

# Performance catalítico en la reacción de reformado seco de metano de óxidos tipo espinelas $M^{2+}La_2O_4$ (M= Mg, Ni) obtenidas vía combustión en solución, SCS

## Catalytic performance in the reaction of dry reforming of methane of oxides type spinel $M^{2+}La_2O_4$ (M= Mg, Ni) obtained via combustion in solution, SCS

Lugo, Claudio<sup>1\*</sup>; García, Wilmer<sup>1</sup>; Pérez, Patricia<sup>2</sup>; Rondón, Jairo<sup>3</sup>; Rodríguez, Pedro<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup>Laboratorio de Polímeros, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

<sup>3</sup>Biomedical Engineering Department, Polytechnic University of Puerto Rico, San Juan, Puerto Rico, USA.

<sup>4</sup>Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129, Casilla 160C, Chile.

\*[claudiolugo2002@gmail.com](mailto:claudiolugo2002@gmail.com)

### Resumen

Se prepararon óxidos tipo espinelas de  $Mg_{1-x}Ni_xLa_2O_4$  ( $x = 0.0- 0.2- 0.5- 0.8- 1.0$ ) empleando la síntesis por combustión en solución (SCS) con glicina como combustible y utilizando radiación microondas. La FT-IR mostró bandas características de interacciones M-O a baja longitud de onda ( $\leq 1000\text{ cm}^{-1}$ ), indicando la presencia de los metales en los sólidos sintetizados. En la DRX se observó una fase cristalina típica de óxidos tipo espinelas ( $AB_2O_4$ ); la DRX, además, determinó el tamaño del dominio cristalino (Ec. Scherrer), encontrándose valores por debajo de los 10 nm, indicando presencia de nanopartículas. El análisis textural reveló valores bajos de área superficial ( $< 13\text{ m}^2/\text{g}$ ), típico de partículas con tamaño nanométrico. El test catalítico indicó que el mejor performance para el RSM se alcanza en los óxidos bimetalicos, donde parece existir un efecto sinérgico entre los elementos metálicos (Ni y Mg) que favorecen la actividad catalítica y selectividad de la reacción hacia la formación de Syngas ( $H_2+CO$ ). Estos óxidos muestran buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción, revelando resistencia a la sinterización y poca desactivación por deposición de coque. Las conversiones promedio de metano en los óxidos bimetalicos varían desde 62 % hasta 94 %.

**Palabras clave:** Óxidos mixtos, espinela, reformado de metano.

### Abstract

Spinel-type oxides of  $Mg_{1-x}Ni_xLa_2O_4$  ( $x = 0.0- 0.2- 0.5- 0.8- 1.0$ ) were prepared using solution combustion synthesis (SCS) with glycine as fuel and using microwave radiation. FT-IR showed characteristic bands of M-O interactions at low wavelength ( $\leq 1000\text{ cm}^{-1}$ ), indicating the presence of metals in the synthesized solids. In the XRD, a typical crystalline phase of spinel-type oxides ( $AB_2O_4$ ) was observed; XRD also determined the size of the crystalline domain (Eq. Scherrer), finding values below 10 nm, indicating the presence of nanoparticles. The textural analysis revealed low values of surface area ( $< 13\text{ m}^2/\text{g}$ ), typical of particles with nanometric size. The catalytic test indicated that the best performance for the RSM is achieved in the bimetallic oxides, where there seems to be a synergistic effect between the metallic elements (Ni and Mg) that favor the catalytic activity and selectivity of the reaction towards the formation of Syngas ( $H_2+CO$ ). These oxides show good thermal stability throughout the reaction time, revealing resistance to sintering and little deactivation by coke deposition. Average conversions of methane to bimetallic oxides range from 62% to 94%.

**Keywords:** Mixed oxides, spinel and methane reforming.

### 1 Introducción

Las emisiones de gases tóxicos al ambiente provenientes del sector, industrial, automotor y petrolero, han ocasionado un daño inconmensurable al ecosistema del planeta, provocando el calentamiento global. Una manera de

proteger al medio ambiente es tratar de disminuir las emisiones de gases como el dióxido de carbono o el metano (responsables del efecto invernadero), y que provienen en su mayoría del consumo de combustibles fósiles (Benavides y col., 2007; Caballero y col., 2007). Venezuela tiene una de las reservas de gas natural más grandes del mundo,

generando su explotación y producción a escala industrial. Una manera de disminuir las emisiones de los gases de invernadero es realizando la transformación química del gas natural (Valderrama y col., 2005). El gas natural es una mezcla de metano con trazas de otros compuestos como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  o el He; además, es el responsable del 22 % de la demanda total de energía a nivel mundial (Bonadonna, 2020; OPEC, 2020); en Venezuela, el gas natural contiene ~80 % metano y trazas de etano, propano y dióxido de carbono. Luego de un tratamiento adecuado, se obtiene metano con una pequeña fracción de etano (Armor, 1999); su producción mundial es  $\sim 5,7 \times 10^{12} \text{ m}^3$  y está asociado casi por completo al sector petrolero (CIA, 2017).

Una alternativa para transformar los gases de invernadero es el reformado de metano; en esta reacción es posible obtener gas de síntesis ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ), mezcla con múltiples aplicaciones en la industria petroquímica. Existen diferentes vías para esta reacción, con pequeños cambios en la relación de los productos formados,

- 1) Reformado húmedo (vapor de agua), relación (1:3)
- 2) Oxidación parcial HC, relación (1:2)
- 3) Reformado seco con  $\text{CO}_2$ , relación (1:1)

En función de la utilidad se escoge alguna de las rutas antes mencionadas (Edwards y col., 1995).

Existen estudios que muestran el uso de los óxidos mixtos tipo espinelas como catalizadores heterogéneos para la reacción de reformado de metano, RSM (Misture y col., 2015; Cho y col., 2020). La síntesis por combustión en solución, SCS, es uno de los métodos usados para la preparación de estos materiales (Varma y col., 2016). Sus propiedades varían desde materiales magnéticos (Farhadi y col., 2014), dispositivos electroquímicos (Sun y col., 2014) y como catalizadores para diferentes sistemas catalíticos (Rogers y col., 2016; Ercolino y col., 2017).

Algunos de los métodos usados para la síntesis de este tipo de materiales son,

- (a) Método de coprecipitación (Guo y col., 2004),
- (a) Método de humedad incipiente (Cho y col., 2020),
- (b) Método Sol-gel (Sutka y col., 2012),
- (c) Método hidrotermal (Ding y col., 2013),
- (e) Síntesis por combustión en solución, SCS (Varma y col., 2016; Montoya y col., 2018; Sudheesh y col., 2018).

La síntesis por combustión en solución tiene varias ventajas respecto de otras técnicas de preparación de sólidos, por ejemplo, 1) el empleo de una energía química en lugar de una energía externa (convierte el proceso en uno rentable desde el punto de vista económico), 2) alta velocidad de síntesis, 3) el calor es liberado capa por capa (lo que asegura su operatividad para grandes cantidades de materia) y, 4) la incorporación del método a nivel industrial. Esta metodología permite controlar de manera efectiva ciertas propiedades de las espinelas, como la homogeneidad y

estequiometría de los sólidos; este proceso se lleva a cabo en solución, de manera rápida y sin equipamiento especial.

La SCS necesita de un combustible que pueda reaccionar con el sólido/especie oxidante, disuelto en un solvente, por ejemplo, agua. Las especies oxidantes son en general, sales de nitratos o acetatos del precursor metálico, las cuales presentan alta solubilidad en el solvente. Un aumento en la temperatura de manera violenta durante la síntesis, garantiza gran pureza y alta cristalinidad del sólido obtenido; dicha metodología implica tiempos muy cortos, lo que evita la sinterización de las partículas del sólido. La síntesis depende de la velocidad de ignición y de la cantidad de gases expulsados del carburante, lo que favorece tamaños de partículas muy pequeños (Varma y col., 2003).

El objetivo de esta investigación es la de preparar óxidos mixtos tipo espinelas, modificando la cantidad de los elementos Mg y Ni presentes en su estructura, a partir de la síntesis por combustión en solución SCS, con glicina como combustible y con radiación microondas. Las espinelas serán probadas como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano, evaluando su efecto en la actividad de las especies reaccionantes ( $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ ) y en la selectividad hacia los productos formados, es decir, gas de síntesis ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ).

## 2 Procedimiento Experimental

### 2.1 Síntesis de Espinelas

La preparación de los óxidos tipo espinelas empleó la síntesis por combustión en solución, SCS, descrito por Patil (Patil y col., 2002), Stella (Stella y col., 2010) y Varma (Varma y col., 2003; Varma y col., 2016).

#### 2.1.1 Glicina como combustible

La glicina implica la escogencia de una relación entre las valencias de las especies oxidantes y el combustible; dicha relación no es más que el coeficiente estequiométrico elemental,  $\Phi$  (Ox/F) y debe tener un valor de  $\sim 0.9$ . Una relación con  $\Phi > 1$  puede generar una disminución de  $\sim 50$  % del 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 disuelven en agua desionizada en una relación 2:1 masa de agua con respecto de la masa de los nitratos/glicina a una temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , con agitación constante quince (15) minutos. El *pH* de la mezcla resultante se ajusta entre 4.7 y 5.0 gota a gota usando  $\text{NH}_4\text{OH}$  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* 4.7 - 5.0, la mezcla precursora en solución sufre un cambio 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 violeta, lo que

evidencia la aparición del complejo entre la glicina y los cationes.

### 2.1.2 Ruta de Ignición, radiación microondas

La mezcla precursora se colocó en una cápsula de porcelana con tapa modificada con orificios, para permitir la salida de los gases durante la combustión de la glicina. La cápsula y su tapa modificada se unen con adhesivo (resistente a la temperatura) para evitar salpicaduras. Luego, se coloca en 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 45 segundos después de iniciada la radiación. Dicha combustión se mantiene por unos 5-10 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 (~5-7 segundos). El tiempo total de radiación de la mezcla precursora fue de ~ 90 segundos para todos los sólidos. Finalmente, se obtiene un polvo fino de color grisáceo y esponjoso (óxidos espinela). Se macera y etiqueta para su identificación.

### 2.1.3 Estequiometría de las Espinelas

La tabla 1 muestra las espinelas obtenidas a partir de la síntesis por combustión en solución, SCS, en presencia de glicina y con radiación microondas.

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

Fórmula ( $Mg_{1-x}Ni_xLa_2O_4$ )	Ignición	Código
$MgLa_2O_4$		MgLa-01
$Ni_{0.2}Mg_{0.8}La_2O_4$	Microondas	Ni2Mg8La-02
$Ni_{0.5}Mg_{0.5}La_2O_4$		Ni5Mg5La-03
$Ni_{0.8}Mg_{0.2}La_2O_4$		Ni8Mg2La-04
$NiLa_2O_4$		NiLa-05

## 2.2 Caracterización Físicoquímica

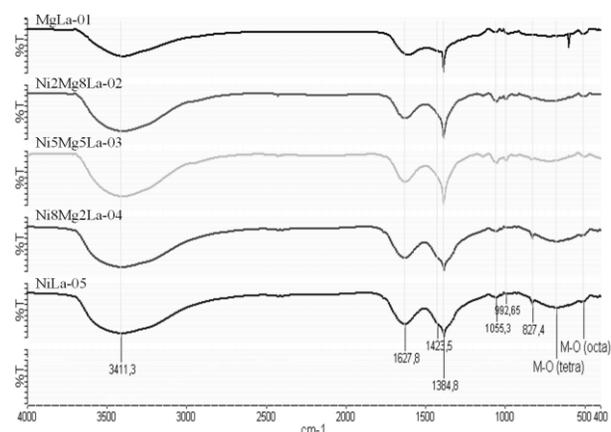
Los óxidos mixtos sintetizados fueron caracterizados por 1) Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier, FT-IR, utilizando un Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier, Marca Perkin Elmer, Modelo Frontier, 2) Difracción de rayos X, DRX, en polvo (en ángulos superiores) usando un difractor SIEMENS modelo D5005, con radiación de  $Cu K\alpha$  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 los óxidos tipo espinelas de  $Mg_{1-x}Ni_xLa_2O_4$  ( $x = 0.0- 0.2- 0.5- 0.8- 1.0$ ), preparadas vía SCS. En los IR de los sólidos se aprecia una banda ~3411.3  $cm^{-1}$  debido a vibraciones tipo estiramientos de tensión del grupo O-H; esto es característico de moléculas de agua coordinadas en la superficie de los sólidos (Pei y col., 2010; Patil y col., 2018).



**Fig. 1.** Espectros infrarrojos FT-IR de las espinelas sintetizadas  $Mg_{1-x}Ni_xLa_2O_4$  ( $x = 0.0- 0.2- 0.5- 0.8- 1.0$ ).

La banda de intensidad moderada en 1627.8  $cm^{-1}$  se relaciona con la deformación asimétrica del ion carboxilato  $COO^-$  (Hernández y col., 2006; Sanjabi y col., 2014; Ali y col., 2018). En 1423.5  $cm^{-1}$  aparece una señal asociada a las vibraciones de estiramiento asimétrico de iones nitratos ( $NO_3^-$ ) obtenidos durante la síntesis (Pei y col., 2010).

La señal ~1384.8  $cm^{-1}$ , puede corresponder con 1) vibraciones de tensión simétrico del enlace N-O, asociado al grupo  $NO_3^-$  (Carvalho y col., 2018); de igual forma, esta señal puede estar relacionada con vibraciones simétricas y asimétricas del ion carboxilato  $COO-M$  (Pei y col., 2010; Ali y col., 2018; Parveen y col., 2019). Se observan dos bandas débiles entre 1055.3 y 992.65  $cm^{-1}$  correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas del enlace C-O (acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados) (Pei y col., 2010), 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). Las bandas ubicadas a bajo número de onda ( $\geq 1000$   $cm^{-1}$ ), se atribuyen a los enlaces con los diferentes cationes metálicos y no metálicos ( $La^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ ) con grupos OH y átomos de oxígeno enlazados a éstos (O-M-O).

Cerca de los  $827.4\text{ cm}^{-1}$  se tiene una señal debido a la formación completa de Mg-O cúbico (Pei y col., 2010).

Existen dos bandas de absorción moderadas en la región entre  $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ; la primera ubicada  $\sim 677.3\text{ cm}^{-1}$ , debido a modos vibracionales intrínsecos M-O de sitios tetraédricos y, la segunda ubicada  $\sim 505\text{ cm}^{-1}$ , relacionada con los modos

vibracionales intrínsecos M-O de sitios octaédricos (Pei y col. 2010; Tripathy y col., 2013; Nassar y col., 2014; Samoila y col., 2015; Sanjabi y col., 2015; Carvalho y col., 2018; Ali y col., 2018; Parveen y col., 2019; Naaz y col., 2020; Wu y col., 2021). Las tablas 2 y 3 muestran la asignación de bandas de los espectros infrarrojos FT-IR obtenidos para las espinelas tipo  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{La}_2\text{O}_4$  sintetizadas.

**Tabla 2.** Asignación de las bandas del espectro FT-IR de las espinelas tipo  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{La}_2\text{O}_4$ .

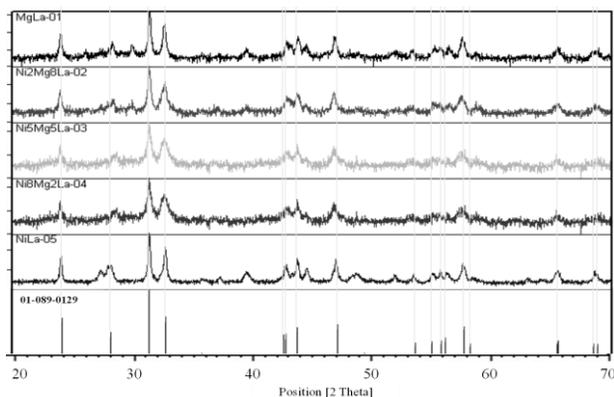
v (Ref.)	v ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enlace	Asignación ( $\nu_{\text{M-O Tetraédricas}} > \nu_{\text{M-O Octaédricas}}$ )
3440	3411.3	O-H	Estiramientos de tensión (ancha) O-H
1650-10	1627.8	COO-M	Deformación asimétrica del carboxilato COO-M
1470-40	1423.5	NO	Vibraciones de estiramiento asimétrico $\text{NO}_3^-$
1370-84	1384.8	N-O/C=O	Tensión simétrica de N-O/vibración simétrica ion carboxilato COO-M
1040	1055.3	C-O	Vibración de estiramiento asimétrica y simétrica del enlace C-O
1025	992.65	C-H	Flexión fuera del plano del enlace C-H
860	827.4	Mg-O	Vibraciones del enlace Mg-O con estructura cristalina cúbica
700-640	677.3	M-O	Vibraciones intrínsecas de enlaces M-O de sitios tetraédricos ( $\text{M}^{2+}$ )
550-420	505	M-O	Vibraciones intrínsecas de enlaces M-O de sitios octaédricos ( $\text{M}^{3+}$ )

**Tabla 3.** Posiciones individuales de las bandas FT-IR en las espinelas tipo  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{La}_2\text{O}_4$ .

Código (espinela)	$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_5$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_6$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_7$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_8$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_9$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
MgLa-01	3403.6	1607.2	1426.1	1384.7	1061.9	991.7	861.3	705.2	507.9
Ni2Mg8La-02	3411.1	1608.7	1419.5	1384.6	1055.7	992.8	859.1	703.3	507.1
Ni5Mg5La-03	3402.5	1610.2	1423.7	1384.4	1060.1	986.5	838.3	698.3	500.6
Ni8Mg2La-04	3406.8	1627.2	1428.1	1384.8	1051.2	991.9	837.5	699.9	498.9
NiLa-05	3411.3	1627.8	1423.5	1384.8	1055.3	992.65	827.4	677.3	505.0

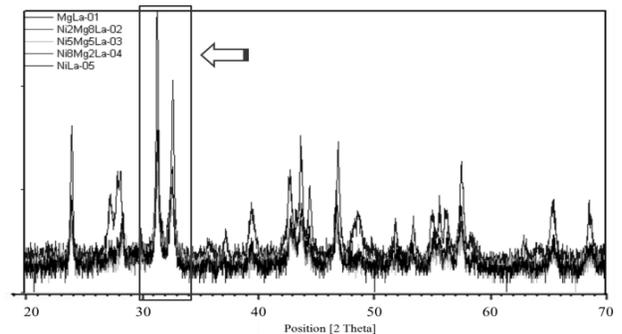
### 3.2 Difracción de Rayos X, DRX

La figura 2 muestra los patrones de difracción de los óxidos tipo  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{La}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.0\text{-}0.2\text{-}0.5\text{-}0.8\text{-}1.0$ ). La identificación por comparación de la(s) fase(s) presente(s) en los materiales sintetizados, se llevó a cabo empleando el software X'Pert Highscore Plus 2.1 el cual permite manejar la base datos PDF2-2004 de la ICDD.



**Fig. 2.** Patrones de difracción de las espinelas sintetizadas tipo  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{La}_2\text{O}_4$ . Fichas 01-089-0129 ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4.144}$ ).

Se observa una fase cristalina tipo espinela correspondiente al óxido de lantano y níquel,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.144}$  ortorrómbica, identificada por comparación con la ficha 01-089-0129 (Watanabe y col., 1998).



**Fig. 3.** Patrón referencial de la fase mayoritaria utilizado para el cálculo del tamaño del dominio cristalino.

#### 3.2.1 Cálculo del dominio cristalino

El tamaño promedio del dominio cristalino fue determinado para todas las espinelas, 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)

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu}$ ) en nm

$\beta$  = ancho a la altura media del pico de difracción en ángulo  $\theta$

A partir de la ecuación 01 se encuentra una relación entre el ancho y la intensidad del pico de difracción, con el

tamaño de los dominios cristalinos; el ancho del pico integrado ( $\beta$ ) es inversamente proporcional al tamaño del dominio del cristal. Para realizar este cálculo se seleccionó el pico de mayor intensidad de la fase cristalina presente en los óxidos sintetizados (ver figura 3). La tabla 4 muestra los tamaños del dominio cristalino determinados a partir de la ecuación de Scherrer (Ec. 01), para todas las espinelas sintetizadas. El tamaño del dominio cristalino promedio se encuentra dentro del rango establecido para considerarse nanopartículas, es decir, diámetros menores a 100 nm.

**Tabla 4.** Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino determinados.

Fórmula ( $Mg_{1-x}Ni_xLa_2O_4$ )	Código	k	$\lambda$ (Cu)	$2\theta$	cos $2\theta$	$\beta$	$d$ (nm)
MgLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgLa-01	0.89	1.54	31.3948	0.99978	0.1378	9.9485
Ni <sub>0.2</sub> Mg <sub>0.8</sub> La <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ni2Mg8La-02	0.89	1.54	31.4410	0.99969	0.1968	6.9666
Ni <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> La <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ni5Mg5La-03	0.89	1.54	31.3934	0.99975	0.1378	9.9488
Ni <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> La <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ni8Mg2La-04	0.89	1.54	31.3986	0.99985	0.1968	6.9655
NiLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiLa-05	0.89	1.54	31.2490	0.98610	0.3398	4.0904

### 3.3 Área superficial por punto único

La determinación del área superficial de las espinelas sintetizadas permite conocer la accesibilidad de los sitios activos, que, por lo general, tiene relación con las propiedades de adsorción y actividad catalítica que pudiese presentar dicho material. Las medidas de área superficial se realizaron mediante la ecuación B.E.T. 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)

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

$P$  = 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)

$A_c$  = área de calibración (número de cuentas medidos)

$V_c$  = 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 (0,8225 atm)

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

$T$  = temperatura de la calibración (294 K)

El área superficial específica por adsorción de nitrógeno para cada una de las espinelas se muestra en la tabla 5. Se observan valores muy bajos, debido posiblemente a que 1) 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 2) a su baja sensibilidad respecto a estos materiales.

**Tabla 5.** Valores del área superficial de las espinelas sintetizadas tipo  $Mg_{1-x}Ni_xLa_2O_4$ .

Código	Área superficial ( $m^2/g$ )
MgLa-01	11,4
Ni2Mg8La-02	7,1
Ni5Mg5La-03	5,9
Ni8Mg2La-04	6,7
NiLa-05	12,8

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 CGases)

El factor de respuesta del detector de conductividad térmica (TCD) del cromatógrafo de gases (CGases), se determinó utilizando argón (Ar) como gas de arrastre y en un flujo de 30 mL/min en el sistema de columnas internas. El horno del CGases operó en condiciones isotérmicas, es decir, a temperatura constante de 150 °C. El factor de respuesta es diferente para cada compuesto (ver tabla 6).

**Tabla 6.** Respuesta al CO respecto del Detector de Conductividad Térmica, TCD.

Compuesto (gas)	Respuesta TCD (respecto del CO)
Hidrógeno, H <sub>2</sub>	8.29
Metano, CH <sub>4</sub>	3.76
Dióxido de Carbono, CO <sub>2</sub>	1.26
Monóxido de Carbono, CO	1.00

### 3.4.2 Pretratamiento de las Muestras (espinelas)

Los óxidos Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>La<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se pretrataron con hidrógeno molecular gaseoso (H<sub>2</sub>) 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 algunos 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 7 muestra las mejores condiciones para estudiar la cinética en los catalizadores propuestos en el sistema de reacción desarrollado (reformado seco de metano).

**Tabla 7.** Condiciones reales del análisis por CGases, obtenidas por experimentación.

Parámetro	Valor
Masa de catalizador (mg)	≥ 0,030
Flujo total (mL/min)	≥ 50
Rango Temperatura (°C)	675-750
Rango velocidad espacial x10 <sup>-3</sup> (mL/g.h)	120-240

**Tabla 8.** Conversión porcentual PROMEDIO de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, relación molar H<sub>2</sub>/CO y selectividad hacia gas de síntesis, durante el tiempo de reacción, a 700 °C, para las espinelas Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>La<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Catalizador	MgLa-01	Ni2Mg8La-02	Ni5Mg5La-03	Ni8Mg2La-04	NiLa-05
Conversión (%) CH <sub>4</sub>	2.97	62.71	94.17	66.08	4.10
Conversión (%) CO <sub>2</sub>	4.73	88.91	94.71	98.97	4.82
Relación H <sub>2</sub> /CO	0.92	0.85	0.76	0.85	0.79
Selectividad (%) H <sub>2</sub>	37.65	5.60	25.41	6.07	21.54
Selectividad (%) CO	50.44	8.46	30.95	8.61	37.48
Σ>Selectividad (%) H <sub>2</sub> +CO	88.10	14.05	56.36	14.68	59.02

La selectividad a gas de síntesis para las espinelas bimetalicas (Ni-Mg) muestra únicamente un porcentaje superior al 56 % cuando la relación Ni/Mg = 1 (Ni<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>La<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), indicando una proporción posiblemente adecuada. El valor bajo de los demás sólidos puede deberse

### 3.4.4 Condiciones del Sistema de Rx. (para RSM)

Se pesaron ~30 mg de cada espinela 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<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>/CO para las espinelas tipo Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>La<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x= 0.0- 0.2- 0.5- 0.8- 1.0) a 700 °C, se observan en la figura 4.

El test catalítico muestra que la sustitución parcial del magnesio (Mg) por el níquel (Ni), favorece la actividad y selectividad de la reacción de reformado seco de metano a gas de síntesis (ver figura 4). Todas las espinelas bimetalicas presentan una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción, ~200 minutos, lo que indica que pueden ser resistentes a la sinterización y sufren poca desactivación por deposición de coque. Esta estabilidad puede relacionarse con tamaños de partículas muy pequeños, así como una fuerte interacción con la estructura a altas temperaturas.

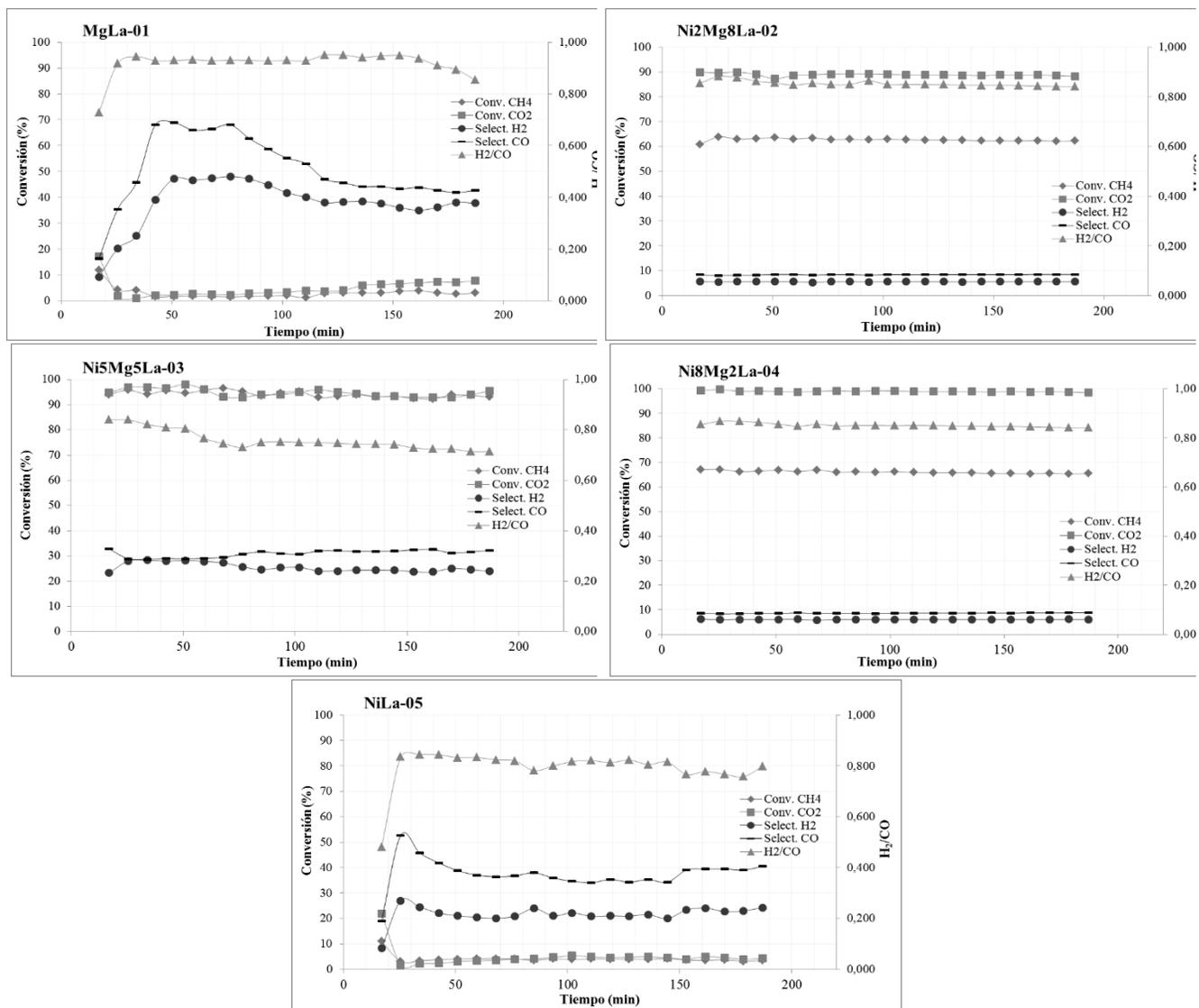
La conversión de dióxido de carbono se ve favorecida respecto del metano en casi todos los sólidos, debido a la presencia de reacciones secundarias competitivas como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, en la que CO<sub>2</sub> puede reaccionar con el H<sub>2</sub> formado, para producir CO y vapor de H<sub>2</sub>O (Lugo y col., 2017). La relación molar de los productos formados, gas de síntesis (H<sub>2</sub>/CO), presenta valores menores a la unidad, debido también 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).

a las condiciones extremas del análisis y a reacciones colaterales que compiten por los sitios activos de la espinela.

**Tabla 9.** Performance Catalítico Promedio para la conversión de CH<sub>4</sub>, durante la reacción de RsM a 700 °C.

Código del Catalizador	Conversión metano, CH <sub>4</sub> (%)
Ni5Mg5La-03	94.17
Ni8Mg2La-04	66.08
Ni2Mg8La-02	62.71

Las espinelas con el mejor performance para la conversión promedio de metano en la reacción RSM a 700 °C durante todo el tiempo de reacción, se muestran en la Tabla 9. El efecto sinérgico entre los metales Ni y Mg probablemente mejora las propiedades del sitio activo del catalizador (ver tabla 8).



**Fig. 4.** Conversión % (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>), Selectividad % (H<sub>2</sub>, CO) y relación molar H<sub>2</sub>/CO en función del tiempo, sobre las espinelas tipo Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>La<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x= 0.0- 0.2- 0.5- 0.8- 1.0) a 700 °C.

## Conclusiones

Se prepararon óxidos mixtos tipo espinelas a partir de la síntesis por combustión en solución (SCS); esta metodología permite 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 ( $\leq 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando la probable presencia de la fase espinela en el sólido sintetizado. La DRX identificó una fase cristalina en los sólidos sintetizados, correspondiente al óxido de lantano y níquel (espinela) La<sub>2</sub>NiO<sub>4,144</sub> ortorrómbica, identificada por comparación con la ficha 01-089-0129. Esta técnica, además, permitió calcular un estimado del tamaño de los dominios cristalinos para el

pico de mayor intensidad de la fase espinela; estos sólidos presentan valores por debajo de los 10 nm, lo que permite inferir la presencia de nanopartículas en la estructura de los materiales. El análisis textural demostró que las espinelas presentan valores muy bajos de área superficial ( $< 13 \text{ m}^2/\text{g}$ ), típico de este tipo de materiales, corroborando la presencia de partículas con tamaños en el orden de los nanómetros.

En el test catalítico se observó que la sustitución parcial del magnesio por el níquel 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.

Las conversiones de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  se vieron favorecidas cuando se emplearon espinelas bimetalicas como catalizadores, respecto de las monometalicas; parece existir un efecto sinérgico entre los metales de transición, favoreciendo la reacción RSM.

La relación molar de los productos formados presenta valores menores a la unidad, debido también a la presencia de la reacción inversa de desplazamiento de agua, la cual genera un aumento en la cantidad de CO. La selectividad hacia la formación de *Syngas* ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) en las espinelas bimetalicas es mayor del 55 % cuando la relación Ni/Mg = 1 (es decir,  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{La}_2\text{O}_4$ ); el bajo valor del resto de los sólidos puede deberse a condiciones extremas del análisis y a reacciones colaterales que compiten por los sitios metálicos en la superficie del óxido.

Las espinelas con el mejor performance para la conversión (promedio) de metano en la reacción RSM a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  durante todo el tiempo de reacción fueron,  $\text{Ni}_5\text{Mg}_5\text{La}-03$  (94.17%),  $\text{Ni}_8\text{Mg}_2\text{La}-04$  (66.08%) y  $\text{Ni}_2\text{Mg}_8\text{La}-02$  (62.71%).

## Referencias

- Ali, B., Siddig, M., Alsabah, Y., Elbadawi, A. y Ahmed, A. (2018). Effect of  $\text{Cu}^{2+}$  Doping on Structural and Optical Properties of Synthetic  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_x\text{Mg}_{0.5-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) Nano-Ferrites. *Advances in Nanoparticles*, 7, pp. 1-10.
- Armor J. (1999). The multiple roles for catalysis in the production of  $\text{H}_2$ . *Applied Catalysis A: General*, 176 (2), pp. 159-176.
- Benavides, H. y León, G. (2007). *Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático* (1ra edición). Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales - IDEAM. Colombia.
- 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](https://cavecon.org.ve/wp-content/uploads/2020/11/Perspectivas_Energeticas_2021_Petroleo_y_Gas_Natural.pdf)
- Caballero, M., Lozano, S. y Ortega B. (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: Una perspectiva desde las ciencias de la tierra. *Revista Digital Universitaria*, 8 (10), pp. 1-12.
- Carvalho, L., De Melo, V., Sobrinho, E., Ruiz, D. y De Araujo, D. (2018). Effect of Urea Excess on the Properties of the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Obtained by Microwave-Assisted Combustion. *Materials Research*, 21 (1), pp. 1-11.
- 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.
- Cho, E., Lee, Y., Kim, H., Jang, E., Kwak, J., Lee, K., Ko, C. y Yoon, W. (2020). Ni catalysts for dry methane reforming prepared by A-site exsolution on mesoporous defect spinel magnesium aluminate. *Applied Catalysis A: General*, 602, article: 117694.
- CIA, Central Intelligence Agency (Julio, 2022). The World Factbook 2017. <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/rankorder/2253rank.html>
- Ding, R., Qi, L., Jia, M. y Wang, H. (2013). Simple hydrothermal synthesis of mesoporous spinel  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanoparticles and their catalytic behavior in  $\text{CH}_3\text{OH}$  electro-oxidation and  $\text{H}_2\text{O}_2$  electro-reduction. *Catalysis Science & Technology*, 3 (12), pp. 3207-3215.
- Ercolino, G., Grodzka, A., Grzybek, G., Stelmachowski, P., Specchia, S. y Kotarba, A. (2017). The effect of the preparation method of Pd-doped cobalt Spinel on the catalytic activity in methane oxidation under lean fuel conditions. *Topics in Catalysis*, 60, pp. 333-341.
- 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.
- Farhadi, S., Pourzare, K. y Bazgir, S. (2014).  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoplates: Synthesis, characterization and study of optical and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 587, pp. 632-637.
- Gómez, J. (2010). *Síntesis y caracterización del sistema  $\text{LaSrCrFeO}_3$  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.
- Guo, J., Lou, H., Zhao, H., Chai, D. y Zheng, X. (2004). Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Applied Catalysis A: General*, 273, 75-82.
- 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.
- Isernia, F. (2000). *Área superficial y estructura porosa por Fisisorción 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.
- 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 CO<sub>2</sub>. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 31 (1), pp. 53-60.
- Lugo, C. (2017). *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, Venezuela, pp.8-22.
- Misture, S., McDevitt, K., Glass, K., Edwards, D., Howe, J., Rector, K., He, H. y Vogel, S. (2015). Sulfur-resistant and regenerable Ni/Co spinel-based catalysts for methane dry reforming. *Catalysis Science & Technology*, 5 (9), pp. 4565-4574.
- Montoya, J., Chavarriaga, E. y Villada, S. (2018). Síntesis de la espinela ZnCr<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) por combustión en solución y estudio termodinámico de la estabilidad de fases. *Revista Producción + limpia*, 13 (2), pp. 119-132.
- Nassar, M. y Ahmed, I. (2014). A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) particles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, pp. 329-332.
- Naaz, F., Kumar, H., Kumari, C. y Lahiri, P. (2020). Structural and magnetic properties of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowder synthesized via co-precipitation route. *SN Applied Sciences*, 2 (808), pp. 1-8.
- OPEC, Organization of the Petroleum Exporting Countries. (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](https://www.opec.org/opec_web/static_files/project/media/downloads/press_room/launch%20of%20the%20WOO2020%20-%20presentation.pdf)
- Parveen, S., Premkumar, T., Poornima, S. y Govindarajan, S. (2019). Catalytic activity of nanocrystalline ZnM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co) prepared via simple and facile synthesis of thermal decomposition of mixed metal complexes of Schiff bases generated from α-ketobutyric acid and diaminoguanidine. *Journal of Saudi Chemical Society*, 23 (6), pp. 691-701.
- 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.
- Patil, P., Pawar, B., Dhivare, R. y Mirgane, S. (2018). Synthesis and characterization of Ni<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research (JETIR)*, 5 (10), pp. 4-10.
- Pei, L., Yin, W., Wang, J., Chen, J., Fan, C. y Zhang, Q. (2010). Low Temperature Synthesis of Magnesium Oxide and Spinel Powders by a Sol-Gel Process. *Materials Research*, 13 (3), pp. 339-343.
- Rogers, J., Mangarella, M., D'Amico, A., Gallagher, J., Dutzer, M., Stavitski, E., Miller, J. y Sievers, C. (2016). Differences in the Nature of Active Sites for Methane Dry Reforming and Methane Steam Reforming over Nickel Aluminate Catalysts. *ACS Publications*, 6 (9), pp. 5873-5886.
- Tripathy, S. y Bhattacharya, D. (2013). Rapid synthesis and characterization of mesoporous nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via flash pyrolysis route. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1, pp. 328-332.
- Samoila, P., Cojocar, C., Cretescu, I., Stan, C., Nica, V., Sacarescu, L. y Harabagiu, V. (2015). Nanosized Spinel Ferrites Synthesized by Sol-Gel Autocombustion for Optimized Removal of Azo Dye from Aqueous Solution. *Journal of Nanomaterials*, 5, pp. 1-13.
- Sanjabi, S. y Obeydavi, A. (2015). Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel via modified sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 645, pp. 535-540.
- Stella, K. y Nesaraj, A. (2010). Effect of fuels on the combustion synthesis of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel particles. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 7 (2), pp. 36-44.
- Sudheesh, V., Thomas, N., Roona, N., Choudhary, H., Sahoo, B., Lakshmi, N. y Sebastian, V. (2018). Synthesis of nanocrystalline spinel ferrite (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M = Zn and Mg) by solution combustion method: Influence of fuel to oxidizer ratio. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, pp. 577-586.
- Sun, H., Liu, Y., Yu, Y., Ahmad, M., Nan, D. y Zhu, J. (2014). Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets-3D graphene networks hybrid materials for high-performance lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 118, pp. 1-9.
- Sutka, A. y Mezinskis, G. (2012). Sol-Gel Auto-Combustion Synthesis of Spinel-Type Ferrite Nanomaterials. *Frontiers of Materials Science in China*, 6 (2), pp. 128-141.
- Valderrama, G. y Goldwasser, M. (2005). Reformación de metano con CO<sub>2</sub> sobre perovskitas La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> (M = Co, Ni, Fe, Mn) sintetizadas por el método de autocombustión. *Saber*, 17 (2), pp. 195-201.
- 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.
- Varma, A., Mukasyan, A., Rogachev, A. y Manukyan, K. (2016). Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chemical Reviews*, 116 (23), 14493-14586.

- Watanabe, K., Asakawa, H., Fujinawa, G., Ishikawa, K. y Nakamura, T. (1998). Analysis of metal-semiconductor transition of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{(4+d)}$  (La, Pr, Nd) by Rietveld refinement. *X-sen Bunseki no Shinpo*, 29, 137-152.
- Wu, X., Pan, T., Shen, X., Cao, F. y Wu, Z. (2021). Structural and Magnetic Properties of  $(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}^{2+}_{0.2})(\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_x\text{Fe}^{3+}_{1.6-x})\text{O}_4$  Spinel Solid Solution Obtained by Molten Salt Synthesis. *Physica Status Solidi (a)*, 218 (7), pp. 1-9.
- 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.

**Recibido:** 17 de diciembre de 2022

**Aceptado:** 18 de mayo de 2023

**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>

**García Arcila, Wilmer Andrey:** Licenciado en Química, 2017, Departamento de Química (Lab. de Cinética y Catálisis), Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: [andreyarcila@gmail.com](mailto:andreyarcila@gmail.com)

 <https://orcid.org/0000-0002-9330-5414>

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

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

**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](mailto:jrondon@pupr.edu)

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

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

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