

Síntesis de perovskitas en capas (La, Ni/Co) vía SCS y su uso como catalizadores en el reformado seco de metano

Synthesis of layered perovskites (La, Ni/Co) via SCS and their use as catalysts in dry reforming of methane

Rosal, Hilines¹; Lugo, Claudio^{1*}; Hidalgo, Jackson²; Rondón, Jairo³; Pérez, Patricia⁴; Rodríguez, Pedro⁵; Imbert, Fredy¹; Del Castillo, Héctor¹

¹Laboratorio de Cinética y Catálisis, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

²Quimicofísica de Fluidos y Fenómenos Interfaciales, QUIFFIS, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

³Biomedical Engineering Department, Polytechnic University of Puerto Rico, San Juan, Puerto Rico, USA.

⁴Laboratorio de Polímeros, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

⁵Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129, Casilla 160C, Chile.

*claudiolugo2002@gmail.com

Resumen

Se sintetizaron perovskitas en capas de fórmula A_2BX_4 ($A = \text{La}$; $B = \text{Co}$ y Ni ; $X = \text{O}$) a partir del método por combustión en solución, SCS, empleando glicina como combustible y radiación microondas como fuente de energía. Los sólidos fueron caracterizados vía espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FT-IR, difracción de rayos X DRX y fisisorción de nitrógeno. La FT-IR muestra la presencia de múltiples bandas características de interacciones metal - oxígeno a baja longitud de onda ($\leq 1000 \text{ cm}^{-1}$), indicando la presencia de estos metales en los sólidos sintetizados. La DRX demuestra que la fase predominante en estos materiales corresponde a los reportados para perovskitas tetraédricas con crecimiento en capas (Ruddlesden-Popper); además, se determinó el tamaño del dominio cristalino (Ec. Scherrer), encontrándose valores por debajo de los 10 nm. El análisis textural reveló que los sólidos presentan valores muy bajos de área superficial ($< 16 \text{ m}^2/\text{g}$), típico de partículas con tamaños en el orden de los nanómetros. El test catalítico indicó que el mejor performance para la reacción de reformado de metano se observa para las perovskitas bimetalicas, donde la conversión promedio de metano fue 75 - 81 % a 700 °C, con una selectividad promedio hacia Syngas de 14 %.

Palabras clave: Perovskitas, óxidos mixtos, efecto invernadero y reformado de metano.

Abstract

Layered perovskites of formula A_2BX_4 ($A = \text{La}$; $B = \text{Co}$ and Ni ; $X = \text{O}$) were synthesized using the solution combustion method, SCS, using glycine as fuel and microwave radiation as energy source. The solids were characterized via Fourier transform infrared spectroscopy FT-IR, X-ray diffraction DRX and nitrogen physisorption. FT-IR shows the presence of multiple characteristic bands of metal-oxygen interactions at low wavelengths ($\leq 1000 \text{ cm}^{-1}$), indicating the presence of these metals in the synthesized solids. XRD shows that the predominant phase in these materials corresponds to those reported for tetrahedral perovskites with layered growth (Ruddlesden-Popper); In addition, the size of the crystalline domain was determined (Eq. Scherrer), finding values below 10 nm. The textural analysis revealed that the solids present very low values of surface area ($< 16 \text{ m}^2/\text{g}$), typical of particles with sizes in the order of nanometers. The catalytic test indicated that the best performance for the methane reforming reaction is observed for bimetallic perovskites, where the average methane conversion was 75 - 81% at 700 °C, with an average selectivity towards Syngas of 14 %.

Keywords: Perovskites, mixed oxides, greenhouse effect and methane reforming.

1 Introducción

La contaminación es uno de los problemas ambientales más importantes que está padeciendo el planeta Tierra, y proviene de la adición negligente de cualquier tipo de

sustancia al medio ambiente, en tal cantidad que sobrepase los niveles aceptables de la naturaleza, causando efectos adversos en el hombre, en los animales, vegetales o materiales. Para garantizar a las generaciones futuras un ambiente sano, se debe considerar como urgente la

protección del medio ambiente. Hoy en día se tiene en cuenta que el calentamiento global es uno de los grandes problemas ambientales a solucionar en el futuro. La mayor cantidad de gases promotores de efecto invernadero son ocasionados por el consumo de combustibles fósiles. Como es sabido, Venezuela tiene grandes reservas de gas natural concediéndole un lugar privilegiado a nivel mundial, lo que ha generado una política audaz que contempla la exploración y producción del mismo. Una de las medidas tomadas para reducir las emisiones de gases invernaderos al ambiente es la transformación del gas natural (componente principal: metano) (Valderrama y col., 2005).

El gas natural no es más que una mezcla de metano y pequeñas cantidades de dióxido de carbono, nitrógeno, H₂S o helio; es responsable de ~22,33 % de la demanda total energía a nivel mundial (Bonadonna 2020; OPEC 2020). En Venezuela el gas metano depende de donde se forma, es decir, cerca del 80 % contiene metano y trazas de etano, propano y CO₂. Luego de ser tratado y estandarizado adecuadamente, se obtiene un metano con una fracción de etano (Armor 1999). En 2017 tanto Rusia como Irán y Qatar encabezaban la lista de los países con las mayores reservas probadas de gas natural; Venezuela estaba para esa fecha en el octavo lugar a nivel mundial (~5,7x10¹² m³ de GN), relacionado en su mayoría (directa e indirectamente) al sector petrolero (CIA 2017).

Existe una materia prima conocida como el gas de síntesis, con gran utilidad para la generación de productos químicos en la industria petroquímica; se obtiene a partir de tres vías de reformado de metano, con distintas proporciones H₂ y CO: 1) Reformado húmedo (vapor de agua), relación (1:3), 2) Oxidación parcial HC, relación (1:2) y 3) Reformado seco con CO₂, relación (1:1).

Dependiendo de la aplicación industrial y petroquímica, se emplea alguna de las rutas antes mencionadas (Edwards y col., 1995).

Las perovskitas están siendo utilizadas como catalizadores heterogéneos para la reacción de reformado de metano, RSM (García y col., 2010; Lugo y col., 2017; Lugo y col., 2019a; Lugo y col., 2019b). Tienen buena capacidad para combinar gran cantidad de metales y no metales en su estructura fundamental ABX₃, donde A representa al metal alcalino, alcalinotérreo o lantánido, B al metal de transición y X casi siempre al elemento oxígeno (Atkins 2008). Su estructura cristalina es generalmente cúbica y en algunos casos ortorrómbica. La síntesis por combustión en solución, SCS (Civera y col., 2003; Specchia y col., 2004; Wang y col., 2009; Lugo 2010; Pérez 2015), es uno de los métodos más utilizados para la preparación de este tipo de materiales.

Las propiedades que presentan estos sólidos van desde aislantes y superconductores, tienen amplio espectro magnético (Franco y col., 2012), son conductoras iónicas, presentan capacidad catalítica (Vasala y col., 2015), y pueden exhibir una combinación de estas propiedades, es decir, materiales multifuncionales (Cheong y col., 2007).

Algunos de los métodos usados para la síntesis de este tipo de materiales (perovskitas) son, (a) Método de coprecipitación (Pecchi y col., 2008), (b) Método Sol-gel (Chen y col., 2004), (c) Método hidrotermal (Rabenau 1985), (d) Descomposición de complejos inorgánicos (Rao 1994) y, (e) Síntesis por combustión, SC (Civera y col., 2003; Specchia y col., 2004; Wang y col., 2009).

La síntesis por combustión, SC, presenta varias metodologías, entre ellas, 1.- Método en fase sólida, 2.- Método por auto-propagación a alta temperatura, SHS y en fase líquida, y 3- Síntesis por combustión en solución, SCS (Varma y col., 1998).

Los métodos por combustión presentan ciertas ventajas sobre otras técnicas químicas, por ejemplo, el uso de una energía química en lugar de energía externa (rentabilidad), la alta velocidad del proceso, el calor liberado capa por capa (garantiza operatividad con grandes cantidades de materia) y la posibilidad de incorporar el método en una línea de producción industrial. Aplicando la síntesis por combustión en solución SCS es posible controlar de manera efectiva algunas propiedades de las perovskitas, por ejemplo, la homogeneidad y estequiometría de los materiales, ya que el proceso ocurre en solución, rápido y sin la necesidad de equipos especiales.

La SCS requiere la presencia de un combustible, que generalmente reacciona con un sólido (especie oxidante) disuelto en un solvente (agua). Estos sólidos generalmente son las sales de nitratos o acetatos del precursor metálico, las cuales tienen alta solubilidad en el solvente. El aumento de la temperatura de manera muy violenta durante la síntesis, garantiza gran pureza y alta cristalinidad del sólido obtenido; dicho tratamiento implica tiempos muy cortos, lo que evita la sinterización de las partículas del sólido; la síntesis depende de la velocidad de ignición y la cantidad de gases expulsados del combustible, lo que parece favorecer tamaños de partículas muy pequeños (Varma y col., 2003).

El objetivo de este trabajo es preparar ciertos óxidos mixtos tipo perovskitas variando la cantidad de los metales presentes (Ni y Co) en su estructura, a partir de la síntesis por combustión en solución SCS, con glicina como carburante y en presencia de radiación microondas. Las perovskitas se utilizarán como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano, estudiando su efecto en la actividad y selectividad hacia la formación de gas de síntesis (H₂ + CO).

2 Procedimiento Experimental

2.1 Síntesis de Óxidos Mixtos Perovskitas

La síntesis de los óxidos tipo perovskitas siguió el método de combustión en solución (SCS) descrito por Patil (Patil y col., 1997; Patil y col., 2002), Mukasyan (Mukasyan y col., 2001; Mukasyan y col., 2007) y Varma (Varma y col., 2003); este método fue revisado por González-Cortes e

Imbert (González-Cortes y col., 2013), y recientemente aplicado por Pérez (Pérez y col., 2015), Lugo (Lugo y col. 2017; Lugo y col. 2019a) y Briceño (Briceño y col., 2018).

2.1.1 Combustible: Glicina

El uso de glicina como carburante involucra la escogencia de manera adecuada de la relación entre las valencias de las especies oxidantes y el combustible; dicha relación no es más que el coeficiente estequiométrico elemental, Φ (Ox/F) y debe tener un valor de 0,9. Una relación con un $\Phi \geq 1$ provoca una disminución del 50 % en el área superficial de los sólidos sintetizados, debido a procesos de sinterización a elevadas temperaturas. Los precursores metálicos (sales de nitratos) y el combustible (glicina) se disolvieron en agua desionizada en una relación 2:1 masa de agua con respecto de la masa de los nitratos/glicina a una temperatura de 60 °C, con agitación constante unos diez (10) a quince (15) minutos. El pH de la mezcla resultante se ajustó entre 4.7 y 5.0 gota a gota usando NH_4OH al 30 %, para garantizar la formación de un complejo entre los cationes metálicos en solución y el combustible (Chick y col., 1990).

En el intervalo de pH antes mencionado, la mezcla precursora en solución sufre un aumento en su viscosidad similar a la miel, sin formación de precipitado y con un cambio en la coloración de la misma, pasando de un verde claro a un azul/violeta, lo que evidencia la aparición del complejo entre la glicina y los cationes metálicos.

2.1.2 Ruta de Ignición: vía radiación microondas

La mezcla precursora se colocó en una cápsula de porcelana con una tapa modificada con orificios para permitir la salida de los gases durante la combustión de la glicina. La cápsula y la tapa modificada se unen con adhesivo especial para evitar salpicaduras. Posteriormente, se llevaron a un microondas doméstico (marca Premium, modelo PM7078 de 700W de potencia) para iniciar la radiación microonda (de 2,45GHz) a un 80 % de su potencia máxima (Zhao y col., 2004).

La ignición de la mezcla precursora ocurre alrededor de los 30 segundos de iniciada la radiación. Dicha combustión se mantiene por unos 5 segundos en los que se generan de manera violenta llamas y gran cantidad de gases debido a la ionización de los gases acumulados dentro de la cápsula de porcelana, elevando mucho más la temperatura (~5 y 7 segundos). El tiempo total de la radiación de la mezcla precursora fue de ~ 70 segundos para todos los sólidos. Finalmente, se obtiene un polvo muy fino de color grisáceo (óxidos tipo perovskitas).

2.1.3 Estequiometría de las Perovskitas

La tabla 1 muestra las Perovskitas preparadas a partir de la síntesis por combustión en solución, SCS, en presencia de glicina como carburante y con radiación microondas.

Tabla 1. Fórmula de las perovskitas sintetizadas con glicina, tipo de ignición y código asignado.

Fórmula ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$)	Ignición	Código
LaNiO_3		LaNi10-H1
$\text{LaCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_3$	Microondas	LaCo2Ni8-H2
$\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$		LaCo5Ni5-H3
$\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$		LaCo8Ni2-H4
LaCoO_3		LaCo10-H5

2.2 Caracterización Físicoquímica

Las perovskitas sintetizadas fueron caracterizadas por 1) Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) utilizando un Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier, Marca Perkin Elmer, Modelo Frontier, 2) Difracción de rayos X (DRX) en polvo (en ángulos superiores) usando un difractor SIEMENS modelo D5005, con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ de longitud de onda 1.5406 Å, y una velocidad de 0.02° a partir de un rango de barrido de 2θ entre 5 y 70°, y 3) determinación del área superficial (por el método de punto único con adsorción de N_2) realizando sus medidas en un QuantaSorb®Jr. Sorption system.QSJR-2.

3 Discusión y Resultados

3.1 Espectroscopia Infrarroja, FT-IR

La figura 1 muestra los espectros infrarrojos de las perovskitas de la serie $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0- 0.2- 0.5- 0.8- 1.0$), preparadas a partir de SCS, en presencia de glicina y asistida por radiación microondas. En los espectros infrarrojos de los 5 sólidos de esta serie se aprecia una banda ~3433.2 cm^{-1} relacionada con estiramientos de tensión coordinados del grupo O-H, que se atribuyen a moléculas de agua coordinadas en los óxidos mixtos (Ramos y col., 2015; Neira y col., 2016).

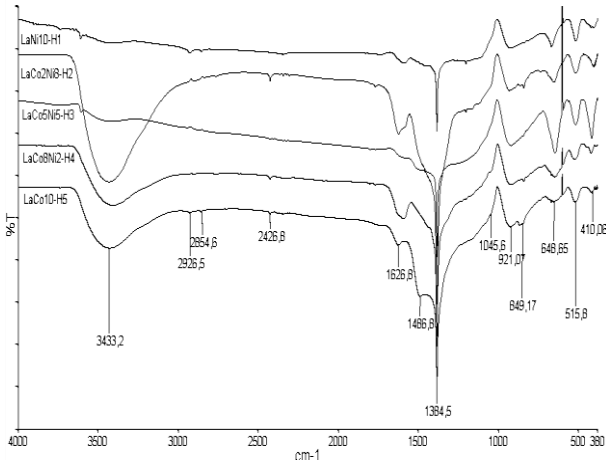


Fig. 1. Espectros infrarrojos FT-IR de las perovskitas sintetizadas tipo $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0- 0.2- 0.5- 0.8- 1.0$).

Entre 2926.5 y 2854.6 cm^{-1} se observan bandas debido a vibraciones de tensión $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ (sp^3); estos grupos provienen del posible exceso de combustible durante la síntesis del óxido (Wade 2004). La pequeña banda a 2426.8 cm^{-1} , está asociada a la vibración de tensión de fuerza media

de los enlaces $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, que sugieren la presencia de dióxido de carbono ocluido en los poros del material por efecto del tratamiento térmico (Gómez 2010). El pico moderado en 1626.8 cm^{-1} se asigna a la deformación asimétrica del ion carboxilato COO^- (Hernández y col., 2006). En 1486.8 cm^{-1} aparece una banda medio ancha debido a las vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos (NO_3^-) obtenidos durante la síntesis y/o carbonatos (CO_3^{2-}) absorbidos de la atmósfera (Gao y col., 2012; Silva y col., 2015; Darroudia y col., 2016; Song y col., 2016). La señal en 1384.5 cm^{-1} , corresponde con el modo de tensión simétrico de NO_2 (enlace N-O) asociado a compuestos de coordinación bidentados (Rendón y col., 2006); de igual forma, puede contener información relacionada con el ion NH_4^+ proveniente de la glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) o del NH_4OH añadido al momento de ajustar el pH del medio de reacción.

Se observan dos bandas de intensidades moderadas entre 1045.6 y 921.07 cm^{-1} correspondientes con el modo de flexión del enlace C-O (acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados), así como a flexiones fuera del plano del enlace C-H (presentes en todos los precursores) relacionado con el NH_4OH utilizado en el ajuste del pH (Gómez 2010).

Tabla 2. Asignación de bandas del espectro FT-IR de las perovskitas de la serie 3 ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$).

ν (Ref.)	ν (cm^{-1})	Enlace	Asignación
3440	3433.2	O-H	Estiramientos de tensión (ancha) O-H
3050-2870	2927-2855	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	Estiramiento de tensión (<i>m</i>) C-H
2345	2426.8	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	Vibraciones de tensión $\text{O}=\text{C}=\text{O}$
1650-30	1626.8	$\text{COO}-\text{M}$	Deformación asimétrica del carboxilato $\text{COO}-\text{M}$
1470-40	1486.8	N-O/C-O	Vibraciones de estiramiento asimétrico $\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
1384	1384.5	N-O	Tensión simétrica del enlace N-O
1040	1045.6	C-O	Flexión en el plano del enlace C-O
1025	921.07	C-H	Flexión fuera del plano del enlace C-H
843	849.17	La-O	Vibraciones de flexión del enlace La-O
640	648.65	Ni-O/Co-O	Vibración del enlace Co-O solapada con el estiramiento del enlace Ni-O
522	515.8	Ni-O	Vibración de tensión del enlace Ni-O
525-510	510	La-O	Vibraciones del enlace La-O
435-418	410.06	Ni-O	Vibración de flexión del enlace Ni-O

Las bandas ubicadas a bajo número de onda (huella dactilar), se atribuyen a los enlaces con los diferentes cationes de los metales y no metales (La^{3+} , Co^{2+} y Ni^{2+}) con grupos OH y átomos de oxígeno enlazados a esos metales (O-M-O) (Anaconda y col., 2013). Cerca de los 849.17 cm^{-1} se observa otra banda debido a vibraciones de flexión del enlace La-O (Neira y col., 2016). El pico a 648.65 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace Co-O (Radev y col., 2008) solapadas con otra banda relacionada con interacciones del enlace Ni-O (Liu y col., 2013).

El pico en 515.8 cm^{-1} corresponde a vibraciones de tensión del enlace Ni-O (Rahdar y col., 2015) que puede estar acompañado por la señal entre 525 - 510 cm^{-1} relacionada con vibraciones del enlace La-O (Lou y col., 2015). La banda situada en 410.06 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión del óxido metálico para el estiramiento Ni-O (Gao y col., 2012).

La tabla 2 muestra un resumen de la asignación de bandas de los espectros infrarrojos obtenidos para las perovskitas sintetizadas.

3.2 Difracción de Rayos X, DRX

En la figura 2 se muestran los patrones de difracción de las perovskitas tipo $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. Para poder identificar por comparación la(s) fase(s) presente(s) en los materiales sintetizados, se utiliza el software X'Pert Highscore Plus 2.1 el cual permite manejar la base datos PDF2-2004 de la ICDD. Se observan dos fases en los patrones de difracción realizados a los sólidos de esta serie.

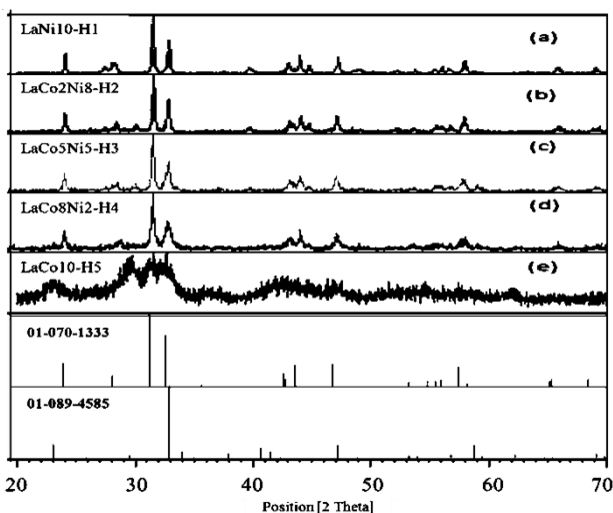


Fig. 2. Patrones de difracción en polvo de las perovskitas sintetizadas tipo $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. Fichas 01-070-1333 (La_2NiO_4) y 01-089-4585 ($\text{LaNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.54}$).

Estos patrones de difracción muestran la presencia de dos fases cristalinas. La fase que predomina en todos los sólidos es una fase de perovskita en capas tipo La_2NiO_4 (tetraédrica) identificada por comparación con la ficha 01-070-1333 (Mueller-Buschbaum y col., 1978). Se identificó, además, una segunda fase que corresponde a la perovskita sencilla tipo $\text{LaNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.54}$ (deficiente en oxígeno) en una menor proporción, la cual se identificó por comparación con la ficha 01-089-4585 (Aasland y col., 1998).

La primera fase identificada con la ficha 01-070-1333 sugiere una estructura de perovskita en capas, $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, donde $n=1$, es decir del tipo A_2BO_4 , específicamente La_2NiO_4 . Este tipo de material cerámico se forma como consecuencia de defectos de vacancias durante su formación a temperaturas elevadas (Askeland y col., 2004). La formación de vacancias del ion oxígeno causa cambios en ABX_3 , y conduce a una transición de la fase estructural que implica el reordenamiento de las vacantes de oxígeno y lleva a la formación de la perovskita en capas A_2BO_4 . Al igual que las perovskitas ABO_3 , las perovskitas Ruddlesden-Popper poseen propiedades interesantes como la superconductividad y actividad catalítica (Savinskaya y col., 2007).

3.2.1 Cálculo del dominio cristalino

Tabla 3. Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino determinados.

Fórmula ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$)	Código	k	λ (Cu)	2 θ	cos2 θ	β	d(nm)
LaNiO_3	LaNi10-H1	0.89	1.54	31.3948	0.99978	0.1378	9.9485
$\text{LaCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_3$	LaCo2Ni8-H2	0.89	1.54	31.4410	0.99969	0.1968	6.9666
$\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$	LaCo5Ni5-H3	0.89	1.54	31.3934	0.99975	0.1378	9.9488
$\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	LaCo8Ni2-H4	0.89	1.54	31.3986	0.99985	0.1968	6.9655
LaCoO_3	LaCo10-H5	0.89	1.54	31.2490	0.98610	0.3398	4.0904

Se determinó el tamaño promedio del dominio cristalino en todos los sólidos, utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 01) (Langford y col., 1978).

$$d = \frac{Kw \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(2\theta)} \quad (\text{Ec. 01})$$

Donde,

d = tamaño del dominio cristalino

Kw = constante de Scherrer (0.89)

λ = longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}) en nm

β = ancho a la altura media del pico de difracción en el ángulo θ

A partir de esta ecuación es posible relacionar el ancho y la intensidad del pico, con el tamaño de los dominios cristalinos; el ancho del pico integrado (β) de la señal es inversamente proporcional al tamaño del dominio del cristal. Para realizar este cálculo se seleccionaron los picos de mayor intensidad de la fase mayoritaria presente en los óxidos obtenidos (ver figura 3).

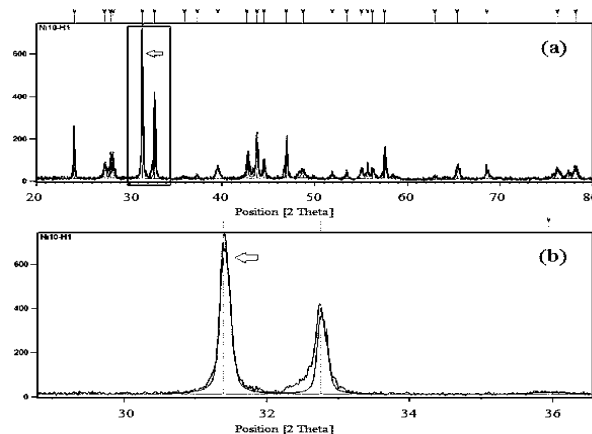


Fig. 3. (a) Patrón referencial de la fase mayoritaria utilizado para el cálculo del tamaño del dominio cristalino. (b) Aproximación del Patrón referencial de la fase dominante (La_2NiO_4).

En la tabla 3 se muestran los tamaños del dominio cristalino determinados a partir de la ecuación de Scherrer (Ec. 01), para todas las perovskitas sintetizadas. El tamaño del dominio cristalino promedio se encuentra dentro del rango establecido para considerarse nanopartículas, es decir, diámetros menores a 100 nm.

3.3 Área superficial por punto único

La determinación del área superficial de los sólidos sintetizados permite conocer la accesibilidad de los sitios activos, que por lo general, está relacionada con las propiedades de adsorción y actividad catalítica que pudiese presentar la estructura en estudio. Las medidas de área superficial se realizaron mediante la ecuación BET por el método de punto único (Ec. 02) y una presión relativa $p/p_0 = 0,1$ (Isernia 2000).

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (\text{Ec. 02})$$

W = peso de la muestra (~300 mg),
 S = área superficial específica en m^2/g
 S_t = área superficial en m^2 (Ec. 03)

$$St = \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(\frac{A}{A_c}\right) \cdot V_c \cdot \left(\frac{NA_{CS}p_a}{RT}\right) \text{m}^2 \quad (\text{Ec. 03})$$

P = presión parcial del adsorbato (64,18 mmHg)
 P_0 = presión de saturación del adsorbato (640,1 mmHg)
 A = área de la muestra (número de cuentas medidos por el QuantaSorb@Jr. Sorption system.QSJR-2)
 A_c = área de calibración (número de cuentas medidos por el QuantaSorb@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 . ($N_2 = 16,2 \times 10^{-20} \text{m}^2$)
 P_a = presión ambiente (0,8225 atm)
 R = constante de los gases ($82,1 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$)
 T = temperatura de la calibración (294 K)

El área superficial específica por adsorción de nitrógeno para cada una de las perovskitas sintetizadas se muestra en la tabla 4. Se observan valores muy pequeños, incluso en algunos óxidos no se pudo determinar el valor del área superficial, debido posiblemente a que el tamaño de las partículas sea menor o inferior al límite de detección del equipo utilizado para estas medidas (QuantaSorb@Jr. Sorption system.QSJR-2), y a su baja sensibilidad respecto a estos materiales.

Tabla 4. Valores del área superficial de las perovskitas sintetizadas tipo $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

Código	Área superficial (m^2/g)
LaNi10-H1	15,5
LaCo2Ni8-H2	N/D
LaCo5Ni5-H3	14,2
LaCo8Ni2-H4	N/D
LaCo10-H5	9,8

N/D = No determinada.

Aquellos sólidos que presentaron valores medibles muy bajos, probablemente presenten tamaño de partículas muy pequeño, ratificado al observar los dominios cristalinos calculados por la ecuación de Scherrer a partir de los patrones de difracción, que indican tamaños a escala nanométrica.

3.4 Test Catalítico: Reformado seco de Metano

3.4.1 Respuesta Instrumental (TCD en el CGases)

Se determinó el factor de respuesta del detector de conductividad térmica (TCD) del cromatógrafo de gases (CGases), empleando argón como gas de arrastre con un flujo de 30 mL/min, en el sistema de columnas internas del cromatógrafo de gases. El horno del cromatógrafo de gases (CGases) operó en condiciones isotérmicas, a unos 150 °C. El factor de respuesta es diferente para cada compuesto (ver tabla 5).

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

Compuesto (gas)	Respuesta TCD (respecto el CO)
Hidrógeno, H_2	8.29
Metano, CH_4	3.76
Dióxido de Carbono, CO_2	1.26
Monóxido de Carbono, CO	1.00

3.4.2 Pretratamiento de las Perovskitas

Las perovskitas ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$) se pre-trataron con un flujo de hidrógeno, H_2 , a razón de 30 mL/min, en presencia de una rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta los 700 °C. En esta temperatura permaneció alrededor de 15 minutos.

3.4.3 Calibración de los parámetros de Rx.

La determinación de ciertos parámetros como la masa, el flujo y los rangos de temperatura y velocidad espacial, para un régimen cinético en la reacción, incluye la realización de varios experimentos preliminares. La tabla 6 muestra las mejores condiciones para estudiar la cinética en los catalizadores propuestos en el sistema de reacción utilizado.

Tabla 6. Condiciones reales del análisis por CGases, obtenidas experimentalmente.

Parámetro	Valor
Masa de catalizador (mg)	$\geq 0,030$
Flujo total (mL/min)	≥ 50
Rango Temperatura (°C)	675-750
Rango velocidad espacial $\times 10^{-3}$ (mL/g.h)	120-240

3.4.4 Condiciones del Sistema de Rx. (para RSM)

Se pesaron ~30 mg de cada perovskita para ser utilizados como catalizadores en la reacción de reformado seco de metano. Se colocaron en un reactor de cuarzo en forma de U. Se fijó una temperatura de 700 °C. La relación molar CH_4/CO_2 en la alimentación del sistema fue 1:1 con un

flujo volumétrico total de 50 mL y una velocidad espacial de 120.000 mL/g.h.

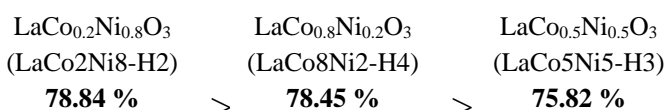
3.4.5 Resultados Catalíticos para RSM

Las conversiones de metano y dióxido de carbono, las selectividades hacia gas de síntesis y la relación molar H₂/CO para las perovskitas LaCo_{1-x}Ni_xO₃ (x= 0.0- 0.2- 0.5- 0.8- 1.0) a 700 °C, se muestran en la figura 4.

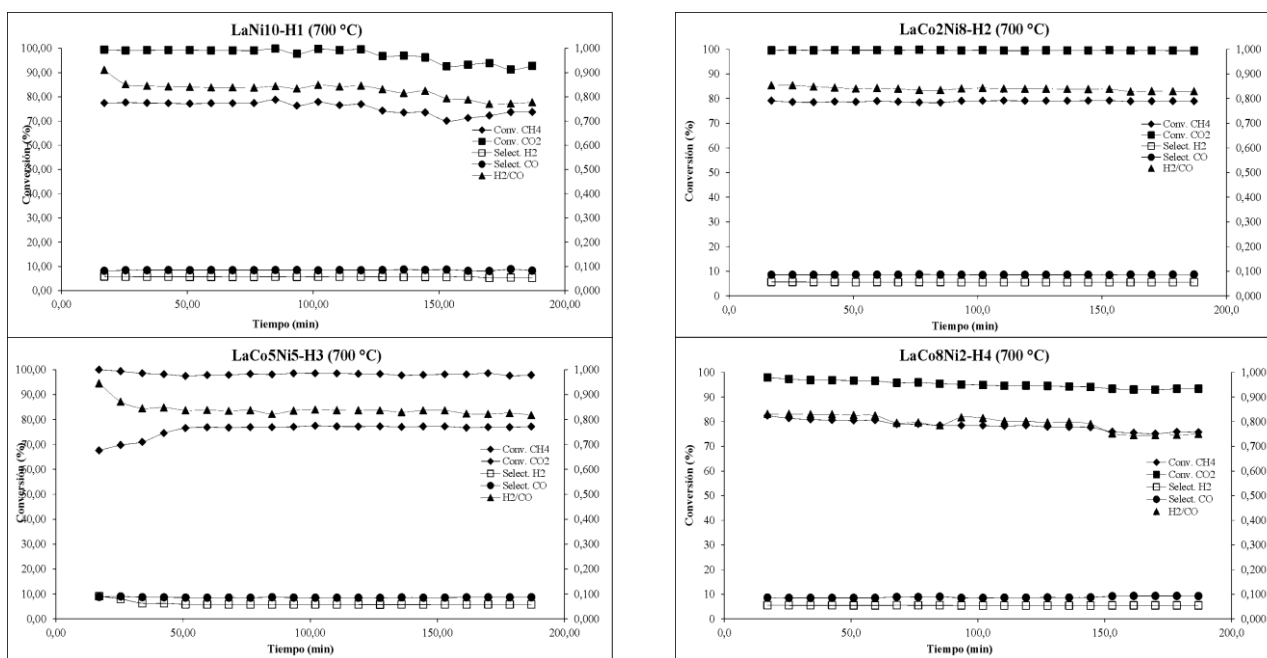
El test catalítico muestra que la sustitución parcial del aluminio por el níquel, favorece la actividad y selectividad de la reacción de reformado seco de metano a gas de síntesis (ver figura 4). Todas las perovskitas sintetizadas presentan una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción, ~200 minutos, lo que indica que son resistentes a la sinterización y sufren poca desactivación por deposición de carbono. Esta estabilidad puede relacionarse con un tamaño de partículas (sitios activos metálicos) muy pequeños, así como una fuerte interacción con la estructura a altas temperaturas (Sierra y col., 2009; García y col., 2010). La conversión de dióxido de carbono se ve favorecida respecto del metano en todos los sólidos, debido a la presencia de

reacciones secundarias competitivas como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, en la que CO₂ puede reaccionar con el H₂ formado, para producir CO y vapor de H₂O (Lugo y col., 2017b). La relación molar de los productos formados, es decir, del gas de síntesis (H₂/CO), presenta valores menores a la unidad, debido a la presencia de la reacción inversa de desplazamiento de agua, la cual provoca un aumento en la cantidad de CO final (Lugo y col., 2010). La selectividad a gas de síntesis es cercana al 20 % para todos los perovskitas, debido probablemente a las condiciones extremas del análisis y a reacciones colaterales que compiten por los sitios metálicos de la perovskita.

Las perovskitas con la mayor conversión (promedio) de metano para el RSM a 700 °C durante todo el tiempo de reacción fueron,



El efecto sinérgico entre los metales Co y Ni probablemente mejora las propiedades del sitio activo metálico (ver tabla 7).



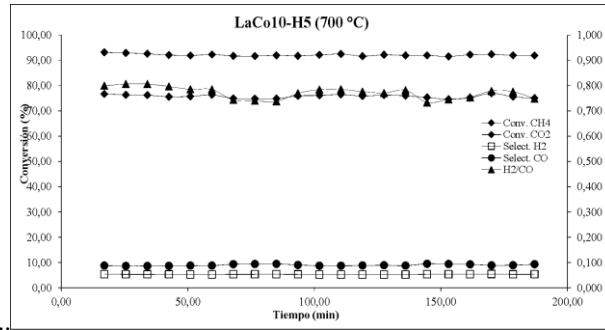


Fig. 4. Conversión % (CH₄, CO₂), Selectividad % (H₂, CO) y relación molar H₂/CO en función del tiempo, sobre las Perovskitas tipo LaCo_{1-x}Ni_xO₃ (x= 0.0- 0.2- 0.5- 0.8- 1.0) a 700 °C.

Tabla 7. Conversión porcentual PROMEDIO de CH₄ y CO₂, relación molar H₂/CO y selectividad hacia gas de síntesis, durante el tiempo de reacción, a 700 °C, para las perovskitas sintetizadas.

Catalizador	LaNiO ₃	LaCo _{0,2} Ni _{0,8} O ₃	LaCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₃	LaCo _{0,8} Ni _{0,2} O ₃	LaCoO ₃
Conversión (%) CH ₄	75,57	78,84	75,82	78,45	75,74
Conversión (%) CO ₂	97,27	99,52	98,27	95,11	92,10
Relación H ₂ /CO	0,828	0,839	0,841	0,796	0,771
Selectividad (%) H ₂	5,68	5,58	6,09	5,44	5,32
Selectividad (%) CO	8,48	8,57	8,61	8,79	8,98
Σ>Selectividad (%) H ₂ +CO	14,16	14,16	14,70	14,23	14,30

Conclusiones

Se prepararon óxidos mixtos tipo perovskitas a partir de la síntesis por combustión en solución (SCS); esta síntesis permitió obtener nanomateriales de manera rápida, eficiente y económica. La FT-IR mostró la presencia de múltiples bandas características de interacciones metal - oxígeno a baja longitud de onda ($\leq 900 \text{ cm}^{-1}$), solapadas entre sí, indicando la presencia de estos metales en el sólido sintetizado.

La DRX identificó dos fases cristalinas en los sólidos sintetizados; la fase mayoritaria correspondiente a un óxido tipo perovskita en capas La₂NiO₄ (tetraédrica) y, la fase minoritaria se debe a un óxido mixto tipo LaNi_{0,9}Co_{0,1}O_{2,54}. Existen varios motivos que explican la formación de la perovskita en capas, 1) el aumento de la concentración del níquel en los sólidos parece provocar un cambio en la estructura, dirigiéndola a una deficiente de oxígeno, y 2) el calentamiento a temperaturas elevadas, que posiblemente rompe la estructura de la perovskita. Todo resulta en la formación de fases metálicas llamadas Ruddlesden-Popper que tienden a formar perovskitas en capas del tipo A_{n+1}B_nO_{3n+1}. Esta técnica además, permitió calcular un estimado del tamaño de los dominios cristalinos para el máximo de mayor intensidad de la fase mayoritaria; estos sólidos presentan valores por debajo de los 10 nm, por lo que se puede afirmar la presencia de nanopartículas (100 nm es el límite aceptado) en la estructura de los materiales.

El análisis textural demostró que las perovskitas estudiadas presentan valores muy bajos de área superficial ($< 16 \text{ m}^2/\text{g}$), típico de este tipo de materiales, indicando la posible presencia de partículas con tamaños en el orden de los nanómetros.

El test catalítico empleando las perovskitas sintetizadas como catalizadores heterogéneos, muestra que la sustitución parcial del Co por el Ni, favorece la actividad y selectividad de la reacción de RSM hacia la formación de Syngas. Los sólidos presentan alta estabilidad térmica, indicando buena resistencia a la sinterización y poca desactivación por deposición de coque. La conversión de dióxido de carbono se favorece respecto del metano en todas las perovskitas, debido a la presencia de reacciones secundarias competitivas como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, donde el CO₂ reacciona con el H₂ formado para producir CO y vapor de agua. La relación molar de los productos formados (H₂/CO) presenta valores menores a la unidad, debido a la presencia de la reacción inversa de desplazamiento de agua, la cual genera un aumento en la cantidad de CO. La selectividad a gas de síntesis (H₂+CO) es ~14 % para todos los catalizadores, debido en parte a las condiciones extremas del análisis y a reacciones colaterales que compiten por los sitios metálicos en la superficie de la perovskita.

Las perovskitas con la mayor conversión de metano para el RSM a 700 °C, durante todo el tiempo de reacción fueron: LaCo_{0,2}Ni_{0,8}O₃ (78.84 %), LaCo_{0,8}Ni_{0,2}O₃ (78.45 %), LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃ (75.82 %). Existe un efecto sinérgico entre el cobalto (Co) y el níquel (Ni) que mejora las propiedades del sitio activo metálico.

Referencias

- Aasland, S., Helmer Fjellvåg, Hauback B. (1998). Synthesis and Crystal Structure of the Vacancy-Ordered LaNi_{1-x}M_xO_{2.5+δ} (M = Mn, Fe, Co) Phase. *Journal of*

- Solid State Chemistry*, 135 (1), pp. 103-110.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459697976040>
- Anacona, O., García, D., Kiminami, R. y Raigoza, C. (2013). Efecto de la temperatura en la estructura cristalina de polvos cerámicos de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ obtenidos por el método de reacción por combustión, *Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 33 (1), pp. 108-115.
http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522013000100012&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Askeland, D. y Phulé P. (2004). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. D.F. México: Thomson.
- Armor J. (1999). The multiple roles for catalysis in the production of H_2 . *Applied Catalysis A: General*, 176 (2), pp. 159-176.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X98002440>
- Atkins, P. (2008). *Química Inorgánica* (4a edición). España: McGraw-Hill Interamericana de España S.L.
- Briceño, J., Lugo, C., García, E., Rondón, J., Pérez, P., Rodríguez, P., Del Castillo, H. y Imbert, F. (2020). Síntesis de perovskitas basadas en Ni y Fe vía SCS con radiación microondas y su empleo en el reformado seco de metano. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 41 (2), pp. 205-216.
<http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/16056/21921927186>
- Bonadonna, T. (2020). Perspectivas Energéticas 2021 – 2040. Petróleo y Gas Natural.
https://cavecon.org.ve/wp-content/uploads/2020/11/Perspectivas_Energeticas_2021_Petroleo_y_Gas_Natural.pdf
- Chen, L., Sun, X., Liu, Y. y Li, Y. (2004). Preparation and characterization of porous MgO and NiO/MgO nanocompositos. *Applied Catalysis A: General*, 265 (1), pp. 123-128.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X04000511>
- Cheong, S. y Mostovoy, M. (2007). Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6, pp. 13-20. <https://www.nature.com/articles/nmat1804>
- Chick, L., Pederson, L., Maupin, G., Bates, J., Thomas, L. y Exarhos, G. (1990). Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Materials Letters*, 10 (1-2), pp. 6-12.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167577X90900035>
- Central Intelligence Agency, CIA [Julio, 2022]. The World Factbook 2017.
<https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/rankorder/2253rank.html>
- Civera, A., Pavese, M., Saracco, G. y Specchia, V. (2003). Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today*, 83, pp. 199-211.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586103002207>
- Darroudia, M., Bagherpour, M., Hosseini, H. y Ebrahimi, M. (2016). Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles. *Ceramics International*, 42 (3), pp. 3816-3819.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215021215>
- Edwards, J. y Maitra, A. (1995). The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Processing Technology*, 42 (2-3), pp. 269-289.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378382094001053>
- Franco, D., Fuertes, V., Blanco, M., Fernández, M., Sánchez, R. y Carbonio, R. (2012). Synthesis, structure and magnetic properties of $La_3Co_2SbO_9$: A double perovskite with competing antiferromagnetic and ferromagnetic interactions. *Journal of Solid State Chemistry*, 194, pp. 385-391.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459612003738>
- Gao, H., Wang, G., Yang, M., Tan, L. y Yu, J. (2012). Novel tunable hierarchical Ni-Co hydroxide and oxide assembled from two-wheeled units. *Nanotechnology*, 23 (1), pp. 1-9.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/23/1/015607>
- García, E., Rondón, J., Blandria, L., Meléndez, H., Lugo, C. y Imbert F. (2010). Dry methane reforming over Ni-Co supported by impregnation on MgO nanoparticles. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 31 (2), pp. 77-82.
<http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/1122>
- Gómez, J. (2010). *Síntesis y caracterización del sistema $LaSrCrFeO_3$ 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.
<https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/1247/197988.2010.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- González-Cortes S. y Imbert F. (2013). Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Applied Catalysis A: General*, 452, pp. 117-131.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X12007338>
- Hernández, J., Castillo, S., Esparza, H., Téllez, E. y Duarte, J. (2006). Síntesis y caracterización de nanomonocristales de Glicina-Nitrato de Sodio, GSN, con propiedades ópticas no-lineales. *Tecnura*, 9 (18), pp. 4-9.
<https://revistas.udistrital.edu.co/index.php/Tecnura/article/view/6207>

- Isernia, F. (2000). *Área superficial y estructura porosa por Fisorción en sistemas gas-sólido*, Seminario Doctoral I, ULA, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Mérida Venezuela.
- Langford, J. y Wilson, A. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, *11*, pp. 102-113. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889878012844>
- Liu, L., Guo, Y., Wang, Y. y Guo, H. (2013). Hollow NiO nanotubes synthesized by bio-templates as the high-performance anode materials of lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, *114*, 42-47. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468613019191>
- Lou, W., Dong, Y., Zhang, H., Jin, Y., Hu, X., Ma, J., Liu, J. y Wu, G. (2015). Preparation and Characterization of Lanthanum-Incorporated Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrates. *International Journal of Molecular Sciences*, *16* (9), pp. 21070-21086. <https://www.mdpi.com/1422-0067/16/9/21070>
- Lugo, C., García, E., Rondón, J., Meléndez, H., Pérez, P. y 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 CO₂. *Revista Ciencia e Ingeniería*, *31* (1), pp. 53-60. <http://revistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/1118>
- Lugo, C., Pérez, M., Quintero, M., Rondón, J., Pérez, P., D'Angelo, R., Meléndez, H., Villarroel, M., Rodríguez, P., Imbert, F. y Del Castillo, H. (2017). Study of the reaction of dry reforming of methane using mixed oxide perovskites type La_xSr_{1-x}Ni_yAl_{1-y}O₃. *Revista Ciencia e Ingeniería*, *38* (1), pp. 17-30. <http://revistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/8399>
- Lugo, C. (2017b). *Síntesis de nanopartículas de metales de transición tipo óxidos mixtos, y su aplicación en reacciones catalíticas heterogéneas*. Tesis Doctoral en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, PiQA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, pp.8-22.
- Lugo, C., Pérez, M., Pérez, P., Rondón, J., Meléndez, H., García, E., Rodríguez, P., Imbert, F. y Del Castillo, H. (2019a). Síntesis de perovskitas A_{1-y}A_yB_{1-x}B_xO₃ (A= La, Ca, Sr y B=Ni, Co) preparadas por el método de combustión en solución, vía radiación microondas. *Revista Ciencia e Ingeniería*, *40* (1), pp. 97-106. <http://revistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/13728>
- Lugo, C., Pérez, P., Pérez, M., Rondón, J., Meléndez, H., García, E., Rodríguez, P., Imbert, F. y Del Castillo, H. (2019b). Study of reactions catalyzed as methane reforming and selective catalytic reduction of NOx on perovskites of type La_{0.7}Ca_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO₃ obtained via SCS. Part I. *Revista Ciencia e Ingeniería*, *40* (2), pp. 137-148. <http://revistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/15111>
- Mukasyan, A., Costello, C., Sherlock, K., Lafarga, D. y Varma, A. (2001). Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Properties. *Separation and Purification Technology*, *25* (1-3), pp. 117-126. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138358660100096X>
- Mukasyan, A., Epstein, P. y Dinka, P. (2007). Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, *31* (2), pp. 1789-1795. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1540748906000642>
- Müller-Buschbaum, H. y Lehmann, U. (1978). Zum Problem der Oktaederstreckung an La₂CuO₄, La₂NiO₄ mit einem Beitrag über CaSmAlO₄. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, *447* (1), pp. 47-52. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.19784470104>
- Neira, A., Gómez, J. y Vera, E. (2016). Synthesis and characterization of a simple La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ perovskite (Universidad del Valle). *Revista de Ciencias*, *20* (1), pp. 79-94. https://revistaciencias.univalle.edu.co/index.php/revista_de_ciencias/article/view/6110
- Organization of the Petroleum Exporting Countries, OPEC. (2020). *World Oil Outlook 2045*. https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/press_room/Launch%20of%20the%20WOO2020%20-%20presentation.pdf
- Patil, K., Aruna, S. y Ekambaram, S. (1997). Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, *2* (2), pp. 158-165. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359028697800605>
- Patil, K., Aruna, S. y Mimani, T. (2002). Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, *6* (6), pp. 507-512. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359028602001237>
- Pecchi, G., Reyes, P., Zamora, R., Campos, C., Caduus, L. y Barbero, B. (2008). Effect of the preparation method on the catalytic activity of La_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite-type oxides. *Catalysis Today*, *133*, pp. 420-427. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586107007560>
- Pérez, M., Lugo, C., Quintero, M., Pérez, P., Villarroel, M., Rodríguez, P., Imbert, F. y Del Castillo, H. (2015). Síntesis de óxidos mixtos tipo perovskitas de La_xSr_{1-x}Ni_yAl_{1-y}O₃ preparados vía combustión en solución (SCS). *Revista Ciencia e Ingeniería*, *36* (2), pp. 93-104.

- <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaingenieria/article/view/6771>
- Rabenau, A. (1985). The Role of Hydrothermal Synthesis in preparative Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24 (12), pp. 1026-1040.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.198510261>
- Radev, L., Pavlova, L., Samuneva, B., Kashchieva, E., Mihailova, I., Zaharescu, M., Malic, B. y Predoana, L. (2008). Sol-gel synthesis and structure of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-SiO}_2$ powders. *Processing and Application of Ceramics*, 2 (2), pp. 103-108.
https://www.researchgate.net/publication/273944232_Sol-gel_synthesis_and_structure_of_La2O3-CoO-SiO2_powders
- Rahdar, A., Aliahmad, M. y Azizi, Y. (2015). NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization. *Journal of Nanostructures*, 5 (2), pp. 145-151.
https://www.researchgate.net/publication/280922374_NiO_Nanoparticles_Synthesis_and_Characterization
- Ramos, K., Jiménez, Y. 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*, 35 (2), pp. 315-325.
http://ve.scielo.org/scielo.php?pid=S0255-69522015000200018&script=sci_abstract
- Rao, C. (1994). *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials*. New Delhi: John Wiley & Sons, Wiley Eastern Ltd.
- Rendón, J., Moreno, L. y Valencia, J. (2006). Síntesis y caracterización de perovskitas de LaCoO_3 por el método citrato. *Revista colombiana de Física*, 38 (2), pp. 906-909.
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2039639>
- Savinskaya, O., Nemudry, A. y Lyakhov, N. (2007). Synthesis and properties of $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-z}$ (M = Mo, W) perovskites. *Inorganic Materials*, 43 (12), pp. 1350-1360.
https://www.researchgate.net/publication/227231504_Synthesis_and_properties_of_SrFe1_xMxO3_z_M_Mo_W_perovskites
- Sierra, G., Gallego, J., Batiot-Dupeyrat, C., Barrault, J. y Mondragón, F. (2009). Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ (A= Pr, Ce). *Applied Catalysis A: General*, 369, (1-2), pp. 97-103.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X09006267>
- Silva, B., Kulesza, J., De Araújo, D. y Kienneman, A. (2015). Nickel-based Catalyst Precursor Prepared Via Microwave-induced Combustion Method: Thermodynamics of Synthesis and Performance in Dry Reforming of CH_4 . *Materials Research*, 18 (4), pp. 732-739.
<https://www.scielo.br/j/mr/a/DTLL5pyWLZgY4FHwdf8Hgcm/?lang=en>
- Song, S., Sheptyakov, D., Korsunsky, A., Duong, H. y Lu L. (2016). High Li ion conductivity in a garnet-type solid electrolyte via unusual site occupation of the doping Ca ions. *Materials and Design*, 93, pp. 232-237.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264127515310108>
- Specchia, S., Ciera, A. y Saracco, G. (2004). In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners. *Chemical Engineering Science*, 59 (22-23), pp. 5091-5098.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S009250904006396>
- Valderrama, G. y Goldwasser, M. (2005). Reformación de metano con CO_2 sobre perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ (M = Co, Ni, Fe, Mn) sintetizadas por el método de auto-combustión. *Saber*, 17 (2), pp. 195-201.
<https://www.redalyc.org/pdf/4277/427739427014.pdf>
- Vasala, S. y Karppinen, M. (2015). $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 43 (1-2), pp. 1-36.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079678614000338>
- Varma, A., Rogachev, A., Mukasyan, A. y Hwang, S. (1998). Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications. *Advances in Chemical Engineering*, 24, pp. 79-226.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065237708600939>
- Varma, A., Mukasyan, A., Deshpande, K., Pranda, P. y Erii, P., (2003). Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders: Mechanism, Characterization and Properties. *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 800, pp. 113-125.
<https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-online-proceedings-library-archive/article/abs/combustion-synthesis-of-nanoscale-oxide-powders-mechanism-characterization-and-properties/1B3F9DD84559400FFC12D250F6AB2750>
- Wade L. (2004). *Química Orgánica* (quinta edición). Madrid-España: Pearson Educación S.A, 500, 505, 1207.
- Wang, K., Zhong, P. y Zhu, J. (2009). Preparation of Highly Active and Stable Perovskite-like Catalyst by Combustion Method: Effect of Complex. *Catalysis Letters*, 131, pp. 672-675.
<https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-009-9999-6>
- Zhao, Y., Hong, L., Hong, J. y Zhu, J. (2004). Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical methods. *Materials Chemistry and Physics*, 87 (1), pp. 149-153.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058404002408>

 <https://orcid.org/0000-0002-1628-6344>


Recibido: 09 de diciembre de 2022

Aceptado: 15 de mayo de 2023

Del Castillo, Héctor: Doctor en Química, Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: hectordelcasti@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-9647-7668>

Rosal Colantuoni, Hilines: Licenciada en Química, 2016, Departamento de Química (Lab. de Cinética y Catálisis) de la Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: hilinesrosal@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0001-7062-2065>

Lugo González, Claudio Antonio: Ph.D. en Química Aplicada, mención: Estudio de Materiales, 2017, Universidad de los Andes. Docente del Dep. Química (Lab. de Cinética y Catálisis) en la Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, ULA. Mérida, Venezuela.

 <https://orcid.org/0000-0001-8003-0354>


Hidalgo Centeno, Jackson: Licenciado en Química, 2018, Departamento de Química (Lab. de Cinética y Catálisis) de la Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: hidalgojackson@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0001-8709-2400>

Rondón Contreras, Jairo: Ph.D. en Química Aplicada, mención: Estudio de Materiales, 2015, Universidad de Los Andes. Profesor del Departamento de Ingeniería Biomédica en la Polytechnic University of Puerto Rico. San Juan, PR-USA. Correo electrónico: jrondon@pupr.edu

 <https://orcid.org/0000-0002-9738-966X>

Pérez Dávila, Patricia: Ph.D. en Química de Medicamentos, 2017, Instituto de Investigaciones Científicas, Facultad de Farmacia y Bioanálisis. Docente del Lab. de Polímeros, Facultad de Ciencias, ULA. Mérida, Venezuela. Correo electrónico: perezpatricia@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0003-0591-2351>

Rodríguez Sulbarán, Pedro: Ph.D. en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2016, Universidad de los Andes. Estudiante de Doctorado en la Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129, Casilla 160C, Chile. Correo electrónico: pedrojrs@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-1309-8532>

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, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: freddy.imbert@gmail.com