disminuyendo entre las series a medida que se aumenta la concentración de níquel.

La sustitución parcial de Al por Ni en la estructura de los sólidos, le confiere a éstos mayor estabilidad térmica, evitando la sinterización del níquel en las condiciones de

reacción y limitando la migración del Ni en la superficie.

El uso del microondas para lograr la ignición del carburante (glicina o sacarosa) presenta resultados similares respecto a las áreas superficiales específicas, la dispersión y el tamaño de la partícula, en comparación con el uso de un horno tubular, lo que disminuye significativamente el tiempo de la síntesis.

Mediante las distintas pruebas catalíticas, se comprobó que los óxidos sintetizados presentan propiedades catalíticas en la reacción de reformado seco de CH_4 . La conversión catalítica se relaciona directamente con la carga del níquel, y la actividad en las primeras horas con los sitios metálicos de reducción con débil interacción con la estructura. Entretanto, la estabilidad se debe a los sitios metálicos de reducción con fuerte interacción con la estructura. En general, los catalizadores donde se sustituye parcialmente Sr^{2+} por La^{3+} , presentan una mayor estabilidad catalítica.

Los catalizadores preparados por las rutas con sacarosa presentan una mayor actividad y estabilidad, debido a varios factores como: menor tamaño de partícula y mayor área superficial, lo cual aumenta el tiempo de contacto catalizador-gases, mejor distribución de la fase activa expuesta a los gases de reacción, y mayor relación de desorción de CO_2 a la temperatura de reacción, lo cual mejora en gran medida la gasificación del carbón que se deposita.

El mayor porcentaje de conversión del CO_2 y formación de CO en todas las reacciones, indica que se favorece la reacción inversa por desplazamiento de vapor de agua, en mayor medida cuando se utilizan los catalizadores sintetizados por las rutas con glicina.

Los catalizadores más eficientes en cuanto a mejor estabilidad y mayor generación de gas de síntesis (H_2/CO) fueron MS/06-01 y MS/06-03.

6 Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCHTA-ULA por el apoyo en la elaboración de esta investigación mediante proyecto el código: **C-1818-13-08-B**. Al profesor Eric Plaza del INZIT por el EDX y las micrografías. Al Laboratorio de Cristalografía Ciencias - ULA y al Profesor Fernando Pérez del LAIC por la automatización del TPD-TPR-2900.

Referencias

- Armor J, 1999, The multiple roles for catalysis in the production of H_2 , Applied Catalysis A: General, Vol. 176, pp. 159-176.
- Chick LA, Pederson LR, Maupin GD, Bates JL, Thomas LE, Exarhos GJ, 1990, Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders, Materials Letters, Vol. 10, pp. 6-12.
- 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.

- Das RN, 2001, Nanocrystalline ceramics from sucrose process, *Materials Letters*, Vol. 47, pp. 344-350.
- Duncan S, 2004, Why Is GTL So Expensive, Society of Petroleum Engineers, Perth, Australia.
- Economides M, Wood D, 2009, The state of natural gas, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 1, pp. 1-13.
- Gaceta Oficial de la Republica Bolivariana de Venezuela, 19 de Julio 2011, número 39, 716.
- Gao F, Hong RZ, Liu JJ, Yao YH, Tian CS, 2008, Effect of different templates on microstructure of textured $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics with RTGG method, *The Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 2063-2070.
- Garratt-Reed AJ, Bell DC, 2003, Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope, IOS Scientific Publishers Limited, Oxford, UK.
- González A, Tamayo EM, Porter AB, Corberan VC, 1997, Synthesis of high surface area perovskite catalysts by non-conventional routes, *Catalysis Today*, Vol. 33, pp. 361-369.
- 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.
- International Energy Agency, IEA, 2011, World Energy Outlook 2011, Paris, OECD/IEA.
- Isernia F, 2000, Área superficial y estructura porosa por Fisisorción en sistemas gas-sólido, Trabajo de grado para optar al título de Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, ULA, Facultad de Ciencias, Mérida, Venezuela.
- Langford JI, Wilson AJ, 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.
- Martínez-Lope MJ, Casais MT, Alonso A, 1995, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, Vol. 32, pp. 521.
- Mc Carty JG, Wise H, 1990, Perovskite catalysts for methane combustion, *Catalysis Today*, Vol. 8, pp. 231-248.
- Medarde M, Rodríguez-Carvajal J, 1997, Oxygen vacancy ordering in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$): the crystal structure and defects investigated by neutron diffraction, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, Vol. 102, No 3, pp. 307-315.
- Moore JJ, Feng HJ, 1995a, Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters, *Progress in Materials Science*, Vol. 39, pp. 243-273.
- Moore JJ, Feng HJ, 1995b, Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, applications and modeling, *Progress in Materials Science*, Vol. 39, pp. 275-316.
- 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.
- Nikolaou M, Economides M, Wang X, Marongiu-Porcu M, 2009, CNG Transportation Technology in 2009. Distributed Compressed Natural Gas Sea Transport, Offshore Technology Conference, Vol. 4-7, Houston, USA.
- Patil K, Aruna S, Mimani T, 2002, Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 6, pp. 507-512.
- Patil K, Aruna S, Mimani T, 1997, Combustion synthesis, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 2, pp. 158-165.
- Pecchi G, Reyes P, Zamora R, Campos C, Cadus LE, Barbero BP, 2008, Effect of the preparation method on the catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxides, *Catalysis Today*, Vol. 133, pp. 420-427.
- Peña M, Fierro J, 2001, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chemical Reviews*, Vol. 101, pp. 1981-2017.
- Prabhakaran K, Joseph J, Gokhale NM, Sharma SC, La R, 2005, Sucrose combustion synthesis of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.2$) powders, *Ceramics International*, Vol. 31, pp. 327-331.
- Sierra G, Mondragon F, Barrault J, Tatibouet JM, Batiot-Dupeyrat C, 2006, CO_2 reforming of CH_4 over La-Ni based perovskite precursors, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 311, pp. 164-171.
- Specchia S, Civera 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.
- Varma A, Mukasyan AS, 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.
- Wallin M, Cruise N, Klement U, Palmqvist A, Skoglundh B, 2004, Preparation of Mn, Fe and Co based perovskite catalysts using microemulsions, *Colloids and Surfaces A*, Vol. 238, pp. 27-35.
- Wang YG, Ren JW, Wang YQ, Zhang FY, Liu XH, Guo Y, 2008, Nanocasted synthesis of mesoporous LaCoO_3 perovskite with extremely high surface area and excellent activity in methane combustion, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, pp. 15293-15298.
- Wang KJ, Zhong P, Zhu JJ, 2009a, Preparation of Highly Active and Stable Perovskite-like Catalyst by Combustion Method: Effect of Complex, *Catalysis Letters*, Vol. 131, pp. 672-675.
- Wang X, 2009b, *Advanced Natural Gas Engineering*, Houston, USA, Gulf Publishing Company.
- Zhao Y, Hong LX, Hong JM, Zhu JJ, 2004, Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical

methods, Materials Chemistry and Physics, Vol. 87, pp. 149-153.

Recibido: 27 de octubre de 2016

Aceptado: 20 de noviembre de 2016

Lugo G. Claudio A., Magister Scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2009. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis.

Pérez C. Manuel A., Magister Scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2012. Investigador Universidad de los Andes, Correo electrónico: manuel.perezc@gmail.com

Quintero V. Mahiceth C., Doctora en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2014, Universidad de Los Andes. Docente en la Universidad Politécnica Territorial de Mérida Kleber Ramírez, Correo electrónico: mahiceth.quintero@gmail.com

Rondón C. Jairo J., Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2015, Universidad de Los Andes. Gerencia General de Producción, PDVSA-Gas, Anaco 6003, Venezuela, Correo electrónico: rondonjx@pdvsa.com

Pérez D. Patricia A., Doctora en Química de Medicamentos, Facultad de Farmacia y Bioanálisis. Docente en Universidad de los Andes, Laboratorio de Polímeros. Correo electrónico: patriaciap@ula.ve

D'Angelo Renato, Licenciado en Química, Facultad de Ciencias, ULA 2012. Investigador Universidad de los Andes, Correo electrónico: renato@ula.ve

Meléndez Q. Hildemaro J., Magister Scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2014, Universidad de Los Andes. Gerencia General de Producción, PDVSA-Gas, Anaco 6003, Venezuela, Correo electrónico: hildemaro@ula.ve

Villarroel M. Marlin L., Magister Scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2014, Universidad de los Andes. Investigador, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: marlinvillarroel@ula.ve

Rodríguez S. Pedro J., Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2016. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: pedrojrs@gmail.com

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

Del Castillo Héctor L., Doctor en Química; Docente en ULA (Jubilado) Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: delcasti@ula.ve

