

Síntesis y caracterización de catalizadores magnéticos de níquel usados en el reformado seco de metano.

Synthesis and characterization of magnetic nickel used in dry reforming of methane.

Villarroel Marlin^{1*}, Lugo Claudio¹, Pérez Manuel¹, Rodríguez Pedro¹, Imbert Fredy¹; Del Castillo Héctor¹, Sagredo Vicente².

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

² Laboratorio de Magnetismo. Departamento de Física. Facultad de Ciencias. ULA. Mérida, 5101, Venezuela.

*marlinvillarroel@ula.ve

Resumen

Catalizadores magnéticos de níquel soportados sobre sílice, sintetizados con los métodos de impregnación (MI) y coprecipitación (MCP) fueron caracterizados estructural y morfológicamente por las técnicas de Difracción por Rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (TG-DTG) y Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂) con la finalidad de establecer los cambios químicos producidos por los métodos de síntesis. La magnetización de los catalizadores obtenidos fue estudiada en función de la temperatura, mediante los ciclos de Zero Field Cooled (ZFC) y Field Cooled (FC) en un campo aplicado de 500 Oe y en función del campo magnético en un rango de ± 5 Tesla. Las pruebas catalíticas fueron realizadas con el fin de estudiar la influencia sobre la actividad y selectividad en la reacción de reformado seco de metano. Los resultados obtenidos sugieren que durante la descomposición de los catalizadores se forman óxidos estables de níquel y se proponen las reacciones químicas generales para la descomposición de los sólidos. Además, el método de impregnación favorece la formación de fases metálicas (NiO) superficiales de baja temperatura, mientras que con el método de coprecipitación el níquel interactúa fuertemente con la sílice para formar catalizadores de níquel del tipo silicatos reducibles a altas temperaturas. En ambos casos, una parte del níquel forma una fase de temperatura intermedia posiblemente constituida por silicatos metálicos. Los productos de reacción fueron exclusivamente hidrógeno y monóxido de carbono con una relación molar H₂/CO= 0,84.

Palabras clave: Catalizadores de níquel, magnetización, reformado seco de metano.

Abstract

Magnetic catalysts supported nickel on silica, synthesized by impregnation and coprecipitation methods were characterized structurally and morphologically by X-Ray Diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG-DTG), and temperature programmed reduction (TPR-H₂). In order to establish the chemical changes produced by synthesis methods. The magnetization of catalysts obtained was studied as a function of temperature, through cycles of Zero Field Cooled (ZFC) and Field Cooled (FC) in an applied field of 500 Oe and depending on the magnetic field in a range ± 5 Tesla. The catalytic tests were conducted in order to study the influence on the activity and selectivity in the dry reforming reaction of methane. These results suggest from the catalysts decomposition get stable nickel oxides, and general chemical reactions proposed for the decomposition of solids. Further they indicate that the impregnation method favors the formation of surface metallic phases (NiO) at low temperature, while in the method of coprecipitation the nickel interacts strongly with the silica nanocomposites to form nickel silicate reducible at high temperatures. In both cases, a part of nickel forms a possible intermediate temperature phase consisting of metal silicates. The reaction products were exclusively hydrogen and carbon monoxide with a molar ratio H₂/CO= 0,84.

Keywords: Nickel catalysts, magnetization, dry reforming of methane.

1 Introducción

La preocupación por las consecuencias que tienen las emisiones de los gases causantes del efecto invernadero como CO_2 y CH_4 , sobre el clima global de la tierra, es cada vez mayor. Esto ha motivado el estudio de alternativas para la obtención de energía directamente por combustión o transformación en gas de síntesis (H_2 y CO), por medio de procesos como el reformado seco de metano. El principal inconveniente para su implementación industrial es que no existen catalizadores comerciales resistentes a los depósitos de carbono que se generan durante el reformado, por lo que muchos investigadores se han centrado en la obtención de catalizadores que sean activos a esta reacción y den lugar a conversiones elevadas y estables.

Catalizadores de metales ferromagnéticos, como níquel, hierro y cobalto; soportados sobre una matriz aislante de óxido de silicio, han recibido una considerable atención a causa de sus interesantes propiedades y amplio campo de aplicaciones en catálisis (Del Río y col., 2015, Majewski y col., 2013), magnetismo y biomedicina (Neuberger 2005), entre otros. Las propiedades de estos materiales dependen de la naturaleza de las interacciones metal-metal y metal-soporte; sin embargo, la mayoría de las aplicaciones requieren de sistemas térmicamente estables con pequeño tamaño de partícula y textura porosa con elevada área superficial.

Se han realizado grandes avances, a través de estudios tanto teóricos como experimentales, en el conocimiento de los procesos magnéticos fundamentales. La relación entre la superficie y el volumen de estos materiales nanométricos es muy alta de forma que gran parte de sus propiedades magnéticas es dominada por los efectos de la superficie. Estos efectos conducen a la observación de propiedades magnéticas que no son comunes en los materiales masivos existentes en la naturaleza (Tartaj y col., 2003). Por tal motivo su preparación y propiedades han sido objeto de numerosos estudios en los cuales se han utilizado distintas técnicas de síntesis. Entre los métodos tradicionalmente utilizados para preparar catalizadores soportados se encuentran el método de impregnación (MI) y el método de coprecipitación (MCP). Con el método de impregnación el metal se deposita sobre la superficie del soporte y no presenta fuertes interacciones metal-soporte (Villarroel y col., 2011, Bianchi y col., 2004, Hayashi y col., 2002, Hyung-Seog y col., 2002, Zhang y col., 1992). Mientras que el método de coprecipitación consiste en contactar al precursor del soporte con una solución de nitrato del metal a la cual se le agrega una solución amoniacal como agente precipitante. El complejo del metal en la solución reacciona con la superficie del óxido de silicio, originando la formación de óxidos del metal MO ; $\text{M}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y/o silicatos M_2SiO_4 que deben ser calcinados a altas temperaturas para obtener el metal soportado sobre una matriz aislante de óxido de silicio (Villarroel y col., 2011, Cheng-Hua y col., 2006, Bianchi y col., 2004, Barbier y col., 1998).

Los catalizadores monometálicos de hierro, níquel, y cobalto dispersos sobre óxido de silicio, exhiben propiedades de superparamagnetismo, magnetoresistencia y coercitividad magnética gigante; sin embargo, son pocos los estudios reportados donde se haya realizado un análisis fisicoquímico, estructural y morfológico profundo (Gómez-Polo y col., 2008).

En el presente trabajo se estudiarán los cambios fisicoquímicos, parámetros magnéticos e influencia sobre la actividad y estabilidad catalítica en la reacción de reformado seco de metano sobre catalizadores con 10% de tenor metálico de níquel, dispersos en una matriz aislante de óxido de silicio, preparados por los métodos de impregnación y coprecipitación.

2 Parte experimental.

2.1.- Síntesis de catalizadores magnéticos de Ni/SiO_2 .

En la síntesis de catalizadores soportados hay que tener en cuenta una serie de factores que intervienen de manera determinante en su composición químico-estructural. El factor más relevante en la síntesis de catalizadores, es el método de preparación, donde intervienen o se forman compuestos diferentes a los precursores.

2.1.1.- Método de Impregnación.

Consiste en disolver $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IQE, 98%) en agua desionizada. Después de 1 hora de agitación, se agrega sílice aerosil (área superficial específica de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ Degussa) y se agita por 24 h. El sólido se deja secar en una estufa a 80°C por 48 h.

2.1.2.- Método de Coprecipitación.

Consiste en disolver $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IQE, 98%) en agua desionizada. Agregar de dos a tres gotas de hidróxido de amonio (Fischer Scientific Company, 30%) para precipitar el óxido del metal que luego se disuelve con un exceso de hidróxido de amonio. Después de 1 hora de agitación, se agrega sílice aerosil (área superficial específica de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ Degussa) y se agita por 24 h. El sólido se deja secar en una estufa a 80°C por 48 h.

2.2.- Técnicas de caracterización.

La caracterización fisicoquímica, estructural y morfológica se llevó a cabo mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (TG-DTG) y Reducción a Temperatura Programada (TPR- H_2). La determinación de las propiedades magnéticas se realizó mediante mediciones de magnetización en función de la temperatura y campo magnético.

Los análisis TG-DTG se realizaron en un analizador

térmico TA Instrumenst, modelo SDT Q600 en flujo de aire (100 ml/min) usando un peso promedio de 8 mg de muestra a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Los sólidos se estudiaron por DRX en un difractómetro de polvo marca Phillips PW1050/25. Las características en la toma de datos fueron: rango angular 2θ , tamaño de pasos 0,02° y tiempo de conteo 10 s.

Los análisis de reducción a temperatura programada (TPR-H₂) se realizaron en un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900. Con un peso promedio de 100 mg de muestra en un reactor de cuarzo, se lleva a cabo el pretratamiento bajo flujo de aire (30 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 550°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min., durante 1 hora. Luego se efectúa la reducción a temperatura programada bajo un flujo de 100 ml/min de hidrógeno en argón (H₂-10%) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 900°C.

Un magnetómetro SQUID fue empleado en la caracterización magnética mediante medidas de la magnetización en ciclos de Field Cooled (FC) y Zero Field Cooled (ZFC) que consisten, para el ciclo ZFC en enfriar la muestra hasta 4,2 K en ausencia del campo magnético y desde allí medir calentando hasta temperatura de ambiente y para el ciclo FC en enfriar la muestra en presencia del campo magnético y desde allí medir calentando hasta temperatura ambiente.

Para las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo y flujo continuo, acoplado en línea a un cromatógrafo de gases, Hewlett Packard modelo 6890 plus, equipado con un detector de conductividad térmica y una columna empacada Porapak Q de 6mx1/8" para la separación de los efluentes gaseosos provenientes del reactor. El catalizador se redujo in situ en flujo de hidrógeno de 30 ml/min con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 700°C por un tiempo de 15 min. Las condiciones de reacción se fijaron a presión atmosférica, con una velocidad espacial de 80000 ml/g.h y una relación molar CH₄/CO₂ (1:1).

3 Resultados y discusión.

3.1.- Difracción de rayos X.

En la figura 1 se muestra el patrón de difracción del NiO producto de la descomposición térmica de la sal precursora de níquel y del complejo de níquel; obtenido al tratar la sal precursora con solución amoniacal. Se puede observar que se definen máximos de difracción consistentes con la forma cúbica del óxido de níquel (NiO), enumerado bajo la ficha (47-1049), reportado en la base de datos de difracción en polvo, powder diffraction file (PDF2) del International Center Diffraction Data (ICDD).

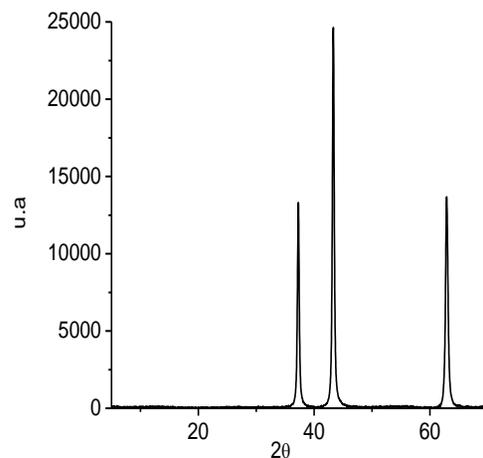


Fig. 1. DRX del NiO producto de la descomposición térmica de Ni(NO₃)₂.6H₂O, tratada y sin tratar con solución amoniacal.

Los perfiles de difracción de los catalizadores níquel soportados sobre sílice, sintetizados a partir de (a) MI y (b) MCP, antes de ser calcinados, se muestran en la figura 2. Ambos sugieren la existencia de áreas con naturaleza amorfa. En el catalizador (a) se observan máximos de difracción que indican la presencia de hidroxinitrato de níquel hidratado (Ni₂(NO₃)₂(OH)₂.2.2H₂O), enumerado bajo la ficha (27-0952). Mientras que en el catalizador (b) se observan dos lomos de difracción poco definidos, característicos de hidrosilicato de níquel hidratado (Ni₃Si₄O₁₀(OH)₂.5H₂O), enumerado bajo la ficha (43-0664).

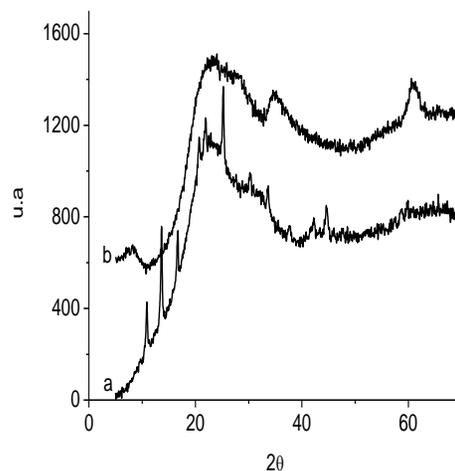


Fig. 2. DRX del catalizador de níquel soportado sobre sílice, sintetizado con (a) MI y (b) MCP, sin calcinar.

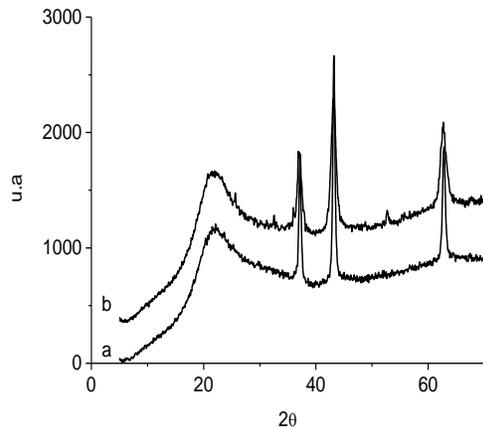


Fig. 3. DRX del catalizador de níquel soportado sobre sílice, sintetizado con (a) MI y (b) MCP, calcinado.

Después de calcinar, los catalizadores de níquel experimentan un cambio drástico (figura 3) en sus DRX, donde se observa que se definen tres máximos de difracción alrededor de $2\theta = 37, 43$ y 63° , debido a la cristalización de óxido de níquel (NiO), que probablemente ocurre a esta temperatura, quedando luego soportado sobre óxido de silicio. Cabe destacar que en el catalizador preparado por el método de coprecipitación (b), se observa una segunda fase característica de silicato de níquel (Ni_2SiO_4); del tipo linbergita, enumerado bajo la ficha (15-0388). Estos resultados indican la interacción metal-soporte que se produce durante la síntesis.

3.2.- Análisis Termogravimétrico.

Se compararon los patrones de descomposición térmica de los precursores con los de los catalizadores obtenidos con la finalidad establecer los cambios producidos por la síntesis con los métodos de impregnación y coprecipitación. Los porcentajes de pérdida de masa teóricos vienen dados por la ecuación (ec.1), donde P = pérdida de masa, W_x = peso molecular de la molécula que se pierde y W_y = peso molecular del compuesto inicial.

$$\% P = \frac{W_x}{W_y} \times 100 \quad (\text{ec.1})$$

El termograma TG-DTG del nitrato de níquel hexahidratado (figura 4), presenta seis pérdidas de masa equivalentes al 74,4% de la masa inicial, debido a la deshidratación y descomposición térmica de los nitratos a temperaturas elevadas en el último estadio hasta llegar a la formación del NiO (II) ya identificado por DRX. El residuo producto de la descomposición térmica, permite calcular el peso molecular de los compuestos iniciales, a partir de la siguiente ecuación (ec.2).

$$\% \text{Residuo} = \frac{\text{PM}_{\text{residuo}}}{\text{PM}_{\text{fórmula inicial}}} \times 100 \quad (\text{ec.2})$$

Con el porcentaje del residuo de 25,6% obtenido al final del proceso de descomposición del nitrato de níquel hexahidratado, se puede calcular el $\text{PM} = 875,4$ g/mol, lo que sugiere que la fórmula del compuesto de partida está compuesta por $3[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Se propone la reacción de descomposición para el nitrato de níquel hexahidratado en flujo de aire:

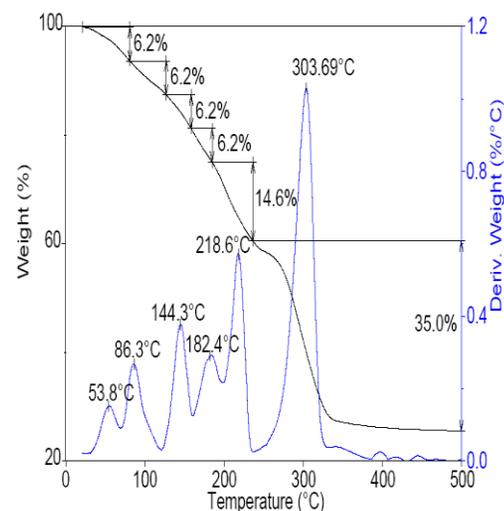
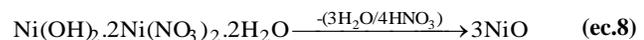
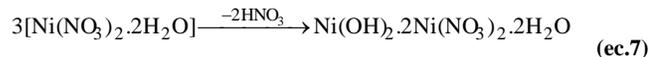
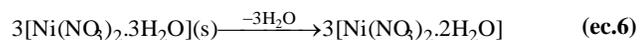
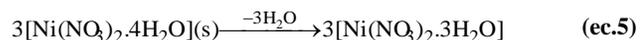


Fig. 4. Termograma TG-DTG del nitrato de níquel hexahidratado.

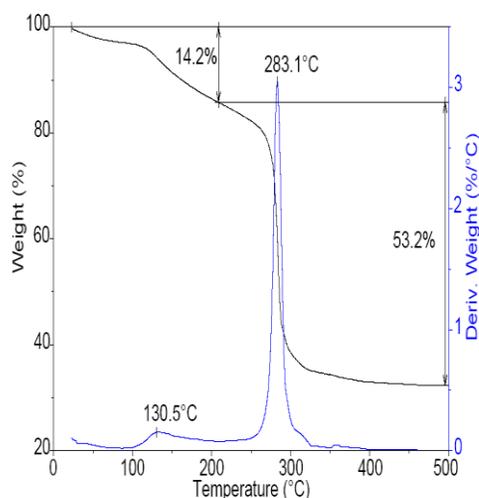
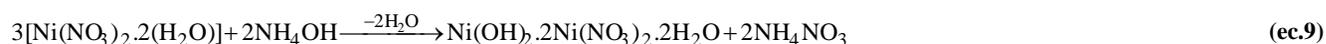
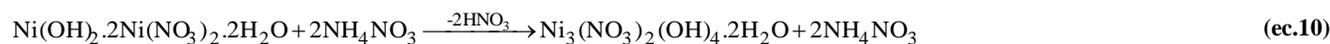


Fig. 5. Termograma TG-DTG del complejo de níquel sin soporte.

En el termograma TG-DTG del complejo de níquel formado al tratar el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con NH_4OH sin soporte, (figura 5), se observan dos pérdidas de masa en $130,5^\circ\text{C}$ y $283,1^\circ\text{C}$, equivalentes al 67,4% de la masa inicial, donde la posición de los picos no corresponde con ninguno de los obtenidos para el nitrato del metal sin tratar. Con el residuo equivalente a 32,6% del compuesto de partida e identificado por DRX como NiO , se calcula el $\text{PM} = 690,7 \text{ g/mol}$ para el complejo, por lo que éste podría estar constituido por las fases $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $2\text{NH}_4\text{NO}_3$. Por lo que se propone que la formación del complejo de níquel podría ocurrir de acuerdo a la siguiente reacción



Y para su descomposición se propone la siguiente reacción en flujo de aire:



En las figuras 6 y 7 se muestran los termogramas TG-DTG de los catalizadores de níquel soportados sobre óxido de silicio, sintetizados con MI y MCP, respectivamente. En ambos casos se observan dos etapas de descomposición debidas a la pérdida de agua fisisorbida proveniente del proceso de síntesis y a la descomposición térmica de los nitratos hasta llegar a la formación de NiO en el último estadio. La segunda pérdida difiere entre $40\text{-}55^\circ\text{C}$ del observado para el último pico de la sal de níquel, lo que implica que se está formando un nuevo compuesto donde el metal se une a la sílice.

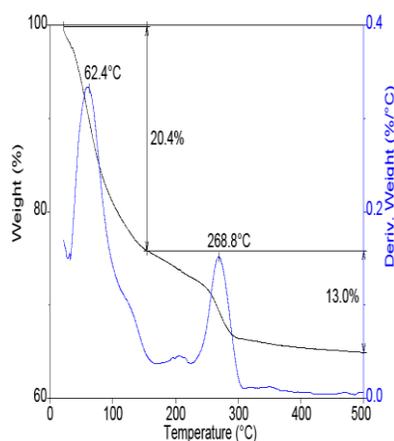


Fig. 6. Termograma TG-DTG del catalizador de níquel sintetizado con el método de impregnación.

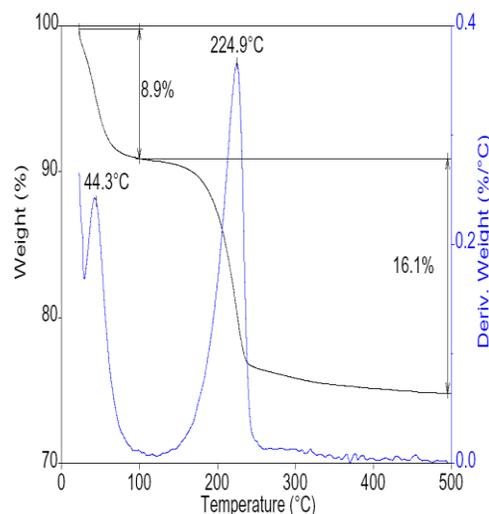


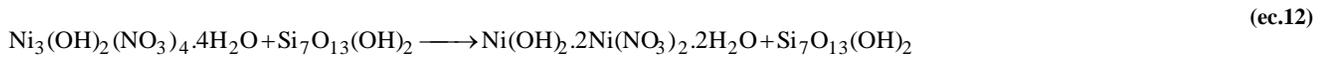
Fig. 7. Termograma TG-DTG del catalizador de níquel sintetizado con el método de coprecipitación.

El porcentaje del residuo; obtenido al final del proceso de descomposición en cada uno de los casos e identificados como óxido de níquel (NiO) soportado sobre óxido de silicio (SiO_2) y silicato de níquel (Ni_2SiO_4); del tipo linbergita, para los catalizadores sintetizados por el método de impregnación y coprecipitación respectivamente, permite calcular el peso molecular de cada uno de ellos.

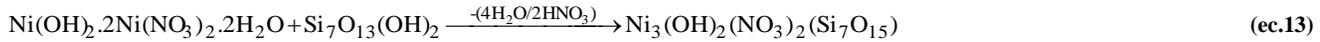
Por lo que, la formación del catalizador de níquel

soportado sobre óxido de silicio, sintetizado por el método de impregnación, podría ocurrir según la siguiente re-

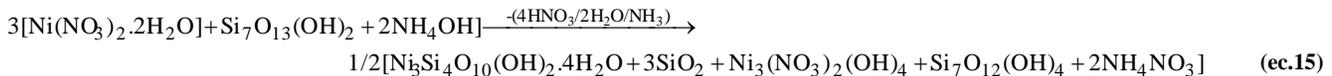
lación:



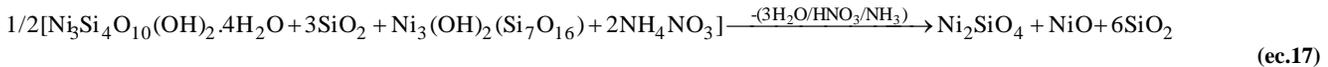
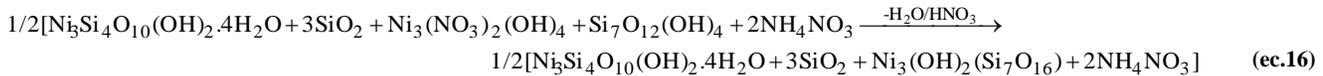
Para su descomposición se propone la siguiente reacción en flujo de aire:



Y la formación del catalizador de níquel soportado sobre óxido de silicio, sintetizado por el método de coprecipitación, podría ocurrir según la siguiente relación:



Y para su descomposición se propone la siguiente reacción en flujo de aire:



3 Análisis Magnético.

En la figura 8 se observa el comportamiento magnético de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura del catalizador de níquel soportado sobre óxido de silicio sintetizado por (a) MI y (b) MCP, al aplicar un campo magnético de 500Oe. Se observa un comportamiento creciente de la susceptibilidad a medida que la temperatura decrece, típico de materiales paramagnéticos.

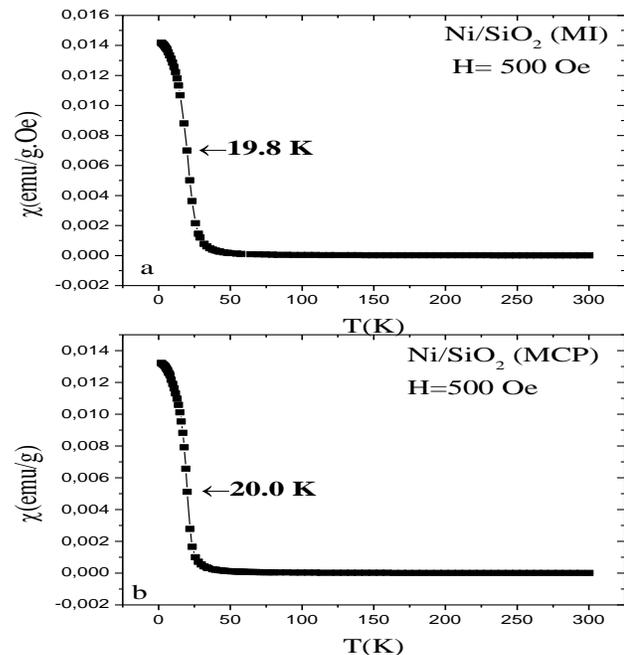


Fig. 8. Comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el catalizador de níquel soportado sobre óxido de silicio, sintetizado con (a) MI y (b) MCP.

Esta transición es corroborada en la figura 9 donde se muestra el comportamiento de la magnetización en función del campo magnético a $T = 2$ K. Se observa que

los catalizadores de níquel soportados sobre óxido de silicio, sintetizados por (a) MI y (b) MCP, presentan un comportamiento magnético ordenado a bajas temperaturas caracterizado por una curva de histéresis típica de un sistema ferromagnético con campo coercitivo $H_c = 7$ y 11 KOe, respectivamente. Y un comportamiento desordenado, paramagnético, a altas temperaturas.

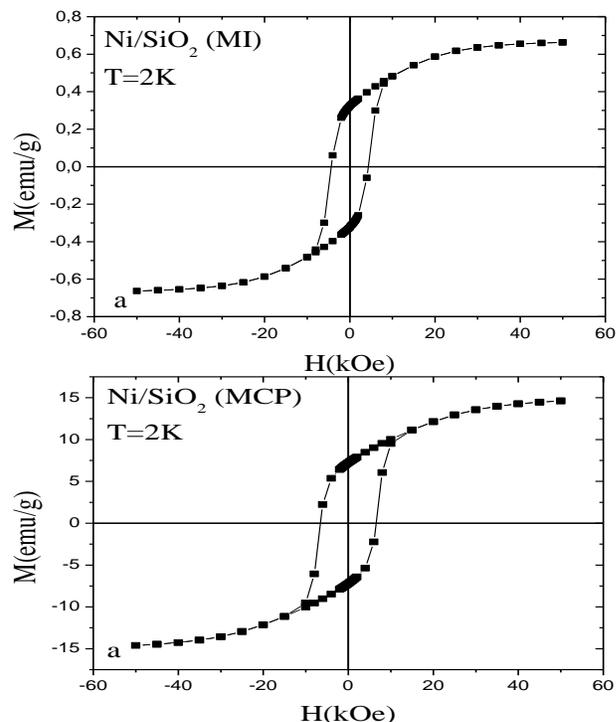


Fig. 9. Comportamiento de la magnetización en función del campo magnético aplicado a 2K para el catalizador de níquel soportado sobre óxido de silicio, sintetizado con (a) MI y (b) MCP.

La irreversibilidad observada sugiere la presencia de un comportamiento magnético tipo vidrio spin, frecuente en algunas partículas; que pueden formar estructuras cristalinas pero los momentos magnéticos de sus átomos, determinados por los spines, no hacerlo. Este resultado confirma la existencia de una fuerte interacción entre el metal y el soporte, sin embargo, es interesante señalar que el comportamiento anti-ferromagnético de posibles óxidos de níquel presentes en el compuesto antes de cualquier tratamiento térmico no se observa, posiblemente por la escasa cantidad presente de ellos.

3.4.- Reducción a Temperatura Programada.

En la figura 10 se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores de níquel soportados sobre óxido de silicio, sintetizado con (a) MI y (b) MCP. El perfil de reducción del catalizador de níquel sintetizado con el método de impregnación presenta tres picos de reducción en 374, 423 y 552°C, ver tabla 1.

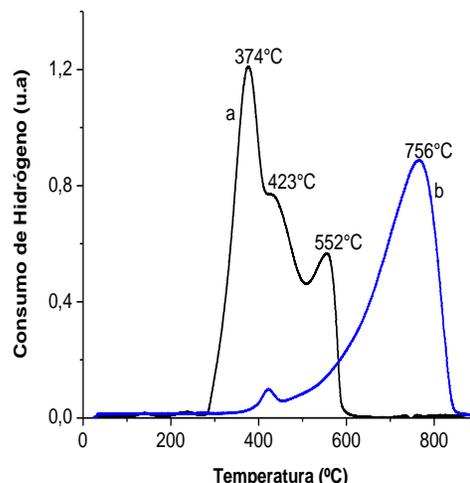


Fig. 10. Perfil de reducción a temperatura programada de nanocompuestos de níquel soportados sobre una matriz aislante de SiO_2 sintetizados con el método de (a) Impregnación y (b) Coprecipitación.

Este resultado coincide con el reportado por Mile y Zammit (Mile y col., 1988, Zhang y col., 1992), donde la señal en 374°C proviene de la reducción del NiO puro. El segundo pico a 423°C es característico de muestras con cantidades de Ni superiores al 1% en peso, asignado al NiO que tiene una apreciable interacción con el soporte y el último pico a 552°C es asignado a una interacción mucho más fuerte del metal con el soporte.

En el perfil de reducción del catalizador de níquel sintetizado con el método de coprecipitación; se observa un nuevo pico a 756°C, asignado a la reducción de Ni^{+2} , proveniente del NiO que interactúa fuertemente con las especies SiO_4 , formadas durante la síntesis, asociado a compuestos del tipo silicato (Goncalves y col., 2006), ver figura 10 y tabla 1.

Tabla 1. Perfiles de reducción de los catalizadores de níquel soportados sobre óxido de silicio, sintetizado con MI y MCP.

Método (Ni/SiO_2)	Picos	Reducción	Temp (°C)
Impregnación (MI)	P ₁	$\text{Ni}^{+3} \rightarrow \text{Ni}^{+2}$	374
	P ₂	$\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^0$	423
	P ₃	$\text{Ni}^{+3} \rightarrow \text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^0$	552
Coprecipitación (MCP)	P ₁	$\text{Ni}^{+3} \rightarrow \text{Ni}^{+2}$	423
	P ₂	$\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^0$	756

3.5.- Pruebas Catalíticas.

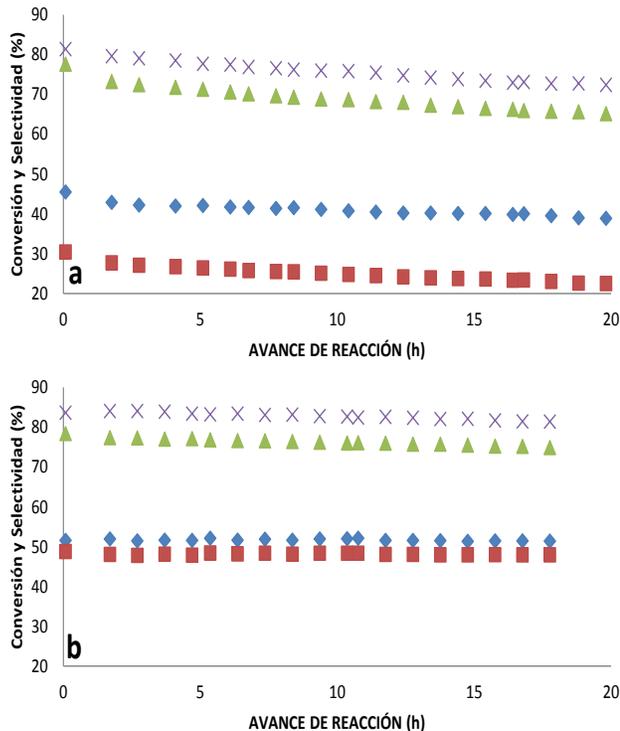


Fig. 11. Avance de reacción de reformado de CH_4 sobre catalizador de níquel soportado sobre sílice sintetizado con el método (a) Impregnación y (b) Coprecipitación. (♦) % Sel. CO, (■) % Sel. H_2 , (▲) % Conv. CH_4 , (×) % Conv. CO_2 .

En la figura 11 se compara el avance de la reacción de reformado seco de metano sobre el catalizador de níquel soportado sobre óxido de silicio, sintetizado con (a) MI y (b) MCP. Se observa que con el catalizador sintetizado con el método de impregnación la conversión disminuye gradualmente con el tiempo sugiriendo que se deposita sobre la superficie de estas partículas carbono superficial a una velocidad mayor que la velocidad de oxidación del mismo produciendo un envenenamiento progresivo del sólido en estudio. El avance de la reacción en el catalizador sintetizado con el método de coprecipitación, sugiere que la reacción alcanza condiciones de estado estacionario, con una conversión superior al 80%. Los productos de reacción fueron exclusivamente hidrógeno y monóxido de carbono con una selectividad a hidrógeno en el orden de 49,1% con una relación molar de $\text{H}_2/\text{CO} = 0,84$.

4 Conclusiones

Las medidas de magnetización han sido útiles para el estudio de las interacciones metal-soporte en los catalizadores sintetizados. Los resultados sugieren que los métodos de preparación, utilizados para sintetizar los catali-

zadores de níquel soportados sobre óxido de silicio, determinan el comportamiento del compuesto y producen sólidos con una composición químico-estructural diferente; además, se puede apreciar que en las partículas sintetizadas con el método de impregnación la interacción del níquel con la sílice, se produce en menor cantidad y es más débil que la interacción del mismo tipo que se produce en el catalizador sintetizado con el método de coprecipitación, donde las especies de níquel se encuentran fuertemente unidas al soporte formando silicatos de níquel. La existencia de interacciones entre el metal y el soporte aparentemente da origen a la formación de fases activas caracterizadas por el comportamiento de vidrio de espín.

Las bondades catalíticas también cambian, siendo los catalizadores sintetizados por el método de coprecipitación los que presentan menos tendencia a desactivarse por efecto de la deposición de carbono inactivo sobre los centros activos superficiales.

5 Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCHTA-ULA por el apoyo en la elaboración de esta investigación mediante proyecto código: **C-1794-12-08-B**. Al Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias, ULA, por su asistencia técnica en la caracterización por DRX.

Referencias

- Barbier A, Hanif A, Dalmon J, Martin G, 1998, Preparation and characterization of well-dispersed and stable Co/SiO₂ catalysts using the ammonia method, Applied Catalysis A: General, Vol. 168, No. 2, pp. 333-343.
- Bianchi C, Ragaini V, 2004, Co/SiO₂ for Fischer-Tropsch synthesis: comparison among different preparation methods, Catalysis Letter, Vol. 95, No. 1-2, pp. 61-65.
- Cheng-Hua Z, Hai-Jun W, Yong Y, Hong-Wei X, Yong-Wang L, 2006, Study on the iron-silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst, Catalysis Communications, Vol. 7, No. 9, pp. 733-738.
- Del Río Juan I, Cardéno Fernando, Ríos Luis A, Peña Juan D, 2015, Hidrogenación de Aceite Crudo de Jatropha para Aplicaciones Industriales. Información Tecnológica, Vol. 26 No. 6, pp. 3-12.
- Goncalves G, Lenzi M, Santos O, Jorge L, 2006, Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by sol-gel method, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, No. 32-35, pp. 3697-3704.
- Gómez-Polo C, Gil A, Korili S, Pérez-Landazabal J, Recarte V, Trujillano R, Vicente M, 2008, Magnetic Properties of Nickel and Cobalt Catalysts Supported on Nanoporous Oxides, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 8, No. 6, pp. 2905-2911.
- Hayashi H, Chen L, Tago T., Kishida M, Wakabayashi

K, 2002, Catalytic properties of Fe/SiO₂ catalysts prepared using microemulsion for CO hydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 231, No. 1-2, pp. 81-89.

Hyung-Seog R, Wen-Sheng D, Ki-Won J, Zhong-Wen L, Sang-Eon P, Young-Sam O, 2002, Partial Oxidation of Methane over Ni/SiO₂, *The Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 23, No. 5, pp. 669-673.

Majewski Artur J, Wood Joseph, Bujalski Waldemar, 2013, Nickel-silica core@shell catalyst for methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 14531-14541.

Mile B, Stirling D, Zammitt M, Lovell A, Webb M, 1988, The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: two forms of NiO and the assignment of temperature-programmed reduction profiles, *Journal of Catalysis*, Vol. 114, No. 2, pp. 217-229.

Neuberger Tobias, Schöpf Bernhard, Hofmann Heinrich, Hofmann Margarethe, Rechenberg Brigitte von, 2005, Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications. Possibilities and limitations of a new drug delivery system, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, Vol. 293, No. 1, pp. 483-496.

Tartaj P, Del Puerto M, Veintemillas-Verdaguer S, González-Carreño T, Serna C, 2003, The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 36, No. 13, pp. R182-R197.

Villarroel Marlin, Quintero Mahiceth, Rivas Cleodaris, Pérez Manuel, Rodríguez Pedro, Lugo Claudio, Imbert Freddy E., Del Castillo Héctor, Sánchez Ledys, Sagredo Vicente, 2011, Síntesis y caracterización fisicoquímica de nanocompuestos magnéticos de níquel. XVIII Encuentro Venezolano de Catálisis (EVC 2011), pp. 256-262.

Zhang L, Lin J, Chen Y, 1992, Studies of surface NiO/SiO₂ catalysts using temperature-programmed reduction and X-ray diffraction, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 88, No. 14, pp. 2075-2078.

Recibido: 18 de julio de 2015

Aceptado: 26 de agosto 2015

Villarroel M., Marlin de L, MSc. en Química Aplicada, Mención: Estudio de Materiales, 2014; Investigador en Ciencias. Básicas, Naturales y Aplicadas de la Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis.

Lugo G., Claudio A, MSc. en Química Aplicada, Mención: Estudio de Materiales, 2009, Docente de la Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: claudiolugo@ula.ve

Pérez C., Manuel A, MSc. en Química Aplicada, Mención: Estudio de Materiales, Universidad de Los Andes - Venezuela (2012); Correo electrónico: manuel.perezc@gmail.com

Rodríguez S., Pedro J. Doctor en Química Aplicada, Mención Estudio de Materiales, 2017, Docente de la Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: pedrojrs@gmail.com.

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

Del Castillo P., Héctor L. Doctor en Química; Docente (Jubilado) de la Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: delcasti@ula.ve.

Sagredo A., Vicente S. MSc. en Física, Universidad de Purdue, USA, 1969. Docente (Jubilado) de la Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Magnetismo. Correo electrónico: sagredo@ula.ve, vise-saar@gmail.com.

