



República Bolivariana de Venezuela
Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Cinética y Catálisis



Trabajo Especial de Grado

Estudio catalítico de la reacción de reformado
seco de metano, empleando como catalizadores
Perovskitas tipo $\text{Sr}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, obteni-
das vía combustión en solución, SCS.

Estudiante: Br. Carla Y. Ferreira Ch.
C.I. V-21.091.107
Tutor: Prof. Claudio A. Lugo G.
Co-Tutor: Prof. Pedro J. Rodríguez

Mérida - Venezuela
Mayo 2023



AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios por la vida y las infinitas bendiciones recibidas a lo largo de este camino.

A mis padres y hermanos que con su amor y apoyo incondicional me motivaron e inspiraron a la culminación de esta etapa en mi vida, este logro es completamente de ustedes.

Un agradecimiento especial a mi tutor Claudio Lugo por hacerme entender que las segundas oportunidades existen y que se pueden aprovechar de la mejor manera. También por todas esas enseñanzas, disposición y conocimientos impartidos, por confiar en mí y compartir sus conocimientos durante la realización del trabajo.

A los profesores del jurado por su gran disposición. Valoro infinitamente el tiempo dedicado para poder alcanzar esta meta.

Al Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, por prestar tus instalaciones para la realización de este trabajo de investigación.

Al Laboratorio de Cristalografía de la Universidad Industrial de Santander, por realizar los análisis necesarios y fundamentales para este importante trabajo.

A la Universidad de Los Andes, en especial a la Facultad de Ciencias por abrirme sus puertas y darme las herramientas necesarias para desempeñarme en esta nueva etapa como profesional, infinitas gracias.



Índice General

Índice General.....	4
Índice de Figuras	7
Índice de Tablas.....	9
Resumen	10
Introducción.....	11
Capítulo 1. MARCO TEÓRICO.....	132
1.1.- Química Ambiental	133
1.2.- Catálisis Ambiental	133
1.3.- Catalizadores Heterogéneos	144
1.3.1.- Características deseables de un Catalizador.....	144
1.3.2.- Desactivación de Catalizadores.....	155
1.4.- Contaminación Atmosférica.....	166
1.4.1.- Lluvia Ácida.....	166
1.4.2. - Efecto Invernadero	177
1.5.- Gas de Síntesis, <i>Syngas</i>	188
1.6.- Reformado de Metano.....	209
1.6.1.- Reformado con vapor de agua o húmedo.....	20
1.6.2.- Oxidación Parcial del Metano	20
1.6.3.- Reformado Seco de Metano	21
1.7.- Óxidos tipo Perovskitas.....	2222
1.7.1.- Perovskitas complejas	243
1.7.2.- Factor de tolerancia	244
1.7.3.- Síntesis de perovskitas	255
1.7.3.1.- Síntesis por combustión en solución (SCS)	266
Capítulo 2. ANTECEDENTES, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	298
2.1.- Antecedentes	299
2.1.1.- Síntesis de perovskitas	299
2.1.2.- Aplicación Catalítica de perovskitas en RSM.....	32



2.2.- Planteamiento del problema.....	355
2.3.- Justificación de la investigación.....	355
2.4.- Hipótesis.....	366
2.5.- Objetivos	366
2.5.1.- Objetivo General	366
2.5.2.- Objetivos Específicos.....	366
2.6.- Plan de Trabajo.....	376
2.6.1.- Cronograma de Actividades.....	36
Capítulo 3. PARTE EXPERIMENTAL	409
3.1.- Síntesis de catalizadores.....	40
3.1.1.- Método de Síntesis por combustión en solución de los óxidos mixtos.....	40
3.1.2.- Nomenclatura de los catalizadores.....	41
3.2.- Técnicas de caracterización.....	42
3.2.1.- Espectroscopia infrarroja (FT-IR).....	42
3.2.2.- Difracción de rayos X (DRX)	43
3.2.3.- Cromatografía de Gases, <i>CGases</i>	455
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	498
4.1.- Cálculos Teóricos.....	499
4.1.1.- Método Combustión en Solución (SCS).....	499
4.2.- Análisis Estructural	499
4.2.1.- Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	499
4.2.2.- Difracción de rayos X (DRX)	52
4.2.2.1.- Identificación de la Fase Cristalina	52
4.2.2.2.- Cálculo del tamaño de dominio Cristalino.....	544
4.3.- Pruebas catalíticas.....	56
4.3.1.- Reformado seco de Metano, RSM.....	56
4.3.1.1- Balance de masas.....	56
4.3.1.2. Cálculo de la velocidad de reacción.....	56
4.3.1.3.- Calibración del sistema de reacción.....	59
4.3.1.4.- Calibración de los parámetros de reacción.....	61



4.3.1.5.- Procedimiento experimental.....61

4.3.1.6.- Test catalítico para RSM.....62

4.3.1.7.- Test catalítico PROMEDIO.....65

4.3.1.7.1.- Conversión de metano PROMEDIO.....65

4.3.1.7.2.- Conversión de dióxido de carbono PROMEDIO.....65

4.3.1.7.3.- Relación de productos PROMEDIO.....65

4.3.1.7.4.- Selectividad PROMEDIO a gas de síntesis (H₂/CO).....67

CONCLUSIONES.....69

RECOMENDACIONES.....71

ANEXOS.....72

Anexo N° 1.- Tablas de datos de conversiones de óxidos Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_xCo_{1-x}O₃ a 700°C...73

Anexo N° 2.- Tablas de conversiones PROMEDIOS (RSM) de las Perovskitas sintetizadas
..... 76

Referencias Bibliográficas 77

www.bdigital.ula.ve



Índice de Figuras

Figura 1. Proceso de generación de la Lluvia ácida.	17
Figura 2. Representación del Efecto Invernadero.	18
Figura 3. Usos comerciales del Gas de Síntesis (<i>Syngas</i>).	19
Figura 4. Representación de la estructura de las perovskitas, destacando la coordinación del ion B^{m+} , y la del ion A^{n+}	23
Figura 5. Distorsión de la celda unidad en una estructura tipo Perovskita.....	23
Figura 6. Reacción autosostenida para la síntesis de combustión en solución de un óxido tipo perovskita. (a) Inicio de la combustión (b) Producto final.....	27
Figura 7. Espectrofotómetro <i>FT-IR Perkin Elmer</i> modelo <i>Frontier</i> , perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, ULA.....	42
Figura 8. Representación esquemática de la Ley de Bragg.....	43
Figura 9. Difractómetro Bruker D8 Advance del Laboratorio de Rayos X ubicado en la Universidad Industrial de Santander.	44
Figura 10. Esquema del sistema de reacción para el estudio catalítico del reformado seco de metano con perovskitas como catalizadores heterogéneos.....	46
Figura 11. Sistema de reacción para las pruebas catalíticas RSM junto con el <i>CGases</i> marca HP modelo 6890 plus, ubicados en el Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.	47
Figura 12. a) Espectros infrarrojos (en KBr) de los óxidos mixtos sintetizados. b) ampliación de los espectros IR en la región entre los 2000-400 cm^{-1}	50
Figura 13. Patrones de Difracción de los óxidos sintetizados. (a) CF-02 ($Ni_{0.3}Co_{0.7}O_3$); (b) CF-03 ($Ni_{0.5}Co_{0.5}O_3$); (c) CF-04 ($Ni_{0.7}Co_{0.3}O_3$); (d) Ficha: 01-070-0509 (Perovskita La_2NiO_4) de la base de datos PDF2-2004 de la ICDD.....	53
Figura 14. Pico de mayor intensidad del Patrón de difracción de los óxidos sintetizados, utilizado para el cálculo del tamaño de dominio del cristalito.	54
Figura 15. Curva de calibrado para metano, dióxido y monóxido de carbono e hidrógeno.	60
Figura 16. Ciclo térmico de análisis en la reacción de reformado seco de metano.....	62
Figura 17. Conversiones de CH_4 , CO_2 , Selectividad a <i>Syngas</i> y relación H_2/CO para los óxidos tipo $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$ a 700 °C.....	63
Figura 18. Conversiones promedio de metano para la serie de catalizadores sintetizados ($Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$) a 700 °C.....	65
Figura 19. Conversiones promedio de CO_2 para la serie de catalizadores sintetizados ($Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$) a 700 °C.....	66



- Figura 20.** Relaciones H_2/CO promedio para la serie de catalizadores sintetizados $(Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3)$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ 67
- Figura 21.** Selectividades promedio a Gas de Síntesis para la serie de catalizadores sintetizados $(Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3)$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ 67

www.bdigital.ula.ve



Índice de Tablas

Tabla 1. Vías posibles para la reacción de reformado de metano.	20
Tabla 2. Reacciones secundarias durante la Oxidación del Metano.....	21
Tabla 3. Estructura de perovskitas de acuerdo al factor de tolerancia “ <i>t</i> ”.....	25
Tabla 4. Catalizadores sintetizados, tipo de ignición y nomenclatura.....	41
Tabla 5. Catalizadores óxidos mixtos sintetizados por el método de combustión en solución, vía microondas, con Glicina.	49
Tabla 6. Asignación de bandas del espectro infrarrojo de los óxidos sintetizados.	51
Tabla 7. Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino.	55
Tabla 8. Transformación de VE a VE_{CH_4}	59
Tabla 9. Parámetros de la Calibración de los distintos gases de la reacción de RSM.....	60
Tabla 10. Respuesta del TCD respecto al CO, para todos los gases del RSM.	61
Tabla 11. Condiciones reales del análisis, obtenidas por trabajo experimental.	61
Tabla 12. Datos de conversión del Sólido 1 (SrMg-Co-1).	73
Tabla 13. Datos de conversión del Sólido 2 (SrMg-NiCo-2).	73
Tabla 14. Datos de conversión del Sólido 3 (SrMg-NiCo-3).	74
Tabla 15. Datos de conversión del Sólido 4 (SrMg-NiCo-4).	74
Tabla 16. Datos de conversión del Sólido 5 (SrMg-Ni-5).	75
Tabla 17. Conversiones PROMEDIOS de los sólidos sintetizados.....	76



Resumen

Se sintetizó una serie de nanocatalizadores de óxidos mixtos tipo perovskita mediante el método de síntesis por combustión en solución (SCS), utilizando glicina como combustible.

Este trabajo se basa en un proceso catalítico como el reformado seco del metano (RSM), que utiliza gases contaminantes presentes en el medio ambiente (metano y dióxido de carbono) y los convierte en una mezcla de gases poco contaminantes y combustible (*Syngas*), los cuales pueden ser ampliamente aprovechados por la industria; además, se hace énfasis en el desarrollo de un catalizador que mejore la actividad catalítica, la selectividad y la resistencia a la desactivación durante el proceso.

Los catalizadores tipo perovskita fueron caracterizados por: difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). La ruta de síntesis empleada permitió evaluar las diferencias estructurales de los sólidos resultantes, así como también comparar la actividad catalítica en la reacción de reformado seco de metano.

Los patrones de difracción sugieren que la fase dominante corresponde a los reportados para perovskitas en capas (Ruddlesden-Popper). Los espectros infrarrojos mostraron bandas características de los catalizadores obtenidos y los grupos funcionales de los compuestos de partida presentes en la síntesis de los óxidos.

Al estudiar los catalizadores en la reacción de metano con dióxido de carbono, se obtuvieron altas conversiones de metano a la temperatura de 700 °C para todos los catalizadores.



Introducción

A lo largo de los años la química ha sido una base fundamental en el desarrollo de las sociedades, por lo cual esta disciplina no es ajena a nuestra vida. Según la ONU, más de la mitad de la población mundial vive en ciudades con condiciones ambientales cada vez más deterioradas (Catálisis, 2014). A raíz de esta problemática surge la necesidad de buscar soluciones entre las que destacan el uso de energías renovables junto con el empleo de algunos gases de invernadero para producir compuestos con una amplia cantidad de usos en la industria. Desde sus orígenes, la catálisis ha ido ganando importancia hasta convertirse en las últimas décadas en una parte muy importante de la industria química en general (Catálisis, 2020).

El cambio climático es un problema global y sus impactos mayores serán a largo plazo e involucra complejos procesos naturales como los fenómenos climáticos, entre los que se destacan la lluvia ácida y el efecto invernadero.

Desde los años 70 se ha estudiado un proceso catalítico que utiliza los gases más nocivos del efecto invernadero y los convierte en una mezcla de gases que es ampliamente utilizado en la industria. La reacción de reformado seco es uno de los procesos industriales más desarrollados y utilizados actualmente para la obtención de gas de síntesis (H_2+CO). Una limitación que presenta este proceso a nivel industrial es que no existen catalizadores que sean capaces de soportar una reacción de reformado de metano durante tiempos largos de exposición sin resistir la deposición de carbón sobre su superficie, provocando la desactivación del mismo.

En este trabajo se espera sintetizar una serie de materiales sólidos (óxidos mixtos tipo perovskitas) y emplearlos como catalizadores heterogéneos en un sistema catalítico promotor desde el punto de vista ambiental (el reformado seco de metano), debido a que utiliza gases de invernadero y los transforma de una mezcla conocida como *Syngas* ($H_2 + CO$), la cual tiene múltiples aplicaciones industriales, por ejemplo, en el sector petrolero y la industria petroquímica.



CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO



Capítulo 1. MARCO TEÓRICO

1.1.- Química Ambiental

La química ambiental se define como *el estudio de las fuentes, las reacciones, el transporte, los efectos y destinos de las especies químicas en el agua, el suelo, el aire, y en los ambientes vivos, así como los consiguientes efectos de la tecnología sobre ellos* (Manahan, 2006).

Durante el desarrollo de las sociedades van apareciendo nuevas necesidades como consecuencia de los avances tecnológicos y sociales, esto lleva a que el medio ambiente se contamine cada vez más, teniendo como secuela riesgos para la salud. A lo largo de los años los problemas de la contaminación se han vuelto más agresivos convirtiéndose en una amenaza para la humanidad (Manahan, 2006).

Una rama de la química ambiental es la catálisis ambiental, quien intenta encontrar soluciones a estos problemas desde el punto de vista catalítico.

1.2.- Catálisis Ambiental

La catálisis para la protección del ambiente se inicia en los años 70 con la producción del catalizador que permitía el tratamiento de grandes cantidades de volúmenes de gas con pequeñas pérdidas de carga (Álvarez, 2003).

El término *catálisis ambiental* hace referencia a las tecnologías catalíticas que permiten la reducción de emisiones de compuestos que no son aceptables ambientalmente, así como también regenerar espacios contaminados y la prevención de la contaminación con disminución y tratamientos de residuos para minimizar su impacto (Vilches & Gil, 2011).

Existen tres áreas específicas que pretenden reducir el impacto de los productos químicos en el medio ambiente (Vilches & Gil, 2011).

- 1) *Área 1.* Minimizar la generación de desechos y desperdicios.
- 2) *Área 2.* Reducir al máximo posibles emisiones tóxicas.
- 3) *Área 3.* Descontaminar las áreas ya dañadas.



El uso de la catálisis heterogénea en el tratamiento de las emisiones de gases tóxicos al ambiente se visualiza como una opción atractiva para minimizar los problemas de la contaminación ambiental. La importancia de los efectos de la catálisis heterogénea en la industria química, la ha convertido en un foco de atención para distintas especialidades como la química, la ingeniería, la ciencia de los materiales y las ciencias de superficie (Lugo, 2009).

1.3.- Catalizadores Heterogéneos

Un catalizador se define como una sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin aparecer en los productos finales. En términos modernos es apropiado definir al catalizador a partir de 3 aspectos importantes, 1) puede aumentar o disminuir la velocidad de una reacción, 2) puede influenciar la dirección o selectividad de la reacción y 3) la cantidad de catalizador consumido durante la reacción es despreciable en comparación con el consumo de los reactantes (Tomás & Ruíz, 1996).

1.3.1.- Características deseables de un Catalizador

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son (Suárez, 2002):

- 1- Actividad catalítica: Referido a la propiedad de aumentar la velocidad de una reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones T , p y V .
- 2- Selectividad: Extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más de los productos deseados.
- 3- Estabilidad: Capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, como la actividad y selectividad, durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente.



1.3.2.- Desactivación de Catalizadores

Para la elección de un catalizador adecuado, no sólo es importante que se utilice en actividades a condiciones de operación suaves, sino también, que se trate de un catalizador estable en condiciones de trabajo y en presencia de posibles impurezas que puedan aparecer en la mezcla reaccionante (Suárez, 2002). Las principales causas de la desactivación de un catalizador son: 1) envenenamiento con azufre, 2) sinterización (del soporte y la fase activa) y 3) deposición de carbón.

1) Desactivación por Envenenamiento con Azufre

Al usar materiales con metales de transición en su estructura, en especial el níquel, se suelen formar especies superficiales estables con los compuestos de azufre, aun estando en concentraciones muy pequeñas. El níquel por ejemplo, en contacto con azufre forma compuestos estables, es decir, la fase inicial de Ni^0 , libre de S, no se puede regenerar por tratamientos con oxígeno o hidrógeno y además, en presencia de vapor de agua y a temperaturas mayores de $800^{\circ}C$ se pueden recuperar cerca de 50% de la actividad de la fase metálica inicial (Alstrup, Rostrup-Nielsen, & Roen, 1981).

2) Desactivación por Sinterización (del soporte y la fase activa)

La sinterización es un proceso por el que se obtienen productos metálicos o cerámicos con formas y propiedades prefijadas a partir del polvo del elemento. Algunas consecuencias de la desactivación por sinterización son (Wang & Ruckenstein, 2000):

- Pérdida del material activo, ya sea por vaporización o volatilización.
- Disminución del área superficial.
- Pérdida de superficie metálica por un gran aumento del tamaño de los cristales.
- Reacciones y/o transformaciones de la fase activa hacia fases no catalíticas.



3) Desactivación por Deposición de Carbón

Esta desactivación es debido a la formación en exceso de carbono, depositado en la superficie del catalizador y provocando una oclusión del sitio activo, a tal punto, que provoca su envenenamiento, desactivándolo en algunas ocasiones de manera irreversible (Wang & Ruckenstein, 2000).

1.4.- Contaminación Atmosférica

La contaminación atmosférica es definida como *la presencia en el aire de materia o formas de energía que impliquen riesgo, daño o molestia grave para las personas o bienes de cualquier naturaleza* (Martínez Ataz & Díaz de Mera, 2004).

Todas estas emisiones de gases tóxicos al medio ambiente tienen grandes consecuencias para la atmósfera y la vida en general, entre ellas se encuentran: 1) La lluvia ácida y 2) el efecto invernadero.

1.4.1.- Lluvia Ácida

El proceso de generación de *lluvia ácida* inicia a partir de las emisiones, principalmente, de óxidos de azufre y nitrógeno aportados por sus distintas fuentes y que, una vez en la atmósfera, sufren un proceso de oxidación que los convierte en ácido sulfúrico y en ácido nítrico, entre otros, ver figura 1. Estos ácidos se disuelven en las gotas de lluvia produciendo una precipitación ácida y muy corrosiva (Martínez Ataz & Díaz de Mera, 2004).

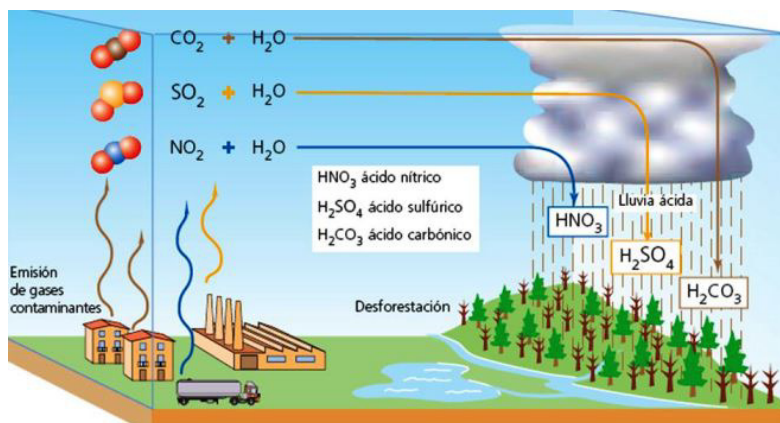


Figura 1. Proceso de generación de la Lluvia ácida.

Fuente: <https://blogdidactico.com/>

Los efectos de la lluvia ácida son tan variados como dañinos, comenzando por la acidificación de mares, ríos, lagos e incluso aguas subterráneas lo que afecta directamente la vida que hay en el ecosistema.

1.4.2. - Efecto Invernadero

El *efecto invernadero* se refiere a un mecanismo por medio del cual la atmósfera de la tierra se calienta, ver figura 2. La radiación solar atraviesa la atmósfera y llega a la superficie, que la absorbe. En consecuencia, la superficie se calienta y emite radiación terrestre, la cual es absorbida por el vapor de agua y el CO_2 que están presentes en la atmósfera (Garduño, 2004).

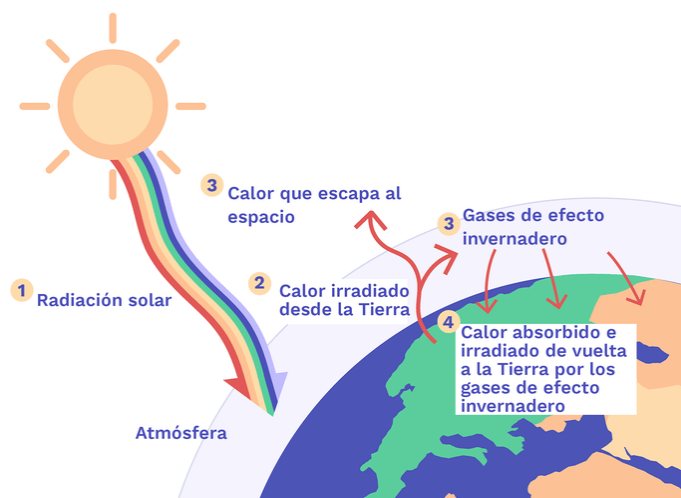


Figura 2. Representación del Efecto Invernadero.

Fuente: https://storage.googleapis.com/climate-science.appspot.com/es-v5/CO_1-Details-0-The_Greenhouse_Effect.png

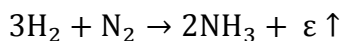
El efecto invernadero es consecuencia de la composición natural de la atmósfera. Sin embargo, esta condición natural se ha visto alterada por el progreso y evolución humana de los últimos siglos, debido a que la industrialización ha inyectado a la atmósfera CO_2 y otros gases tóxicos. Para combatir este efecto es necesario disminuir las emisiones de dióxido de carbono y es allí donde se visualiza una de las aplicaciones fundamentales en este trabajo de investigación.

Entre los principales gases de efecto invernadero se tiene el dióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4). Una ruta secundaria de transformación de estos gases de invernadero es el Reformado de metano, reacción a partir de la cual se obtiene **gas de síntesis** (H_2+CO), con gran cantidad de usos en el sector industrial y petroquímico.

1.5.- Gas de Síntesis, *Syngas*

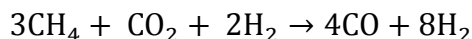
El gas de síntesis consiste en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono (H_2+CO) que se usa para la obtención de un amplio rango de productos químicos y combustibles. La mayor parte del *Syngas* obtenido en la industria se destina a la producción de H_2 .

Del total de hidrógeno producido, cercadel 70% se emplea en la síntesis de amoníaco mediante el proceso Haber (Bencic, 2001):

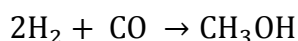


Ec. 01

Mientras que el 30% restante se utiliza en los procesos de hidrotratamientos que se llevan a cabo en las refinerías. Tras la producción del hidrógeno, H₂, el gas de síntesis se emplea principalmente para la síntesis de metanol, llevada a cabo en 2 pasos:



Ec. 02



Ec. 03

El gas de síntesis también es empleado para la producción de hidrocarburos líquidos a través de la reacción de Fischer-Tropsch y reacciones relacionadas (Ocsachoque, 2012) (Ojeda, Pérez, Fierro, Terreos, & Granados, 2003).

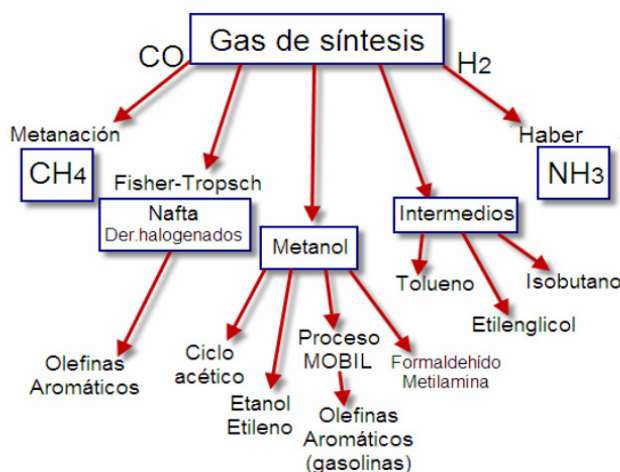


Figura 3. Usos comerciales del Gas de Síntesis (*Syngas*).

Fuente: wikipedia.org

La figura 3 muestra otras aplicaciones para el gas de síntesis; por ejemplo, la producción de alcoholes y aldehídos de cadena larga, por medio de la reacción del gas de síntesis con olefinas y la síntesis de un gran número de compuestos químicos, como formaldehído, ácido acético, tolueno, isobutano, etanol, entre otros.

Aunque el gas de síntesis se puede obtener de casi cualquier fuente rica en carbono, el gas natural es la principal fuente para la formación de esta mezcla. La conversión de gas natural a *Syngas* es una importante opción como nueva fuente de energía (Zambrano, Soler,



Herguido, & Menéndez, 2017). Existe un proceso mediante el cual se puede obtener gas de síntesis a partir del metano, este proceso se conoce como reformado de metano.

1.6.- Reformado de Metano

El reformado del metano constituye un proceso de gran importancia para obtener gas de síntesis (H₂/CO) (Julio & Barbosa, 2013). La tabla 1 muestra las vías posibles para el reformado del metano:

Tabla 1. Vías posibles para la reacción de reformado de metano.

Tipo	Ecuación química	ΔH°		Ec.
		Kcal/mol	KJ/mol	
Reformado con vapor de agua	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	+49,3	+226,1	Ec. 04
Oxidación parcial de metano	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-8,5	-35,67	Ec. 05
Reformado seco con CO ₂	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+59,1	+258,9	Ec. 06

1.6.1.- Reformado con vapor de agua o húmedo

El proceso del reformado con vapor de agua se puede aplicar a una gran variedad de hidrocarburos y alcoholes. De todos los hidrocarburos el más utilizado es el gas natural ya que tiene una mayor disponibilidad y facilidad para manejar. La Ec. 04 muestra la reacción de reformado de metano con vapor de agua:



Como la reacción es altamente endotérmica se hace necesario agregar energía al sistema, se produce a temperaturas alrededor de 900°C. Generalmente se utilizan relaciones molares vapor de agua/carbono (1:1) para evitar la formación y deposición de carbono sobre el catalizador por descomposición del metano a altas temperaturas (García-Díez, 2017).



1.6.2.- Oxidación Parcial del Metano

La oxidación parcial de metano (Ec. 05) consiste en la combustión incompleta del metano en presencia de oxígeno; se obtiene gas de síntesis con una relación 2:1.



Esta ecuación resume la reacción global del proceso. Sin embargo, se producen reacciones secundarias de donde resultan productos no deseados como H₂O, C y CO₂, ver tabla 2.

Tabla 2. Reacciones secundarias durante la Oxidación del Metano.

Tipo	Ecuación	Ec.
Oxidación total del CH ₄	CH ₄ + 2O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O	Ec. 07
Hidrogenación de CO	CO + H ₂ → C + H ₂ O	Ec. 08
Descomposición de CH ₄	CH ₄ → C + 2H ₂	Ec. 09

Esta última reacción (Ec. 09) es la responsable de la formación de coque y, posible envenenamiento del catalizador.

1.6.3.- Reformado Seco de Metano

El reformado seco de metano con CO₂, es una alternativa al reformado con vapor de agua que proporciona una relación baja de H₂/CO.



Una de las grandes ventajas de este método, y por el cual es tan utilizado en la industria hoy día, es que el CO₂ se consume en lugar de producirse (Haghighi, y otros, 2007).

Dependiendo de las condiciones de operación, se pueden presentar reacciones secundarias, como la reacción de metanación (Ec. 10), favorecida por alta presión y una temperatura



entre 150 y 400°C. Esta es una alternativa para utilizar el CO₂ y pasarlo a un almacenamiento químico de energía en forma de CH₄ (Osorio, 2020).



Uno de los focos de investigación para el reformado seco es el desarrollo de catalizadores que puedan minimizar la formación de carbón sobre el mismo. Los catalizadores más recomendados para este proceso se basan en metales nobles (Pt, Pd, Rh) pero son poco utilizados por su elevado costo. Por esta razón, se hace más viable trabajar con metales (principalmente Ni, Co y Fe) sobre una cierta cantidad de soportes (Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, MgO, entre otros) (Palmira, 2016).

El interés de las investigaciones que parten de este tipo de sólidos va dirigido principalmente a la formación, composición y estabilidad térmica de las fases sólidas y de allí deriva la importancia del estudio estructural de los mismos (Lugo C. , 2017).

1.7.- Óxidos tipo Perovskitas

Las perovskitas son óxidos mixtos que tienen la fórmula general ABX₃, donde A pueden ser metales alcalinos o alcalinotérreos, B metales de transición y los átomos X aniones no metálicos (Tejuca & J, 1993). Se trata de un mineral que presenta una estructura cúbica donde el catión A se encuentra en el centro del cubo, el catión B se sitúa en los huecos octaédricos ocupando 8 vértices y los aniones X se hallan en los puntos medios de las 12 aristas (Catalina, 2008); esto se puede apreciar mejor en la figura 4 (Flores, Rodríguez, & Vera, 2017).

Las perovskitas se pueden modificar intercambiando los elementos que están presentes en su estructura. La posición A la pueden ocupar elementos como Ba, K, Sr, Ca o los metales alcalinos, alcalinotérreos o una tierra rara como el Lantano. Para la posición B están los metales de transición como el Fe, Mn, Cr, Mo, Co, Ni, entre otros. Mientras para la posición X se encuentran los halógenos como F, Cl o Br; aunque esta posición es ocupada generalmente por el oxígeno (Hazen, 1988).

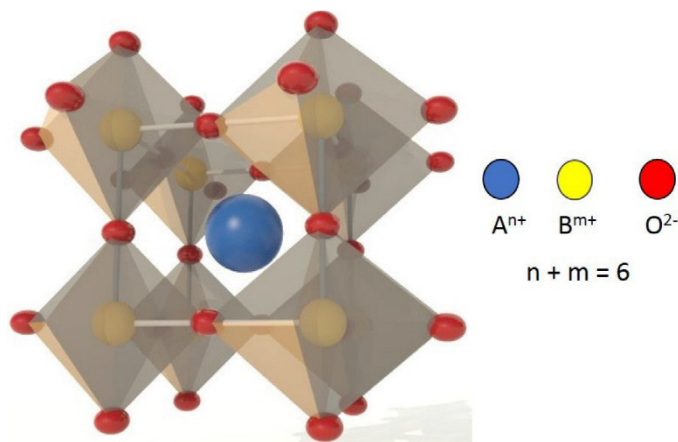


Figura 4. Representación de la estructura de las perovskitas, destacando la coordinación del ion B^{m+} , y la del ion A^{n+} .

Fuente: (Flores, Rodríguez, & Vera, 2017)

Algunas veces las perovskitas presentan alteraciones de su composición ideal y su forma; en ocasiones el catión A del centro es pequeño en comparación con el catión B de los vértices, esto provoca un desplazamiento de las posiciones de equilibrio de los cationes B y los aniones X . La forma de representar esto es asociando la celda unidad a una aglomeración de poliedros en vez de un cubo sencillo, ver figura 5.

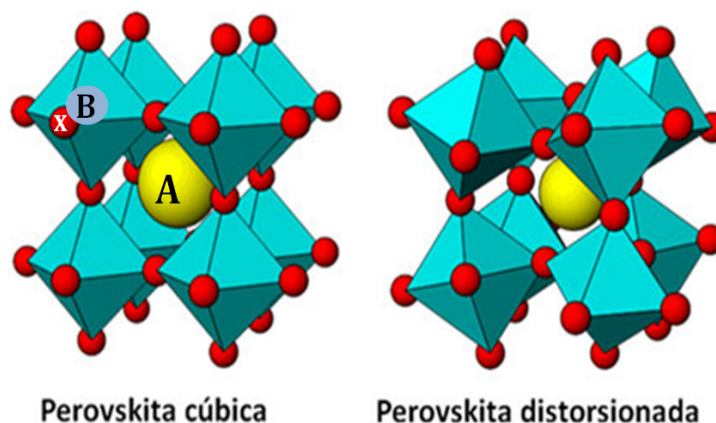


Figura 5. Distorsión de la celda unidad en una estructura tipo Perovskita.

Fuente: Lugo, 2017

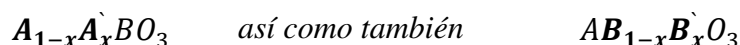
Las perovskitas tienen interesantes comportamientos como aislantes, semiconductores, conductores metálicos, superconductores (Hazen, 1988). Desde los años 70 se han empleado como catalizadores para el control y la eliminación de gases contaminantes, a pesar de



que mostraron bajas actividades catalíticas y buena resistencia a la desactivación por envenenamiento.

1.7.1.- Perovskitas complejas

La estructura de las perovskitas admite variaciones en su composición ideal ABX_3 , permitiendo cambios en las posiciones A o B , es decir,



Existen vacancias catiónicas tales como $A_xB_{1-x}BO_3$ y en sistemas tipo $A(B'B'')O_3$ que presentan deficiencia de oxígeno y ordenamiento catiónico. Ahora bien, este tipo de estructura permite arreglar los elementos que tienen distinto estado de oxidación, esto puede ser expresado de la forma $A(B_xB''_y)O_3$, donde la sumatoria de los coeficientes ($x+y$) debe ser 1; esto se conoce como perovskitas complejas y se pueden dividir en 5 tipos:

1. Tipo $A(B_{2/3}B''_{1/3})O_3$. Tanto A como B tienen un menor estado de valencia que el elemento con valencia mayor.
2. Tipo $A(B_{1/3}B''_{2/3})O_3$. Tanto A como B contienen un mayor estado de valencia que el elemento con menor valencia.
3. Tipo $A(B_{1/2}B''_{1/2})O_3$. Donde B está en cantidades iguales.
4. Tipo $A(B_xB''_y)O_{3-\delta}$. Con fases deficientes en oxígeno.
5. Tipo $A_nB_{n-1}O_{3n}$ consideradas perovskitas hexagonales.

1.7.2.- Factor de tolerancia

La estabilidad de la fase de una perovskita para cierto grupo de cationes y aniones viene dada por el factor de tolerancia Goldschmidt " t " (Ec. 11)(Flores, 2014).

$$t = \frac{R_a + R_b}{\sqrt{2(R_b + R_x)}} \quad \text{Ec. 11}$$

donde,

t = factor de tolerancia de Goldschmidt.

R_a = radio iónico del catión A .



R_b = radio iónico del catión B.

R_x = radio iónico del anión X.

El factor de tolerancia “ t ” que se encuentra entre 0.75 y 1.0 es considerado aceptable para obtener perovskitas tridimensionales estables. Adicionalmente, este valor “ t ” está directamente relacionado con el modo de empaquetamiento de los iones en la celda unidad (ver tabla 3) (Itoh, 1997).

Tabla 3. Estructura de perovskitas de acuerdo al factor de tolerancia “ t ”.

Factor de tolerancia (t)	Estructura de la Perovskita
$t = 1$	Cúbica
$t < 1$	Tetragonal
$t \ll 1$	Ortorróbica
$t \ll \ll 1$	Monoclínica

Fuente: Itoh, 1997

1.7.3.- Síntesis de perovskitas

Para sintetizar óxidos tipo perovskitas es necesaria una técnica que dé como resultado un sólido homogéneo con una mejora evidente del área superficial específica. Existen distintos métodos químicos efectivos para obtener estos óxidos, entre ellos se tienen:

- Síntesis por coprecipitación (Pecchi, y otros, 2008)
- Método del citrato (McCarty & Wise, 1990)
- Método por microemulsión (Wallin, Cruise, Klement, Palmqvist, & Skoglundh, 2004)
- Liofilización (González, Tamayo, Porter, & Corberan, 1997)
- Método con agente moldeador (Wang, y otros, 2008) (Gao, Hong, Liu, Yao, & Tian, 2008)
- Síntesis por combustión(SC) (Civera, Pavese, Saracco, & Specchia, 2003) (Specchia, Civera, & Saracco, 2004) (Wang, Zhong, & Zhu, 2009)

Existen varias metodologías para la preparación de perovskitas por síntesis por combustión (Varma, Rogachev, Mukasyan, & Hwang, 1998): 1) Síntesis en fase sólida, 2) método de autopropagación a alta temperatura (SHS), 3) síntesis en fase líquida, 4) síntesis por combustión en solución (SCS).



Las ventajas de los métodos por combustión son las siguientes:

- Uso de la energía química, menos costosa en lugar de energía externa.
- Alta velocidad del proceso, debido al calentamiento progresivo del frente de combustión.
- El calor liberado capa por capa, asegura la posibilidad de operar con grandes cantidades de materia.
- Posibilidad de incorporarlo en una línea de producción a nivel industrial.

La SCS es un método efectivo, que permite un buen control sobre las propiedades de las perovskitas a sintetizar.

1.7.3.1.- Síntesis por combustión en solución (SCS)

La SCS se basa en una reacción de combustión autosostenida entre un combustible y un oxidante, que, generalmente, involucra un precursor metálico en forma de nitrato ya que al ser altamente solubles en agua se pueden alcanzar altas concentraciones en la solución. El combustible debe ser un compuesto orgánico soluble en agua, como la glicina, la sacarosa o alguna molécula orgánica que tenga un ion carboxilato.

La solución se calienta de forma uniforme con una fuente de energía externa (por ejemplo, un microondas, por su versatilidad y rapidez). Una vez evaporada el agua presente en la solución ésta se vuelve viscosa durante su calentamiento progresivo. Luego de alcanzada la temperatura de ignición (T_i), la reacción inicia espontáneamente a lo largo de todo su volumen y finalmente se forma el óxido tipo perovskita con la composición y fase deseada (ver figura 6).



Figura 6. Reacción autosostenida para la síntesis de combustión en solución de un óxido tipo perovskita. (a) Inicio de la combustión (b) Producto final.

Fuente: Lugo y colaboradores, 2017

Esta es una reacción exotérmica y muy rápida, puede suceder en segundos o un par de minutos y se logran alcanzar temperaturas de entre 700 y 2000°C; esta temperatura alta asegura la pureza del producto obtenido.

Dentro de las ventajas de este método se encuentran las siguientes:

- 1) Es un proceso simple y rápido,
- 2) Se puede controlar la composición, estructura, homogeneidad y estequiometría de los productos,
- 3) Se asegura la formación de productos de alta pureza y
- 4) Involucra bajos costos de preparación.



CAPÍTULO 2
ANTECEDENTES, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS



Capítulo 2. ANTECEDENTES, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1.- Antecedentes

2.1.1.- Síntesis de perovskitas

Raza y colaboradores (Raza, Rahman, & Beloshapkin, 2009) en 2009, sintetizaron nanopartículas de óxidos tipo perovskitas de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, a partir del método de combustión en solución, usando sales de nitratos como los metales precursores y ácido tartárico, para luego, usarlas en celdas de combustible. Observaron que estos materiales sintetizados poseen una estructura cristalina romboédrica (grupo espacial $R-3c$) tipo perovskita uniforme, junto con una fase secundaria (impureza) minoritaria. Además, determinaron a partir de análisis TEM los tamaños de partículas, encontrándose en el rango entre 95 y 220nm, dependiendo de las condiciones del experimento.

En 2013 Maghsoodi y colaboradores (Maghsoodi, Towfighi, Khodadadi, & Mortazavi, 2013) estudiaron el efecto del exceso de manganeso en perovskitas de $\text{LaMn}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) sobre la oxidación de tricloroetileno (TCE, por sus siglas en inglés), así como la del compuesto orgánico volátil clorado (CVOC) en aire. Los sólidos fueron sintetizados por el método de combustión en gel, asistida con microondas a una temperatura de 600°C . Las micrografías TEM muestran la presencia de nanopartículas entre 12–30nm posiblemente con alta dispersión de cristales amorfos y/o finos de MnO_x no detectables en DRX. Los resultados de TPR- H_2 indicaron que el oxígeno del catalizador $\text{LaMn}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ se incrementa con el exceso de manganeso. También encontraron una mejora en las áreas superficiales BET alrededor de 2,5 veces y el máximo en la actividad en la oxidación del TCE para el catalizador $\text{LaMn}_{1.2}\text{O}_{3+\delta}$.

Pérez y colaboradores (Pérez, y otros, 2015) en 2015, sintetizaron óxidos mixtos con estructura tipo perovskita de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.1- 0.2- 0.3$), a partir del método de combustión en solución (SCS), variando el combustible (glicina $\Phi=0.9$ y sacarosa $\Phi=1$) y el tipo de ignición (horno eléctrico y radiación microonda). Encontraron que las rutas con glicina favorecen en mayor medida la formación de la fase perovskita, mientras que las rutas con sacarosa favorecen la producción de una segunda fase del tipo $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$. Estimaron que el tamaño promedio de las partículas de estos sólidos, sintetizados por la ruta



con glicina varía desde 31 a 35 nm y con sacarosa va desde 15 a 18 nm. Concluyeron que la sustitución parcial de aluminio por el níquel en la estructura, les confiere a estos sólidos mayor estabilidad térmica, evitando la sinterización del níquel en condiciones de reacción y limitando la migración del metal (Ni) en la superficie.

En 2017, Dhal y colaboradores (Dhal, Dey, Mohan, & Prasad, 2017) prepararon perovskitas tipo LaFeO_3 a partir de la síntesis por combustión en solución, con el fin de aumentar la actividad en la purificación de las emisiones gaseosas en los motores *Diesel*, mejorando su área superficial específica. Los productos obtenidos son puros (fase de la perovskita) y presentan diferentes grados de cristalinidad y áreas superficiales específicas, dependiendo de las condiciones de operatividad (relación oxidantes/urea y temperatura de cristalización). Determinaron que la presencia de NH_4NO_3 mejora el área superficial específica, pasando de 4 a $18\text{m}^2/\text{g}$; este aumento en el área superficial específica da como resultado una mejora importante de la actividad catalítica, a una temperatura de conversión (para la combustión de metano) en muestras preparadas, de 70°C más baja, respecto a las muestras obtenidas por el método de citratos (método convencional). Sin embargo, observaron que el material es propenso a desactivación, es decir, un tratamiento térmico a temperaturas similares a las aplicadas en el método de citratos, provoca una reducción del área específica a valores similares en ambos métodos.

Gangurde y colaboradores (Gangurde, y otros, 2018) en 2018, prepararon una serie de catalizadores tipo perovskitas de SrTiO_3 dopadas con rutenio, a partir de diferentes rutas, utilizando un método convencional, MC, y empleando radiación microondas, SCM, para luego ser probados en el reformado seco de metano. Encontraron por DRX la presencia de una fase mayoritaria tipo perovskita, al igual que otra fase minoritaria de TiO_2 (anatasa u octaedrita) para todos los catalizadores sintetizados. Observaron que el empleo de radiación microondas disminuye la temperatura y el tiempo de síntesis desde 220°C por 24 horas (calentamiento convencional) hasta 180°C por 1 hora, sin que se vea afectada la formación de la perovskita. A partir de TEM encontraron una disminución del tamaño de las partículas en aquellos catalizadores sintetizados partiendo del método convencional o hidrotérmico (donde cerca del 40% de la población presentó un tamaño entre 100 y 120nm), en comparación con el método por combustión, en presencia de radiación microondas (donde se ob-



servó que ~60% de la población presentó un tamaño entre 90 y 100nm). El catalizador tipo perovskita con 7% Ru/SrTiO₃ mostró las mejores propiedades dieléctricas, y por ello fue probado en la reacción de RSM en presencia de calentamiento por microondas en un reactor de cuarzo de lecho fijo. Encontraron conversiones máximas estables de CH₄ y CO₂ de 99.5 y 94% respectivamente, para el catalizador con 7% Ru/SrTiO₃.

Lugo y colaboradores (Lugo, y otros, 2019) en 2019, sintetizaron una serie de óxidos mixtos del tipo perovskita de $A_{1-y}A''_yB_{1-x}B''_xO_3$ variando los cationes A y B (A= La-Ca-Sr; B= Ni-Co); esta síntesis se llevó a cabo a través del método por combustión en solución (SCS) empleando radiación microonda y en presencia de glicina como carburante en una relación $\Phi=0.9$. El análisis textural (por el método de punto único) demostró que los sólidos preparados por el método SCS presentan valores muy pequeños de área superficial $<10\text{m}^2/\text{g}$, típico de este tipo de materiales, revelando la probable presencia de partículas con tamaños nanométricos. Los resultados de DRX muestran para la serie 1 la formación de la fase perovskita deseada con arreglo *cúbico*; la serie 2 muestra una fase tipo perovskita *ortorrómbica*; ambas series tienen una fase secundaria minoritaria del tipo A₂BO₄, favorecida con la presencia de níquel en los sólidos. La DRX también mostró tamaños promedio de los dominios cristalinos en todas las perovskitas por debajo de los 20 nm.

Al Tawil y colaboradores (Al Tawil, El Kurdi, & Patra, 2022) sintetizaron nanopartículas de perovskitas de haluro de Cesio y Plomo CsPbX₃ a partir del método por inyección en caliente, utilizando un ligando surfactante. La principal limitación de la síntesis de la perovskita de haluro de cesio y plomo es su inestabilidad en atmósfera ambiente, donde sufren una rápida descomposición química con el tiempo. Para ello, se utilizó bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como dopante de surfactante para probar en primer lugar su efecto sobre la estabilidad de las perovskitas CsPbBr₃. La adición de CTAB demostró su eficacia en las nanopartículas de CsPbBr₃ formadas, aumentando su estabilidad térmica y mejorando su rendimiento cuántico de fotoluminiscencia hasta en un 75 %. Estos resultados se obtuvieron después de la preparación exitosa de nanopartículas de perovskita CsPbBr₃ mediante la optimización de tres parámetros de reacción diferentes, comenzando desde el momento de la reacción, pasando a la concentración de bromuro de plomo y terminando con la concentración de oleato de cesio. Por lo tanto, se encontró que las perovskitas



CsPbBr_3 más estables se formaron al mezclar 0,15 g de bromuro de plomo calentado durante 40 min con un volumen de 1,2 mL de oleato de cesio.

2.1.2.- Aplicación Catalítica de perovskitas en RSM

En 2008, Valderrama y colaboradores (Valderrama, Kiennemann, & Goldwasser, 2008), prepararon óxidos mixtos del tipo perovskitas de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ por el método de Sol-Gel, como precursor de catalizadores para el reformado seco de metano entre 600 y 800 °C. Los sólidos fueron reducidos durante los ensayos catalíticos a su forma cerivalente, Ni^0 , Co^0 y $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Estos investigadores observaron que las fases activas permanecen inalterables durante la reacción, por tanto, son responsables de la alta actividad de estos sólidos, además, de inhibir la deposición de carbono (responsable de la desactivación de este tipo de catalizadores), con conversiones de CH_4 y CO_2 en equilibrio cercanas al 100%, a excepción del sólido LaCoO_3 .

En 2015, Park y colaboradores (Park, Ju Moon, & Kim, 2015) prepararon la perovskita de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ soportada, con la finalidad de prevenir los depósitos de carbono durante la reacción de reformado seco de metano. La preparación del catalizador $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ soportado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se realizó utilizando el método de poliol (consiste en usar un poliol líquido, por ejemplo, etilenglicol como solvente, y así los iones metálicos disminuyen su tamaño a través de la reacción de oxidación/reducción entre el metal precursor y el disolvente), utilizado en síntesis de metales no aglomerados. La deposición de carbono para el catalizador tipo perovskita de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ soportado en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, fue de 0.3-0.4%, frente al resto de catalizadores basados en níquel, cuyos depósitos de carbono fue de 1.9%, indicando la capacidad superior para evitar la deposición de carbono de la perovskita de interés ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

En 2018, Valderrama y colaboradores (Valderrama, Kiennemann, Urbina de Navarro, & Goldwasser, 2018), sintetizaron una serie de óxidos ternarios tipo perovskitas de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0- 0.2- 0.4- 0.6- 0.8- 1.0$) empleando el método Sol-Gel con ácido propanoico; estos sólidos fueron empleadas como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano. Determinaron a partir de DRX que la fase mayoritaria era una



perovskita, además, estimaron el tamaño del cristal entre 15 y 20nm. Observaron que la presencia del Mn en la estructura de la perovskita aumenta la temperatura de reducción de Ni^{3+} a Ni^0 , dando lugar a la formación de nanopartículas de Ni^0 en una matriz de $\text{MnO}_x\text{-La}_2\text{O}_3$ (se reducían los sólidos a distintas temperaturas). Estas perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ con $x < 0.6$ mostraron altas actividades y selectividades hacia los productos de la reacción (H_2 y CO), indicando que el reformado de metano es la reacción principal que está ocurriendo, con valores cercanos al 100%. Estos sólidos presentaron también, alta resistencia a la deposición de carbón en la superficie del catalizador.

Briceño y colaboradores (Briceño, y otros, 2020) en 2020, sintetizaron perovskitas tipo $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=1.0 - 0.7 - 0.5 - 0.3 - 0.0$), a partir del método de combustión en solución, SCS, en presencia de glicina y con radiación microonda, y los probaron como potenciales catalizadores en la reacción de reformado seco de metano. El estudio por DRX en polvo confirmó la presencia de una fase cristalina mayoritaria (perovskita bimetálica ortorrómbica), y además, que el tamaño de los dominios cristalinos en estas perovskitas está por debajo de los 100 nm. Las isotermas obtenidas presentan la forma típica tipo II, además de un ciclo de histéresis tipo H3, correspondientes generalmente a sólidos constituidos de agregados o aglomerados de partículas. El test catalítico mostró que las conversiones de metano aumentan con la temperatura y con el contenido de níquel en la estructura del material, debido a un efecto sinérgico entre los metales en la estructura de la perovskita. El sólido con el mejor performance para el RSM fue el sólido P/NiFe-3, quien presentó un 89.16 % de conversión CH_4 y un 89.84 % de selectividad hacia *Syngas* a 700 °C.

En el 2020 Lugo y colaboradores (Lugo, y otros, 2020) sintetizaron perovskitas del tipo $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0$), empleando el método de combustión en solución, SCS, utilizando como carburante la glicina y en medio de radiación microonda. El estudio por DRX muestra la presencia de la fase perovskita, además, permite determinar (a partir de la ecuación de Scherrer) que el tamaño de los dominios cristalinos en casi todas las perovskitas está por debajo de los 20 nm. Posteriormente, los autores encontraron que la sustitución parcial del cobalto por el níquel en la estructura cristalina del sólido, mejora la actividad y selectividad de la reacción de reformado de seco de metano, RSM, hacia la



formación de gas de síntesis, y favorece la actividad y selectividad de la reducción catalítica selectiva de los NO_x hacia la formación de N₂.

Estudios recientes del 2022, Moogi y colaboradores (Moogi, y otros, 2022) sintetizaron catalizadores tipo perovskitas que utilizaron para reformado en seco de biogás utilizando un rango de temperatura de 650 a 850 °C. Se utilizaron métodos de combustión de gel de citrato y coprecipitación para preparar perovskitas (LaCoO₃ y LaNiO₃). Estas perovskitas se convirtieron en catalizadores soportados por metal mediante un proceso de reducción. Además, se aplicó impregnación para la síntesis de 30 % en peso de Ni/La₂O₃ y 10 % en peso de Ni/Al₂O₃. La difracción de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución confirmaron que el tamaño medio de las partículas de Ni o Co era menor en el método de combustión que en el método de coprecipitación. Aunque la condición de reformado en seco de biogás utilizada en este estudio (CH₄/CO₂ = 1,5) es mucho más severa para la deposición de coque que la condición de reformado en seco convencional (CH₄/CO₂ = 1,0), el catalizador derivado de la perovskita LaNiO₃ mediante el método de combustión de gel de citrato demostró rendimiento entre los catalizadores examinados. Los patrones DRX de los catalizadores calcinados confirmaron la presencia de fases relacionadas con la perovskita de tipo ABO₃ en todos los catalizadores. Aplicando la ecuación de Debye Scherrer a 32,88° 2θ (1 1 0), se confirmó que el tamaño cristalino de la perovskita depende de la preparación. El biogás se convirtió en gas de síntesis sobre los sólidos níquel (LaNiO₃) y cobalto (LaCoO₃). Estos precursores se prepararon a partir de métodos de coprecipitación, combustión de citrato-gel e impregnación. La estructura de perovskita basada en Ni (o Co) colapsó durante el proceso de reducción de hidrógeno y generó nanopartículas de Ni (o Co) uniformemente dispersas en La₂O₃. La conversión de CO₂ (93,8 %) y CH₄ (97,2 %) alcanzó un máximo a 850 °C, sobre el Ni quemado en gel de citrato.

Schrenk y colaboradores (Schrenk, y otros, 2022) sintetizaron catalizadores tipo perovskitas cambiando los iones para el dopaje de A, B y O. La caracterización reveló que en el caso de las perovskitas pre-reducidas dopadas con el sitio B, las nanopartículas visualizadas eran significativamente más grandes en promedio, 14,1 nm en comparación con 25,5 nm en el caso de la perovskita dopada con Ni, lo que proporciona un aumento de la actividad. Esto muestra que, para lograr una actividad catalítica mejorada, es necesaria una reducción pre-



via. La perovskita dopada con Ni exhibió la actividad catalítica más alta de todos los materiales probados después de la disolución de nanopartículas. La selectividad en el RSM hacia los productos deseados sólo a altas temperaturas de reacción, por encima de 800 °C. Para las perovskitas dopadas con Ni y Co, se pudo observar una relación H₂/CO de 0,5 y 0,6, respectivamente, a 950 °C.

2.2.- Planteamiento del problema

El uso de catalizadores heterogéneos de óxidos mixtos del tipo perovskitas (ABO_3), ha demostrado buenos resultados en la obtención de gas de síntesis. Su uso en el método del reformado seco de metano se debe al aprovechamiento de dos gases que tienen gran incidencia en el efecto invernadero (CO₂ y CH₄) usándolos como especies reactivas, que luego se transforman en la mezcla de gas de síntesis (H₂ y CO). Las investigaciones sobre el RSM se centran en la síntesis de óxidos tipo perovskita, que tengan la capacidad de inhibir la deposición de carbón y que además se comporten de manera estable a los 700°C.

2.3.- Justificación de la investigación

El calentamiento global ha sido un proyecto de discusión e investigación durante varias décadas; actualmente es un tema de prioridad ya que se está llegando a un punto de “no retorno” en ámbitos de contaminación. La química ambiental se ha ido desarrollando a través de la necesidad de crear o encontrar soluciones a problemas ambientales como, por ejemplo, el efecto invernadero o la lluvia ácida. Una de las soluciones es a partir de la transformación del metano y el dióxido de carbono, que son gases de invernadero, en productos útiles para el ser humano. Uno de los métodos viables para alcanzar este objetivo es la optimización o preparación de catalizadores heterogéneos que permitan la transformación de estas emisiones tóxicas. Los catalizadores tipo óxidos mixtos, como la perovskita, podrían permitir la transformación de los gases de invernadero en una mezcla de gases conocida como gas de síntesis o *Syngas*, ésta tiene múltiples aplicaciones a nivel industrial.



2.4.- Hipótesis

Se espera que perovskitas basadas en Níquel y Cobalto, muestren propiedades catalíticas favorables que permitan utilizarlas como catalizadores heterogéneos en la reacción del reformado seco de metano.

2.5.- Objetivos

2.5.1.- Objetivo General

Sintetizar óxidos mixtos tipo perovskitas basados en Ni y Co, a partir del método combustión en solución y probarlos como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano, *RSM*.

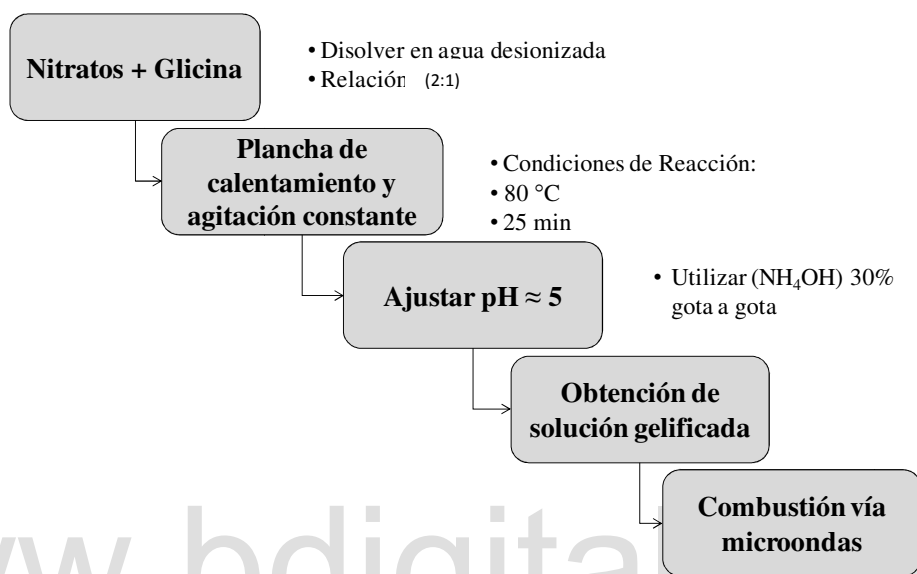
2.5.2.- Objetivos Específicos

1. Preparar óxidos mixtos con estructura de perovskita a partir del método de combustión en solución, *SCS*, asistida por microondas, empleando glicina como combustible.
2. Modificar la relación estequiométrica de los elementos metálicos presentes en los óxidos mixtos.
3. Caracterizar los sólidos sintetizados a través de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos-X (DRX).
4. Estudiar el desempeño catalítico de estas perovskitas en la reacción de reformado seco de metano utilizando la cromatografía de gases.

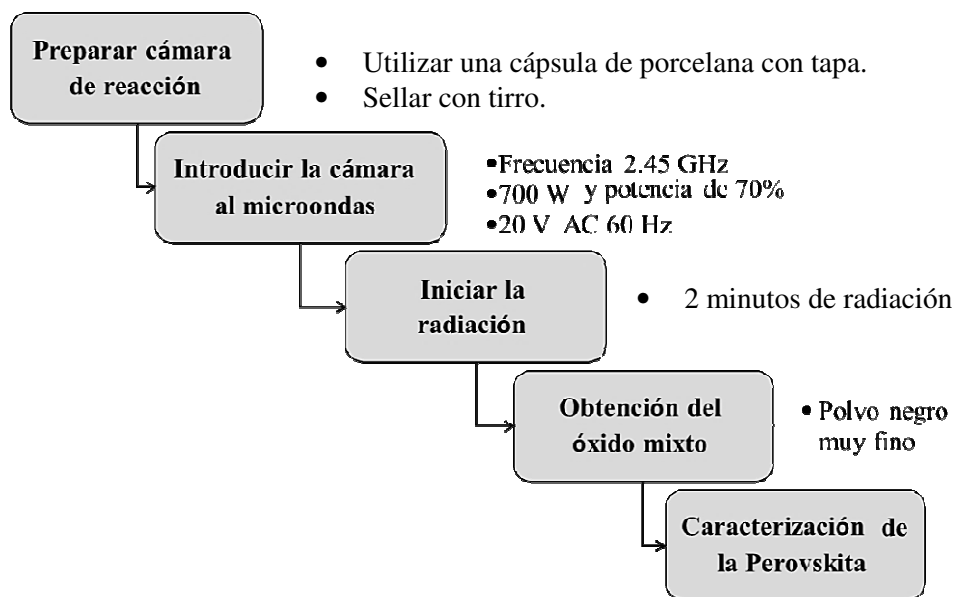


2.6.- Plan de Trabajo

El esquema de trabajo para la síntesis de las perovskitas, usando la síntesis por combustión en solución, SCS, se muestra a continuación:



La reacción asistida vía microondas:





La caracterización del sólido obtenido se llevará a cabo mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja (*FT-IR*) y difracción de rayos X (*DRX*). Por otra parte, la aplicación catalítica de la perovskita se realizará a través de cromatografía de gases (*CGases*).

2.6.1. Cronograma de Actividades

Actividades	Meses 2022								Meses 2023				
	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5
Revisión bibliográfica	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√		
Síntesis de óxidos tipo (perovskitas)				√	√	√							
Caracterización de óxidos mixtos						√	√	√	√				
Presentación del seminario I, <i>TEG</i>											√		
Pruebas catalíticas para <i>RSM</i>								√	√				
Presentación del seminario II, <i>TEG</i>												√	
Defensa de <i>TEG</i>													√

www.bdigital.ula.ve



CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL



Capítulo 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- Síntesis de Catalizadores

La síntesis de los óxidos tipo perovskita se basó en el método por combustión en solución (SCS). Esta metodología fue descrita por (Patil, Aruna, & Mimani, 1997) (Patil, Aruna, & Mimani, 2002) y Mukasyan y Varma (Mukasyan, Costello, Sherlock, Lafarga, & Varma, 2001) (Varma, Mukasyan, Deshpande, Pranda, & Erii, 2003) (Mukasyan, Epstein, & Dinka, 2007).

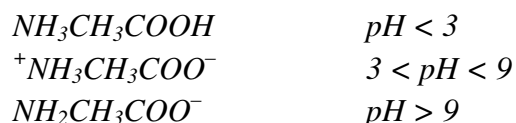
Los precursores metálicos son las sales de nitratos, que además se utilizan como agentes oxidantes en la reacción; estas sales son:

- ✓ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck) 99 %
- ✓ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck) 98 %
- ✓ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Baker Analyzed) 99,2 %
- ✓ $Sr(NO_3)_2$ (Merck) 99 %

Se utilizó Glicina 100 % (Fischer Chemical) como combustible y agente complejante en los procesos SCS.

3.1.1.-Método de síntesis por combustión en solución de los óxidos mixtos.

Los nitratos y la glicina fueron disueltos en agua desionizada en una relación (2:1) masa de agua con respecto a la masa de los nitratos/glicina a una temperatura de 80 °C en constante agitación por 25 min. El *pH* se ajustó entre 4,7-5 gota a gota con NH_4OH al 30 % (Fischer Chemical), para garantizar la complejación de los cationes metálicos en solución y el combustible. La glicina es un aminoácido por lo que contiene un grupo carboxilo y un grupo amino. Al cambiar el *pH* en la solución la glicina puede existir en una de las tres formas siguientes:





El comportamiento zwitteriónico sólo se consigue en el intervalo de pH 3-9, permitiendo la complejación con cationes de distintos radios iónicos. En el intervalo de pH 4,7-5 la mezcla precursora en solución alcanza una consistencia similar a la de la miel, sin formación de precipitados, observándose un cambio de color de verde claro a un azul-violeta, ratificando la complejación entre la glicina y los cationes metálicos.

Una vez obtenida la solución gelificada se procede a la inducción de la ignición vía microondas. La mezcla precursora se traspa a una cápsula de porcelana, tapada y sellada con teflón dejando un orificio; luego, se traslada al microondas de 700 vatios a una potencia del 70 %. La ignición ocurre en promedio ~ 40 segundos de iniciada la radiación. La combustión se mantiene entre 2-3 segundos, generándose de manera violenta llamas y gran cantidad de gases; posteriormente, se han llegado a formar pulsos de plasma (azul, violeta y blanco) debido a la ionización de los gases acumulados dentro de la cámara de porcelana, elevando aún más la temperatura por entre 5-7 segundos. El tiempo total de la radiación de la mezcla precursora fue cercano a los 180 segundos para todos los casos. Finalmente, se obtuvo el óxido como un polvo muy fino de color grisáceo el cual debe ser homogeneizado con un mortero para así continuar con la caracterización del mismo.

3.1.2.- Nomenclatura de los catalizadores

Los catalizadores sintetizados por el método de SCS se describen en la tabla 4.

Tabla 4. Catalizadores sintetizados, tipo de ignición y nomenclatura.

Catalizador (perovskita)	Ignición	Nomenclatura
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_xCo_{1-x}O_3$		
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}CoO_3$		SrMg-Co-1
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{0,3}Co_{0,7}O_3$	Microondas	SrMg-CoNi-2
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{0,5}Co_{0,5}O_3$		SrMg-CoNi-3
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_3$		SrMg-CoNi-4
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}NiO_3$		SrMg-Ni-5



3.2.- Técnicas de caracterización

3.2.1.- Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

La Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier, FTIR, se basa en la absorción molecular de energía en la región infrarroja del espectro electromagnético (Valcárcel & Gómez, 2021). Las espectroscopias vibracionales son técnicas ampliamente utilizadas para caracterizar materiales porque son herramientas no destructivas que proporcionan información sobre la composición y estructura molecular. Estas técnicas se utilizan para analizar las características vibracionales de moléculas, estructuras cristalinas y cristales (Rubinson & Rubinson, 2001).

La espectroscopia infrarroja se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (Piqué & Vázquez, 2012). Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de infrarrojo. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas que constituyen el material que se está estudiando. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Por tanto, un espectro infrarrojo puede manifestar bandas asociadas a casi todos los compuestos moleculares existentes. Cada una de estas bandas corresponde a un movimiento de vibración con uno de los enlaces dentro de la molécula, dando como resultado un espectro único para cada molécula.

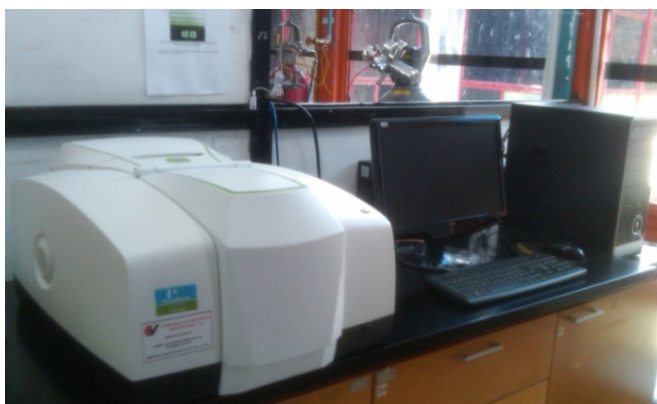


Figura 7. Espectrofotómetro *FT-IR Perkin Elmer* modelo *Frontier*, perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, ULA.

Fuente: Lugo y colaboradores, 2017



Para este trabajo de investigación se utilizó un espectrofotómetro FT-IR *Perkin Elmer* modelo *Frontier* (ver figura 7) ubicado en el Laboratorio de Cinética y Catálisis perteneciente al Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes.

3.2.2.- Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se basa en la *Ley de Bragg*. La difracción se genera cuando las ondas incidentes con un ángulo θ en los planos paralelos de un cristal, se reflejan con el mismo ángulo e interfieren de una manera constructiva; los rayos producirán difracción cuando la distancia AB represente un número entero “ n ” de longitud de onda (ver figura 8) (Sands, 1993).

En 1913, William L. Bragg (Kittel, 2012) tuvo presente que la naturaleza de un material cristalino permite considerar la existencia de planos definidos por los índices de Miller o bien un orden bidimensional de átomos separados entre sí por una distancia d . Luego, al incidir un frente de ondas monocromáticas AB , éstas se reflejaban en los planos del cristal (ver figura 8). Del estudio de este fenómeno fue definida la *Ley de Bragg*, que debería cumplirse para que ocurriera la interferencia constructiva.

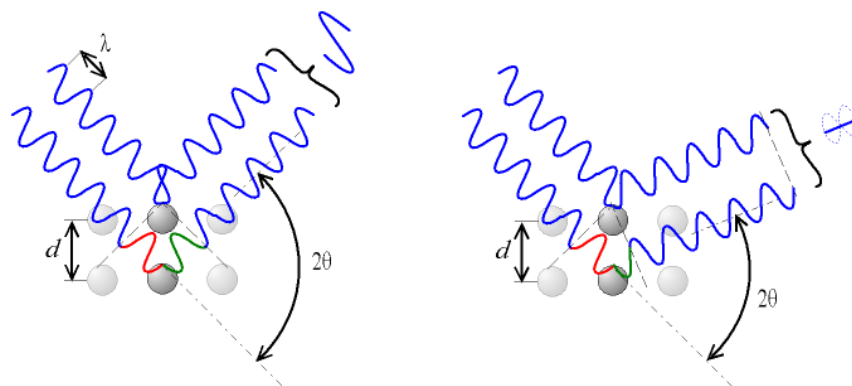


Figura 8. Representación esquemática de la Ley de Bragg.

Fuente: <https://repositorio.unicach.mx/handle/20.500.12753/4623>

Considerando la reflexión solamente en el primer plano, los rayos dispersos en la dirección que forma un ángulo θ igual al de incidencia y los dispersos en esa misma dirección, se dice que los rayos están completamente en fase al ser nulas las diferencias en su camino. Como



la longitud de onda se representa a través de un número entero da paso a la expresión de la *Ley de Bragg* (Ec. 12):

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad \text{Ec. 12}$$

Dónde,

n : 0,1,2,3...

λ : longitud de onda de la difracción de rayos X.

d : distancia entre los planos sucesivos hkl .

hkl : índices de Miller, representa dos planos sucesivos.

θ : ángulo de incidencia de los rayos X sobre el plano o ángulo de Bragg.

La Ley de Bragg tiene aplicación mayormente en la interpretación de diagramas de difracción de rayos X en muestras policristalinas, conocido también como el método de polvo. Es a través de esta técnica que se determinan los parámetros de celda y en algunos casos, las estructuras cristalinas a partir de las densidades de difracción. Cada material cristalino tiene un patrón de difracción característico, considerándose una “*huella dactilar*” que se asocia a la estructura cristalina del material.

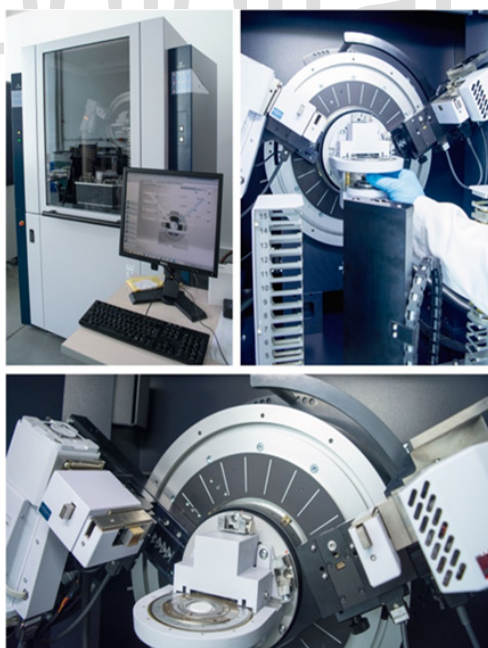


Figura 9. Difractómetro Bruker D8 Advance del Laboratorio de Rayos X ubicado en la Universidad Industrial de Santander.

Fuente: Foto cortesía del Laboratorio de Rayos X, UIS.



Existen bases de datos donde se agrupan las estructuras de los materiales policristalinos, así como también sus respectivos patrones de difracción. Una de ellas es el *ICDD (International Centre for Diffraction Data)* con la base de datos *PDF-4*. Esta base de datos posee una amplia gama de patrones de difracción de muestras policristalinas de compuestos inorgánicos y orgánicos.

Esta técnica de caracterización se llevó a cabo utilizando el Difractómetro Bruker D8 Advance del Laboratorio de Rayos X ubicado en la Universidad Industrial de Santander en Bucaramanga, Colombia (ver figura 9).

3.2.3.- Cromatografía de Gases, *CGases*

Esta técnica, en la actualidad, es un método ampliamente usado para la separación de componentes volátiles y semivolátiles de una muestra. La combinación de altas resoluciones, sensibilidad y tiempos cortos de análisis permiten escoger esta técnica en los laboratorios químicos de investigación (Gutiérrez & Droguet, 2002).

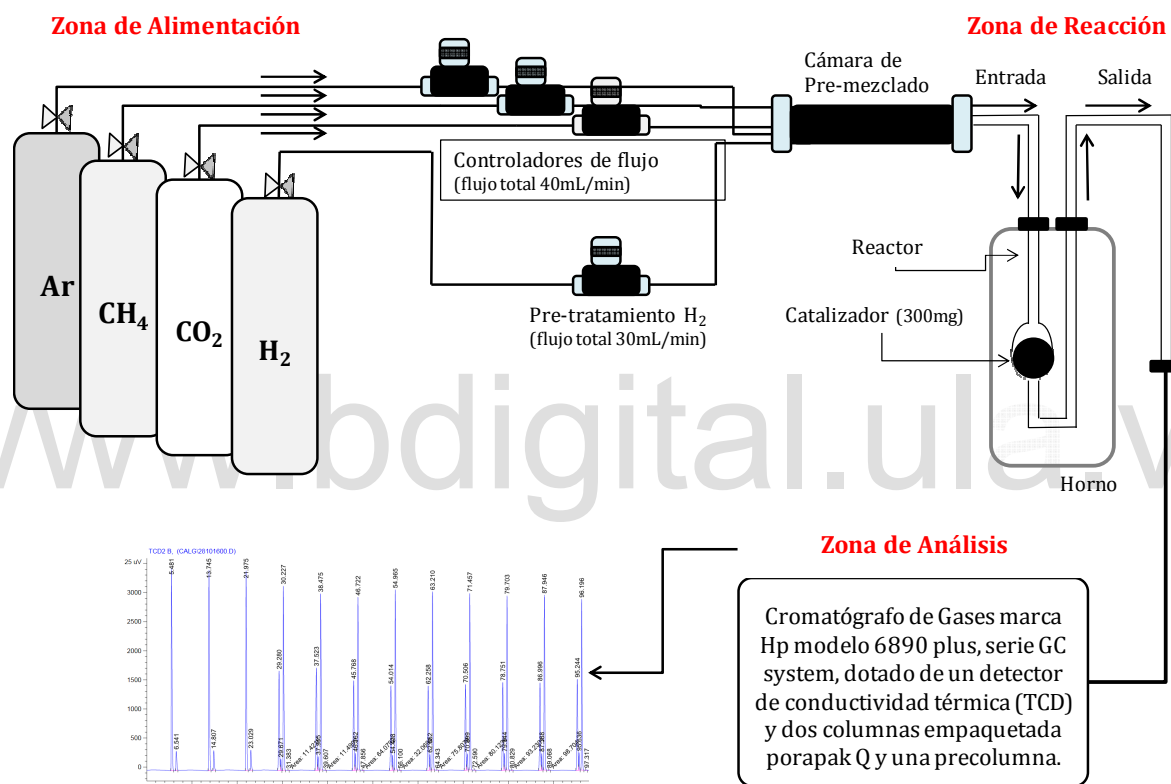
En la cromatografía de gases, *CGases*, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de un gas inerte (He , N_2 , H_2), aunque dependiendo del tipo de detector que se utilice, se usan gases específicos (Quirós, 2006).

Para el estudio de las pruebas catalíticas en el reformado de metano, el Sistema consta de tres zonas principales de reacción (ver figura 10), la zona de alimentación, la zona de reacción y la zona de análisis.

Zona de alimentación.

La zona de alimentación de los gases, está constituida por tres líneas de alimentación: La primera de hidrógeno (H_2), utilizado en el pretratamiento de la muestra (reducción del sólido a razón de 20 mL/min, desde temperatura ambiente hasta 700 °C durante 30 minutos y la rampa de calentamiento fue de 10 °C/min); las otras dos líneas de alimentación corresponden a la mezcla de reacción metano (CH_4) y el dióxido de carbono (CO_2), (20 mL/min

CH₄ - 20 mL/min CO₂). Cada línea de gas está sustentada de un cilindro comercial que pasa a través de un regulador de presión en dos etapas, que permite controlar la entrada del gas a los flujómetros másicos. Cada gas de reacción pasa por un controlador de flujo antes calibrado, que regula y fija el flujo de los gases que entran al sistema de reacción. Estos reguladores de flujo, así como el sistema, se encuentran dentro de una campana de extracción de gases elaborada en material plástico resistente.



87

Figura 10. Esquema del sistema de reacción para el estudio catalítico del reformado seco de metano con perovskitas como catalizadores heterogéneos.

Fuente: Lugo, 2017

Zona de Reacción.

La zona de reacción está constituida por un reactor de cuarzo en forma de U. El diseño del reactor permitió introducir sólidos (perovskitas en polvo) en su interior. El reactor se colocó dentro de un horno tubular, que permite controlar de manera programada la temperatura, para poder llevar a cabo el pretratamiento y las pruebas catalíticas, la reacción de reforma-



do seco de metano se llevó a cabo a 700 °C (973 K). El tiempo de análisis se prolongó hasta 200 minutos.

Zona de Análisis.

En la zona de análisis, la composición de los gases de entrada y salida será analizada con un cromatógrafo de gases AGILENT 6890 “ValvesSystem” dotado de un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empaquetada *Porapak Q* con capacidad de análisis cuantitativos. Este *CGases*, estará conectado con el sistema de reacción, lo que ayudará con el estudio de la reacción justo en el momento que está ocurriendo la transformación de reactivos (metano y CO₂) a productos (mezcla H₂ + CO).

Todos los componentes que constituyen las tres zonas, se encuentran asignados al Laboratorio de Cinética y Catálisis en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (ver figura 11).



Figura 11. Sistema de reacción para las pruebas catalíticas RSM junto con el *CGases* marca HP modelo 6890 plus, ubicados en el Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.

Fuente: Propia



CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES



Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1.- Cálculos Teóricos

4.1.1.- Método Combustión en Solución (SCS)

Se prepararon cinco (5) catalizadores de óxidos mixtos tipo perovskitas, variando la proporción de la fase metálica presente. Los sólidos preparados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Catalizadores óxidos mixtos sintetizados por el método de combustión en solución, vía microondas, con Glicina.

Catalizador (perovskita)	Nomenclatura	Composición metálica (%)			
		Sr	Mg	Ni	Co
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_xCo_{1-x}O_3$					
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}CoO_3$	SrMg-Co-1	70	30	0	100
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{0,3}Co_{0,7}O_3$	SrMg-CoNi-2	70	30	30	70
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{0,5}Co_{0,5}O_3$	SrMg-CoNi-3	70	30	50	50
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_3$	SrMg-CoNi-4	70	30	70	30
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}NiO_3$	SrMg-Ni-5	70	30	100	0

4.2.- Análisis Estructural

4.2.1.- Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

La figura 12 muestran los espectros infrarrojos de los óxidos tipo perovskitas, sintetizados por el método de combustión en solución (SCS), con glicina como carburante y asistida por microondas. En la tabla 6 se observa la asignación de las bandas de los espectros infrarrojos obtenidos. La banda en $3402,8\text{ cm}^{-1}$ se debe a vibraciones tipo estiramientos de tensión simétricos y asimétricos del grupo O-H, correspondiente a moléculas de agua coordinadas en los óxidos mixtos, derivadas del proceso de síntesis del material, esto ha sido demostrado por varios autores (Ramos, Jiménez, & Linares, 2015) (Neira, Gómez, & Vera, 2016).

En 2925 y 2855 cm^{-1} aparecen dos pequeñas bandas que corresponden a las vibraciones de tensión $-CH_2-C=O$ con hibridación sp^3 ; estos grupos provienen de un exceso de combustible durante el proceso de síntesis (Wade, 2004). La señal que aparece en $2481,5\text{ cm}^{-1}$ co-



responde a las vibraciones del enlace simétrico O=C=O, proveniente de las moléculas de CO₂ en el aire (Harish, y otros, 2017).

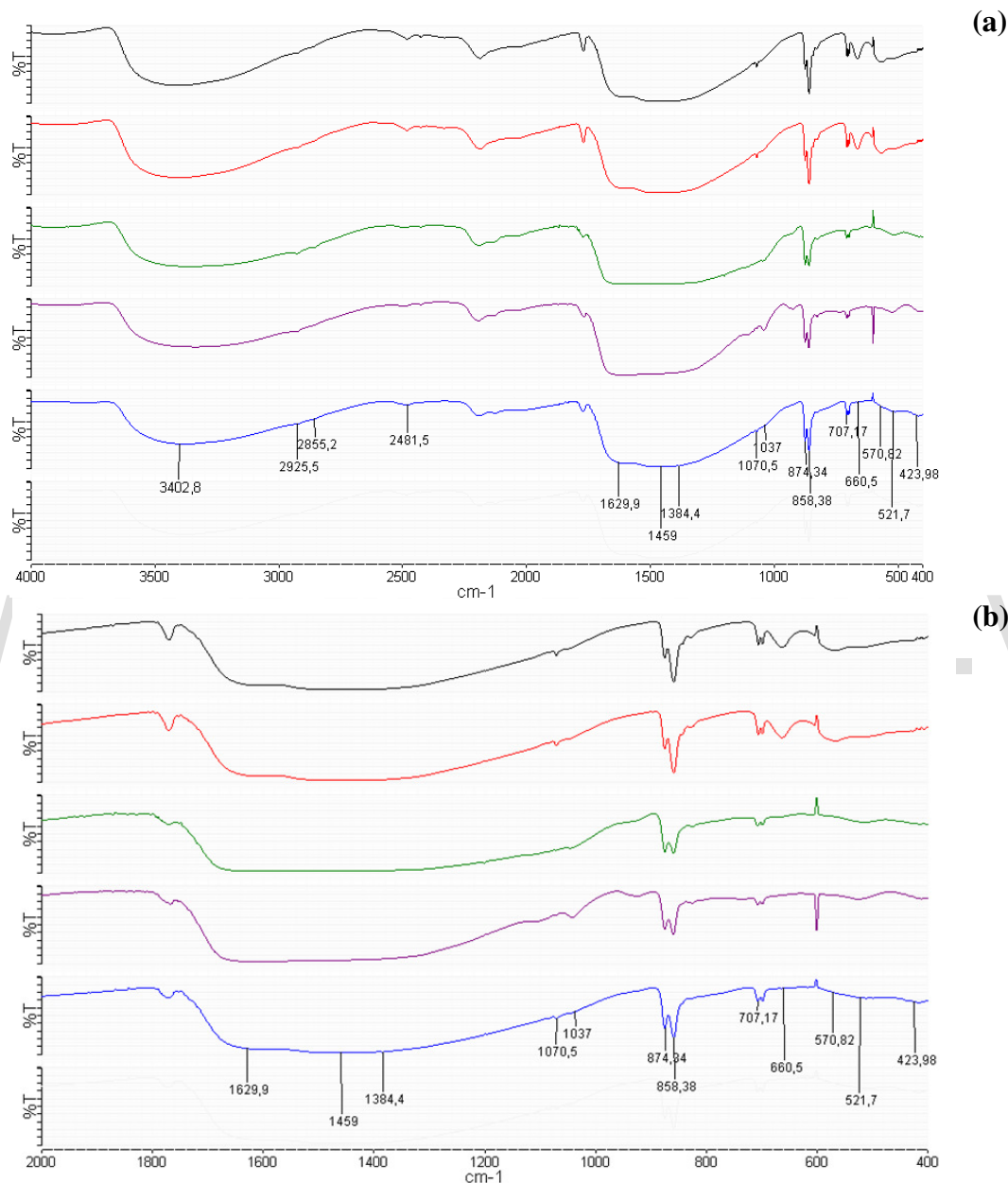


Figura 12. a) Espectros infrarrojos (en KBr) de los óxidos mixtos sintetizados. b) ampliación de los espectros IR en la región entre los 2000-400 cm⁻¹.

El pico del espectro infrarrojo en posición 1629,9 cm⁻¹ corresponde a la deformación asimétrica del ion carboxilato (COO⁻) (Hernández, Castillo, Esparza, Téllez, & Duarte,



2006). La señal en 1459 cm^{-1} está relacionada con vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos (NO_3^-) procedentes de la síntesis o carbonato (CO_3^{2-}) absorbido de la atmósfera (Gao, Wang, Yang, Tan, & Yu, 2012) (Silva, Kulesza, De Araújo, & Kienneman, 2015) (Darroudia, Bagherpour, Hosseini, & Ebrahimic, 2016) (Song, Sheptyakov, Korsunsky, Duong, & Lu, 2016).

Tabla 6. Asignación de bandas del espectro infrarrojo de los óxidos sintetizados.

ν (Ref.) cm^{-1}	ν (cm^{-1})	Enlace	Asignación
3440	3402,8	O–H	Estiramientos de tensión simétricos y asimétricos del grupo O-H
3050-2870	2925-2855	$\text{CH}_2\text{--C=O}$	Vibraciones de tensión $\text{--CH}_2\text{--C=O}$
2368	2481,5	O=C=O	Vibraciones del enlace simétrico O=C=O
1650-30	1629,9	COO–M	Deformación asimétrica del ion carboxilato
1470-40	1459	N–O/C–O	Vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos ($\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) (absorbido de la atmósfera)
1384	1384,4	N–O	Tensión simétrica N-O
1040	1070,5	C–O	Flexión en el plano de C-O
1025	1037	C–H	Flexiones fuera del plano del enlace C-H
862	874,34	Sr–O	Vibraciones de flexión del enlace Sr-O
860	858,38	Mg–O	Vibraciones de formación del Mg-O
717	707,17	Sr–O	Vibración de tensión del enlace Sr-O
678	660,5	O–Co–O	Modos de deformación Co-O
590	570,8	Co–O	Vibración de estiramiento Co-O
522	521,7	Ni–O	Vibración del enlace Ni-O
470	~430	Ni–O	Vibración del enlace Ni-O
~430	~424	Sr–O	Vibración asimétrica Sr-O

La banda en $1384,4\text{ cm}^{-1}$ corresponde con el modo de tensión simétrico de NO_2 (enlace N-O) asociado a compuestos de coordinación bidentados (Rendón & Valencia, 2006). La señal correspondiente con la banda a $1070,5\text{ cm}^{-1}$, se debe al modo de flexión en el plano del enlace C–O, asociado a acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados, y la banda en 1037 cm^{-1} se debe a flexiones fuera del plano del enlace C–H, que están presentes en todos



los precursores y que contienen información sobre el NH_4OH adicionado en el proceso de ajuste del pH (Gómez, 2010).

Por los $874,34 \text{ cm}^{-1}$ se observa la banda de vibración de flexión del enlace Sr–O en un sitio octaédrico (Sithole, Omondi, & Ndungu, 2017) (Briceño, y otros, 2020). Entre $858,38 \text{ cm}^{-1}$ se observa un pico correspondiente a las vibraciones de formación del enlace Mg–O cúbico (Pei, y otros, 2010). En $707,17 \text{ cm}^{-1}$ se observa la vibración de tensión del enlace Sr–O (Villaquirán, Medina, & Tirado, 2015). La banda ubicada a los $660,5 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a modos de deformación del enlace Co–O (Radev, y otros, 2008). El pico a longitud de onda de $570,8 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace Co–O (Radev, y otros, 2008) y en $521,7 \text{ cm}^{-1}$ a interacciones del enlace Ni–O (Rahdar, Aliahmad, & Azizi, 2015). La banda ubicada a bajo número de onda, es decir, a 430 cm^{-1} se atribuye a vibraciones asimétricas del enlace Ni–O (Gao, Wang, Yang, Tan, & Yu, 2012) (Rahdar, Aliahmad, & Azizi, 2015). Por último, la señal en 424 cm^{-1} se debe a la vibración asimétrica del enlace metal-oxígeno (Sr–O) (Sultana, y otros, 2015).

4.2.2.- Difracción de rayos X (DRX)

4.2.2.1.- Identificación de la Fase Cristalina

La figura 13 muestra los patrones de difracción de los sólidos obtenidos a partir de la síntesis por combustión en solución (SCS), en presencia de glicina y asistida con radiación microondas. Para identificar por comparación las fases presentes en los óxidos sintetizados, se utilizó el software X'PertHighScore Plus 2.1 el cual permitió manejar la base datos PDF2-2004 de la ICDD.

La fase que predomina en todos los sólidos es una Perovskita tetragonal (grupo espacial: $I4/mmm$) óxido de estroncio y níquel (Sr_2NiO_4), identificada con la ficha 01-070-0509 (Grande & Müller-Buschbaum, 1977). La formación de la fase perovskita, se ve favorecida en los sólidos preparados con glicina, debido a que se alcanzan mayores temperaturas durante el proceso de combustión, induciendo a la formación de la fase perovskita (Pérez, y otros, 2015). Se debe tomar en cuenta que un calentamiento a temperaturas elevadas puede romper la estructura Perovskita, lo cual resulta en la formación de fases metálicas llamadas



Ruddlesden-Popper que tienden a formar *Perovskitas en Capas* tipo $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (Savinskaya, Nemudry, & Lyakhov, 2007).

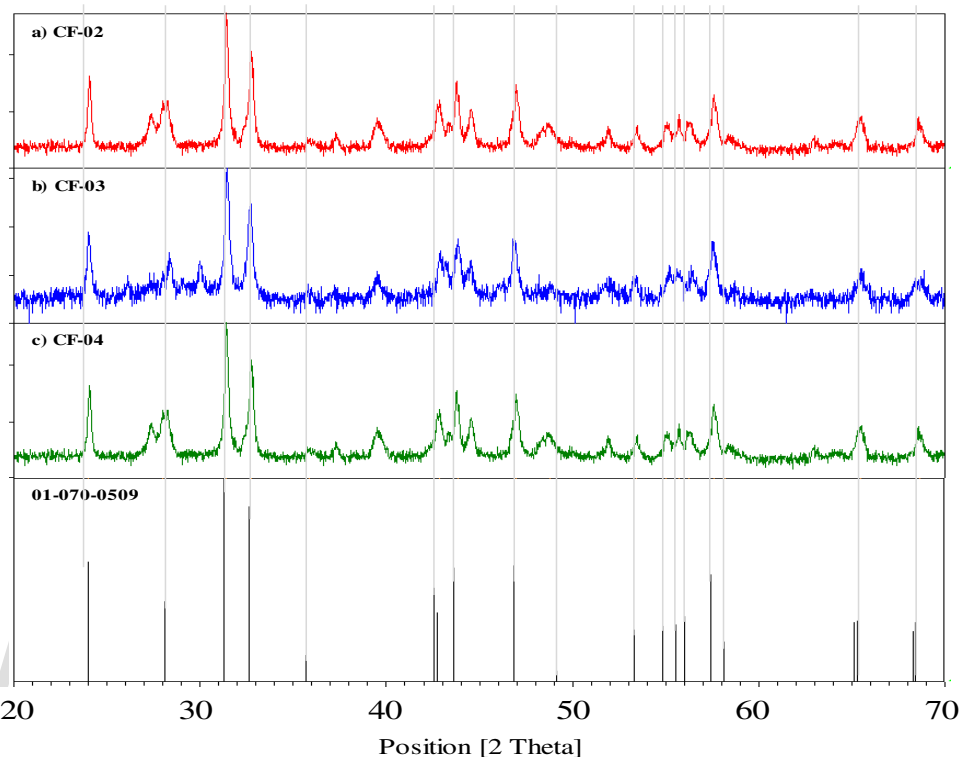


Figura 13. Patrones de Difracción de los óxidos sintetizados. (a) CF-02 ($ANi_{0.3}Co_{0.7}O_3$); (b) CF-03 ($ANi_{0.5}Co_{0.5}O_3$); (c) CF-04 ($ANi_{0.7}Co_{0.3}O_3$); (d) Ficha: 01-070-0509 (Perovskita- La_2NiO_4) de la base de datos PDF2-2004 de la ICDD.

La fase de Perovskita identificada con la ficha 01-070-0509 sugiere una estructura de *Perovskita en Capas*, $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, donde $n=1$, es decir del tipo A_2BO_4 , específicamente Sr_2NiO_4 . Este tipo de material cerámico se forma como consecuencia de defectos de vacancias durante su formación a temperaturas elevadas (Askeland & Phulé, 2004). La formación de vacancias del ion oxígeno causa cambios estructurales en ABO_3 , conduciendo a una transición que implica el reordenamiento de las vacantes de oxígeno y que 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.



4.2.2.2.- Cálculo del tamaño de dominio Cristalino

A partir de los datos obtenidos de los patrones de difracción de rayos X se determinó el tamaño de dominio cristalino en los 3 óxidos sintetizados, utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 13) (Cullity, 1956). Esta ecuación relaciona el ancho existente del pico y la intensidad de ellos con el tamaño de los dominios; el ancho del pico integrado (*FWHM*) de la señal es inversamente proporcional al tamaño del dominio del cristal (β). Para realizar este cálculo se seleccionó el pico de mayor intensidad de la fase dominante presente en los óxidos obtenidos (ver figura 14).

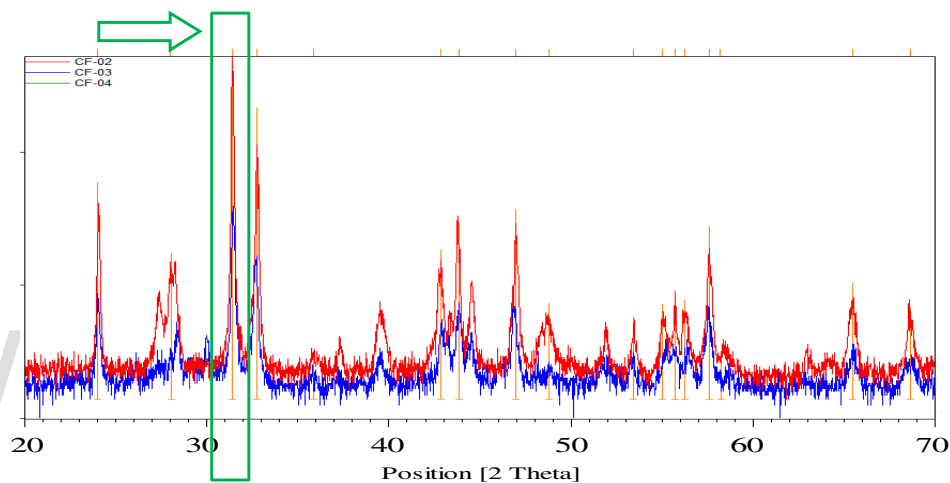


Figura 14. Pico de mayor intensidad del Patrón de difracción de los óxidos sintetizados, utilizado para el cálculo del tamaño de dominio del cristalito.

Para todos los casos se empleó la línea (103) del patrón de difracción.

$$\beta = \frac{0.89 \lambda}{FWHM(S) \times \cos 2\theta} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:

β es el tamaño de dominio del cristal.

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

$FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción en el ángulo θ .

$$FWHM(S) = \frac{SF \times \text{Área}}{\text{Altura}} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde:

SF es una constante relacionada con la forma del perfil y es ~ 0.85 .

Área es la suma de la intensidad neta de todos los puntos que forman el pico de difracción.

Altura es la altura del pico de difracción en el ángulo θ .

**Tabla 7.** Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino.

N°	Fórmula Química	Código	SF	Área	Altura	k
2	$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{0,3}Co_{0,7}O_3$	CF-02	0.85	280,4	955,55	1
			0.85	280,4	955,55	0.89
3	$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{0,5}Co_{0,5}O_3$	CF-03	0.85	41,95	331,50	1
			0.85	41,95	331,50	0.89
4	$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_3$	CF-04	0.85	97,81	982,90	1
			0.85	97,81	982,90	0.89

N°	λ (Cu)	2 θ	cos2 θ	FWHM(S)	β (nm)
2	1.54	31,411	0.99999	0,440100	3,4993
	1.54	31,411	0.99999	0,249383	5,4960
3	1.54	31,451	0.99940	0,189800	8,1187
	1.54	31,451	0.99940	0,107564	12,7499
4	1.54	31,418	1.00000	0,149300	10,3148
	1.54	31,418	1.00000	0,084585	16,2039

En la tabla 7 se muestran los tamaños de dominio de cristalito, determinados utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 13 y 14), en la cual se puede observar que los sólidos preparados tienen un tamaño de dominio de cristalito promedio por debajo del rango establecido para considerarse nanopartículas, es decir, diámetros menores a 100 nm.



4.3.- Pruebas Catalíticas

4.3.1.- Reformado seco de metano

4.3.1.1.- Balance de masas

Para la conversión del componente A, tenemos,



En un sistema de lecho fijo la velocidad de acumulación de A en el sistema depende de la diferencia de:

- F_{AO} (flujo molar de A en la entrada del reactor)
- F_{AE} (flujo molar de A en la salida del reactor)

La acumulación de los productos está relacionada a la velocidad de reacción (r'_A) y a la masa del catalizador (w) a partir de la Ec. 15 y 16,

$$[F_{AO}] - [F_{AE}] - \left[\left(\frac{\text{Velocidad Rx}}{\text{masa catalizador}} \right) \text{masa catalizador} \right] = [\text{velocidad acumulación}] \quad \text{Ec. 15}$$

$$[F_{AO}] - [F_{AE}] - [r'w] = [\text{velocidad acumulación}] \quad \text{Ec. 16}$$

En el estado estacionario la velocidad de acumulación es igual a cero (Ec. 17),

$$[F_{AO}] - [F_{AE}] - [r'w] = 0 \quad \text{Ec. 17}$$

4.3.1.2. Cálculo de la velocidad de reacción

De la Ec.17 se puede despejar la velocidad de reacción, r' (Ec. 18),

$$r' = \frac{[F_{AO}] - [F_{AE}]}{w} \quad \text{Ec. 18}$$



En términos de las concentraciones, la Ec. 18 se transforma en (Ec. 19),

$$r' = \frac{v_0 C_{AO} - v C_{AE}}{w} \quad \text{Ec. 19}$$

Donde,

v_0 = flujo volumétrico de A en la entrada del reactor

v = flujo volumétrico de A en la salida del reactor

C_{AO} = concentración de A en la entrada del reactor

C_{AE} = concentración de A en la salida del reactor

Tanto v_0 como v (flujos volumétricos de A en la entrada y la salida del reactor respectivamente), son muchos más fáciles de medir experimentalmente. Las C_{AO} y C_{AE} se pueden medir fácilmente mediante la cromatografía de gases en línea al reactor. La Ec. 19 puede reescribirse (Ec. 20),

$$r' = \frac{[F_{AO}]}{w} - \frac{[F_{AE}]}{w} \quad \text{Ec. 20}$$

Conociendo la velocidad espacial, VE (Ec. 21), se sustituye en la ecuación anterior Ec.20,

$$VE = \frac{[F_{AO}]}{w} \quad \text{Ec. 21}$$

Entonces (Ec. 22),

$$r' = VE - \frac{[F_{AE}]}{w} \quad \text{Ec. 22}$$

La fracción molar (X) convertida de A, viene dada por la siguiente expresión (Ec. 23):

$$X = 1 - \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}} \quad \text{Ec. 23}$$

moles_{AE} = moles de A en la entrada del reactor

moles_{AO} = moles de A en la salida del reactor

El cociente entre los moles de A en la entrada y la salida del reactor (de la Ec. 23), es la fracción de A sin reaccionar, por lo que F_{AO} es producto de F_{AE} por este coeficiente (Ec. 24):



$$[F_{AE}] = [F_{AO}] \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}} \quad \text{Ec. 24}$$

Al sustituir la Ec. 24 en la Ec. 22 se tiene,

$$r' = VE - \frac{[F_{AO}]}{w} \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}} = VE - VE \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}} \quad \text{Ec. 25}$$

Usando la Ec. 23 en la Ec. 25, se obtiene la velocidad de la reacción en términos de fracción molar del producto A (Ec. 27),

$$r' = VE \left(1 - \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}} \right) \quad \text{Ec. 26}$$

$$\mathbf{r' = VE \cdot X} \quad \text{Ec. 27}$$

La Ec. 27 se puede usar para calcular directamente r' con un valor de VE dado; también se podría calcular más exhaustivamente graficando la fracción convertida X en función de $1/VE$, y la pendiente sería r' . Si consideramos que:

$$\text{Conversión (\%)} = X \cdot 100 \quad \text{Ec. 28}$$

Si se convierte la velocidad espacial (VE) a moles (usando el volumen molar de un gas ideal), luego se lleva a segundos y se considera que la composición de la mezcla alimentada al reactor es 50:50 CO_2/CH_4 , sólo la mitad de los moles corresponden a metano, por lo que se requiere multiplicar por 0.5 para obtener la velocidad espacial del metano (VE_{CH_4}).

$$VE = \left[\frac{120.000 \text{ mL/g} \cdot \text{h}}{22400 \text{ mL}} \cdot (1 \text{ mol}) \right] \cdot \left[\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right] \cdot \left[\frac{1}{2} \right] = 7,44 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \cdot \text{s} \quad \text{Ec. 29}$$

Los resultados se muestran en la tabla 8,

**Tabla 8.** Transformación de VE a VE_{CH_4} .

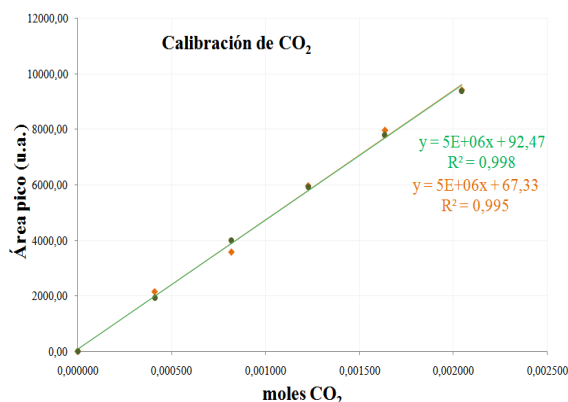
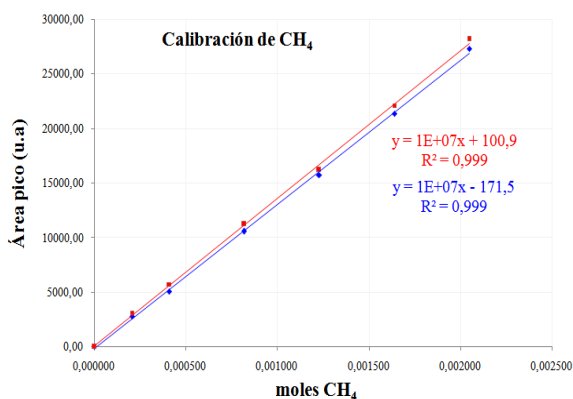
VE (mL/g.h)	VE_{CH_4} (mol/g.s)
120.000	$7,44 \times 10^{-4}$
160.000	$9,91 \times 10^{-4}$
240.000	$1,49 \times 10^{-3}$

4.3.1.3. Calibración del sistema de reacción

Antes de iniciar los análisis, se realizó un calibrado de los gases de interés en la reacción de reformado seco de metano, tanto reactantes como productos generados.

CALIBRADO ANALÍTICO

Se determinaron los coeficientes de respuesta del detector (TCD) para los compuestos involucrados en la reacción. Se llevó a cabo inyectando distintos volúmenes por triplicado de cada compuesto a presión atmosférica a través del sistema de reacción (0-100 mL) empleando un gas inerte de arrastre. Los volúmenes de los gases se transformaron a moles usando la ecuación de gases ideales. La figura 15 muestran las curvas de calibrado para los gases reactivos (CH_4 y CO_2) y los productos (H_2 y CO), todos involucrados en la reacción RSM.



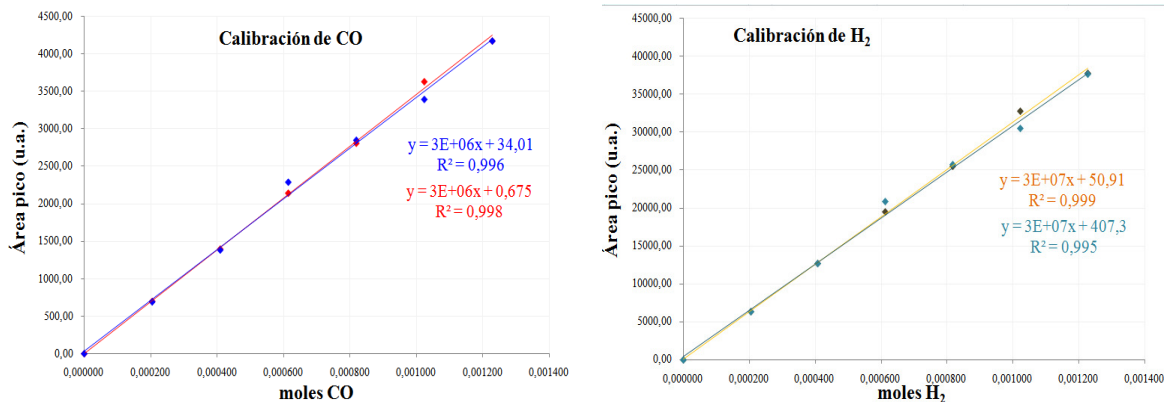


Figura 15. Curva de calibrado para metano, dióxido y monóxido de carbono e hidrógeno.

Los parámetros obtenidos de la calibración de los gases que forman parte de la reacción de reformado seco de metano (RSM), se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de la Calibración de los distintos gases de la reacción de RSM.

Compuesto	Parámetros de la Calibración (Ascendente)		
	r^2	M	b
CH ₄	0,9994	$1,00 \times 10^{+7}$	171,57
CO ₂	0,9959	$5,00 \times 10^{+6}$	67,33
CO	0,9989	$3,00 \times 10^{+6}$	0,67
H ₂	0,9990	$3,00 \times 10^{+7}$	50,92
Compuesto	Parámetros de la Calibración (Descendente)		
	r^2	m	b
CH ₄	0,9991	$1,00 \times 10^{+7}$	100,96
CO ₂	0,9984	$5,00 \times 10^{+6}$	92,48
CO	0,9964	$3,00 \times 10^{+6}$	34,01
H ₂	0,9957	$3,00 \times 10^{+7}$	407,39

m (pendiente); *b* (corte); *r* (linealidad)

Como se puede apreciar en las curvas de calibrado, el detector de conductividad térmica (TCD) posee un coeficiente de respuesta distinto para cada compuesto. En la tabla 10 se muestran las razones de los coeficientes de respuesta respecto al CO.

**Tabla 10.** Respuesta del TCD respecto al CO, para todos los gases del RSM.

Compuesto	Respuesta TCD relativa al CO
CO ₂	1,26
H ₂	8,29
CH ₄	3,76
CO	1,00

4.3.1.4. Calibración de los parámetros de reacción

Para determinar parámetros importantes como los rangos de temperatura y velocidad espacial para un régimen cinético en la reacción, es decir donde la conversión está limitada por la velocidad de la transformación química y no por la termodinámica, se aplicaron varios experimentos preliminares.

Las mejores condiciones encontradas para estudiar la cinética en los catalizadores propuestos en el sistema de reacción utilizado, son las que se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Condiciones reales del análisis, obtenidas por trabajo experimental.

Masa del catalizador (g)	Flujo total (mL/min)	Temperatura (°C)	Rango VE (mL/g.h)
≥ 0,030	≥ 50	700	120.000-240.000

4.3.1.5. Procedimiento Experimental

Condiciones de Pretratamiento.

Se colocaron 0,030 mg de catalizador dentro de un reactor de cuarzo en forma de U y se procedió a realizar el pretratamiento del sólido pasando hidrógeno a razón de 30 mL/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C, donde permaneció durante 15 minutos.

Condiciones del sistema de Reacción.

Posteriormente se dejó pasar la mezcla de reacción compuesta por CH₄ y CO₂ con un flujo total de 40 mL/min a través del lecho catalítico (20 CH₄ / 20 CO₂). El catalizador fue sometido a una rampa de calentamiento desde una temperatura fija de reacción (700 °C), donde



permaneció unas tres (3) horas. El esquema mostrado en la figura 16 muestra el ciclo de análisis estudiado.

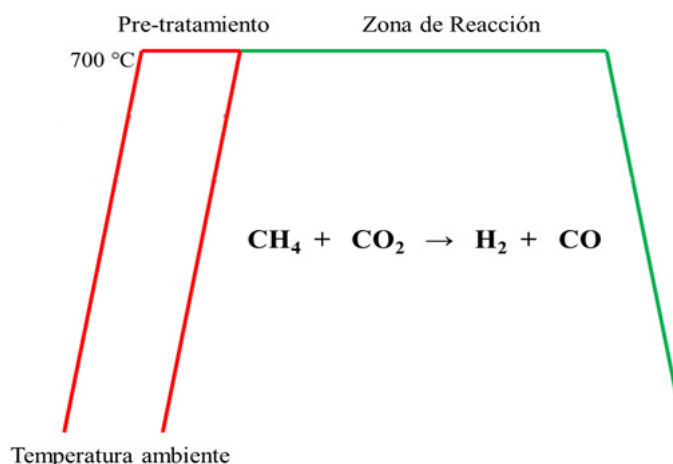
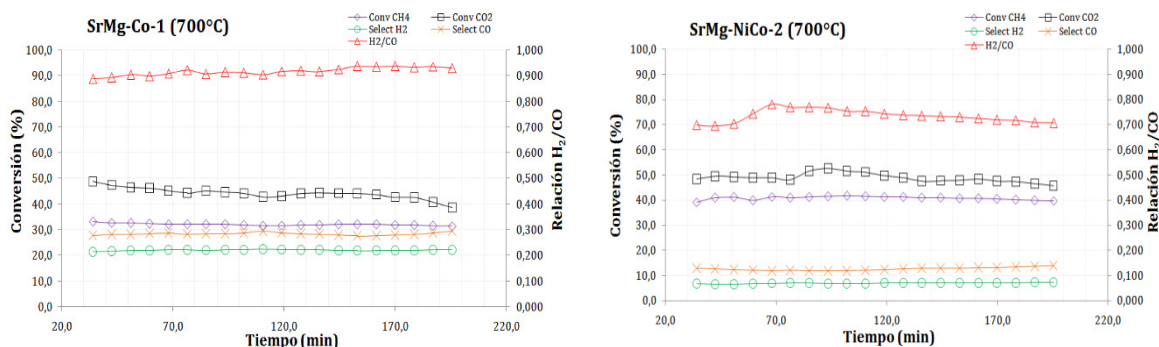


Figura 16. Ciclo térmico de análisis en la reacción de reformado seco de metano.

4.3.1.6. Test Catalítico para RSM

Para estos análisis se utilizó el cromatógrafo de gases HEWLETT PACKARD HP 6890 Series GC System PLUS+ dotado de un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empaquetada PORAPAK Q, apropiadamente calibrado para este análisis. El experimento se realizó a 700 °C para todas las muestras.

Las conversiones de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) y de gas de síntesis, además de la relación molar H₂/CO, para los sólidos de Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO₃ a la temperatura de reacción de 700 °C, se muestran en la figura 17 (tablas en anexo 1).



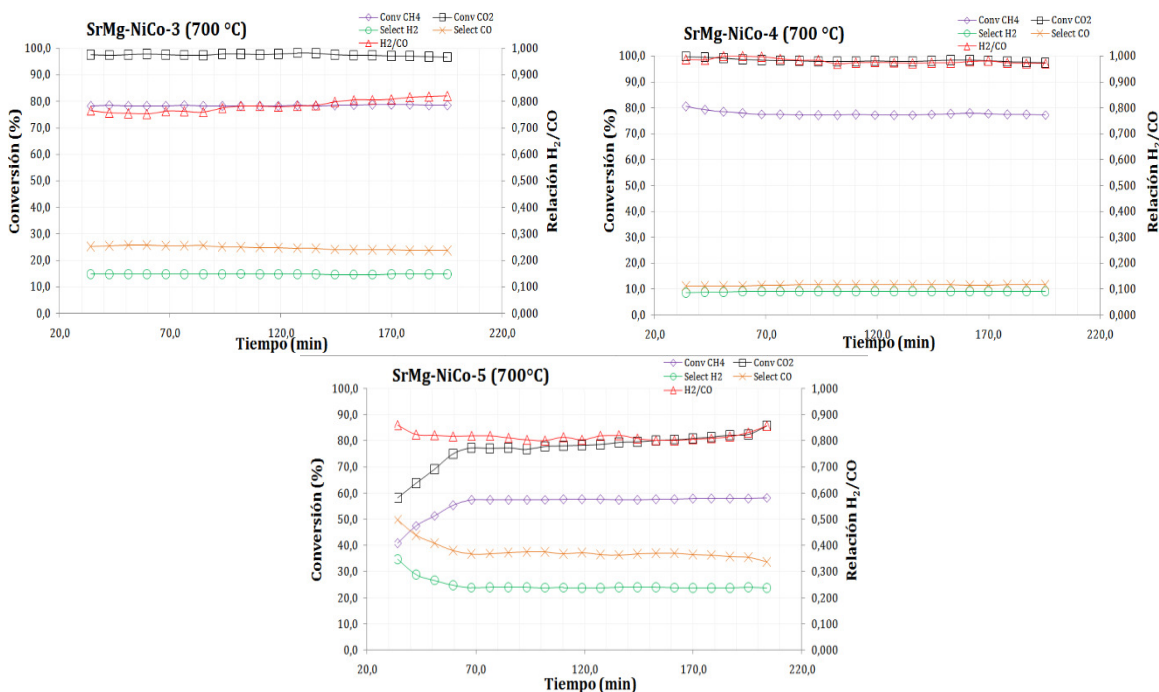


Figura 17. Conversiones de CH₄, CO₂, Selectividad a Syngas y relación H₂/CO para los óxidos tipo Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_xCo_{1-x}O₃ a 700 °C.

Las pruebas catalíticas muestran que la sustitución parcial del cobalto por el níquel favorece la actividad y selectividad de la reacción de reformado seco de metano a gas de síntesis. Todos los catalizadores muestran una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción, indicando que son resistentes a la sinterización y sufren poca desactivación por deposición de carbono. La estabilidad se relaciona con tamaño pequeño de partículas de Ni promedio obtenidos, así como a sitios metálicos con fuertes interacciones con la estructura incluso en altas temperaturas (Sierra, y otros, 2009) (García, y otros, 2010).

En el caso de la conversión de dióxido de carbono, se ve favorecida respecto del metano en todos los sólidos, debido a la presencia de reacciones colaterales como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, donde el CO₂ reacciona con el H₂ formado, para producir monóxido de carbono (CO) y vapor de agua (Ec. 30).



Por otro lado, la relación molar H₂/CO muestra valores por debajo de 1, debido en principio, a la reacción inversa de desplazamiento de agua (Ec. 30), que provoca un aumento en



la cantidad de CO y por consiguiente una disminución de la relación H_2/CO final del gas de síntesis, correspondiente a la estequiometría de la reacción de reformado seco de metano (Lugo, y otros, 2010).

La selectividad hacia los productos de la reacción (H_2 y CO) es baja, por debajo del 30% para todos los catalizadores, debido probablemente a las condiciones extremas del análisis y a reacciones colaterales que compiten por los sitios metálicos del catalizador.

El mejor catalizador con mayor conversión de metano (~78.45 %) para el reformado seco de metano a 700 °C fue el óxido 3 ($Ni_{0,5}Co_{0,5}$), donde el efecto sinérgico entre los metales Ni y Co probablemente mejora las propiedades del sitio activo.

www.bdigital.ula.ve



4.3.1.7. Test Catalítico PROMEDIO

Para comparar los datos cromatográficos obtenidos entre los distintos sólidos, utilizados como catalizadores en la reacción de reformado seco de metano, se obtuvo un promedio de cada medida y se graficaron los resultados.

4.3.1.7.1. Conversión de Metano PROMEDIO

Las conversiones promedio de metano para los sólidos sintetizados se muestran en la figura 18 (ver anexo 2). En estas gráficas se observa que, la conversión de metano aumenta al incrementarse la fracción de níquel presente en los catalizadores, hasta una cierta proporción; es muy probable que el níquel, al tener fuerte interacción con la estructura de la perovskita, favorezca la actividad catalítica hacia el craqueo del hidrocarburo (metano) y sea resistente a la deposición de carbón.

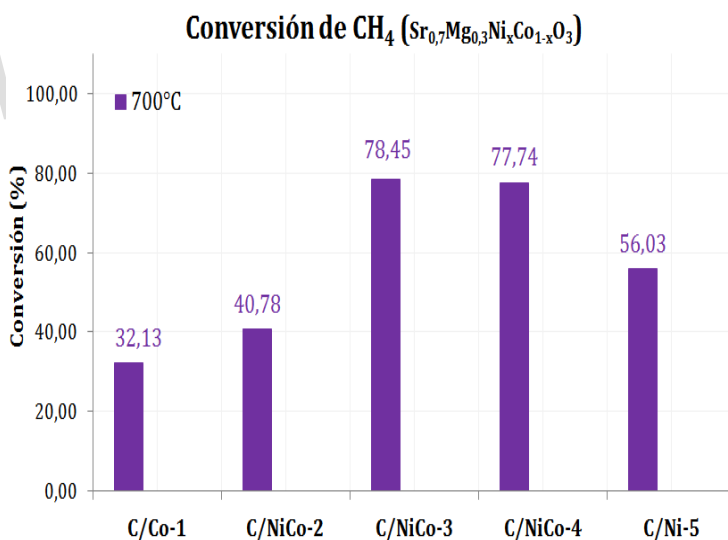


Figura 18. Conversiones promedio de metano para la serie de catalizadores sintetizados ($\text{Sr}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$) a 700 °C.

4.3.1.7.2. Conversión de Dióxido de Carbono PROMEDIO

Las conversiones promedio de CO_2 para los sólidos sinterizados se muestran en la figura 19 (ver anexo 2). La conversión de dióxido de carbono es favorecida respecto del metano en



todos los catalizadores preparados, posiblemente debido a la presencia de reacciones colaterales como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua.

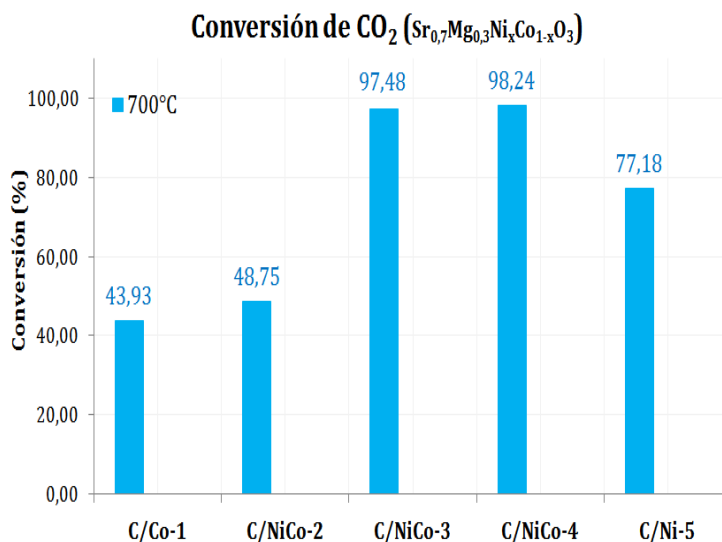


Figura 19. Conversiones promedio de CO₂ para la serie de catalizadores sintetizados (Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_xCo_{1-x}O₃) a 700 °C.

4.3.1.7.3. Relación de productos PROMEDIO (H₂/CO)

Las relaciones H₂/CO promedio para los sólidos se muestran en la figura 20 (ver anexo 2). Todas las relaciones molares (H₂/CO) muestran valores por debajo de la unidad, indicando que ocurre simultáneamente con la RSM, la reacción inversa de desplazamiento de agua (Ec. 17), que provoca un aumento en la cantidad de CO y por consiguiente una disminución de la relación H₂/CO final del gas de síntesis. El sólido 2 presenta el valor de H₂/CO más bajo de todos los catalizadores, indicando menor presencia de la reacción secundaria de desplazamiento de vapor de agua.

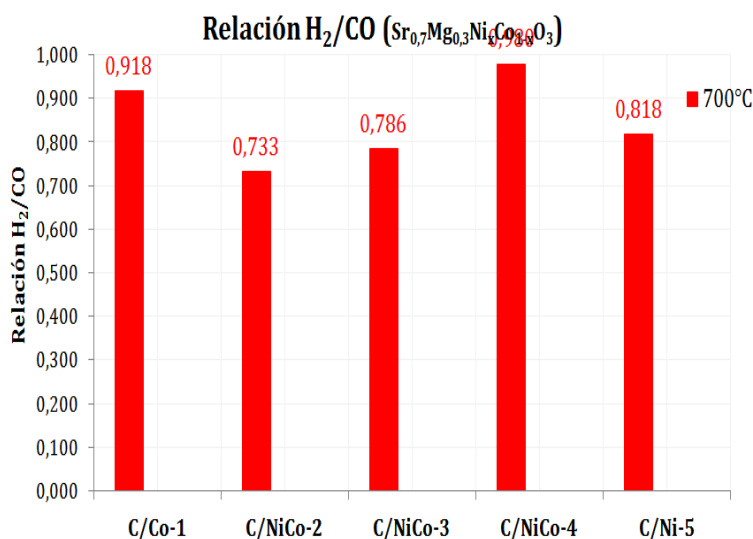


Figura 20. Relaciones H₂/CO promedio para la serie de catalizadores sintetizados (Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_xCo_{1-x}O₃) a 700 °C.

4.3.1.7.4. Selectividad PROMEDIO a Gas de Síntesis (H₂/CO)

Las selectividades promedio a Gas de Síntesis (H₂/CO) para los catalizadores se muestran en la figura 21 (ver anexo 2).

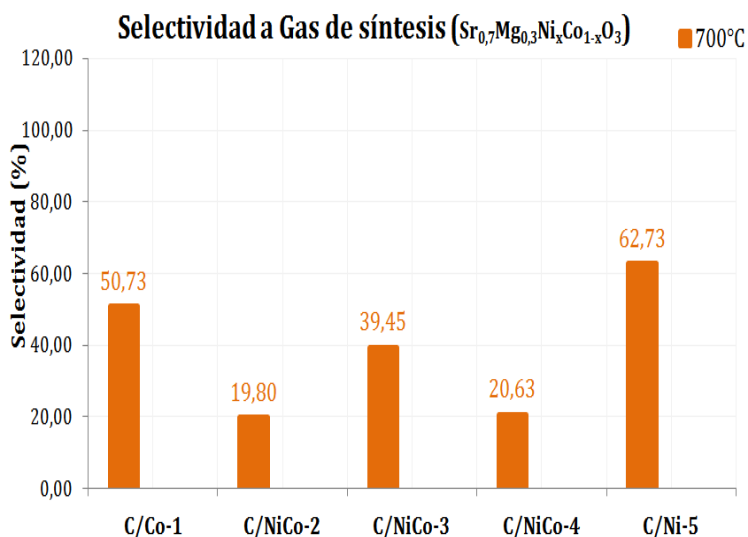


Figura 21. Selectividades promedio a Gas de Síntesis para la serie de catalizadores sintetizados (Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_xCo_{1-x}O₃) a 700 °C.



La selectividad a gas de síntesis es baja para los sólidos 2 y 4, cercana al 20 %, y con valores intermedios ~ 50 % para los sólidos 1 y 3, probablemente debido a las condiciones extremas del análisis y a reacciones colaterales que compiten por los sitios metálicos (fase activa superficial) del catalizador.

www.bdigital.ula.ve



CONCLUSIONES

- Se sintetizaron óxidos mixtos tipo perovskitas a través del método de combustión en solución (SCS), esta síntesis permite obtener nanomateriales de manera rápida, eficiente y económica.
- El análisis mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR) mostró la presencia de diversas bandas características de las interacciones metal-oxígeno, a longitudes de onda entre 800 y 400 cm^{-1} , estas a su vez demuestran la presencia de los metales en los sólidos sintetizados.
- Los patrones de difracción de los sólidos sintetizados permitieron identificar la fase mayoritaria correspondiente a un óxido tipo perovskita por comparación con la base de datos de ICDD cuyo patrón de referencia identificada con la ficha 01-070-0509 y corresponde a una perovskita tetragonal (grupo espacial: $I4/mmm$) óxido de estroncio y níquel (Sr_2NiO_4).
- Se determinó a partir de la difracción de Rayos X el tamaño del dominio cristalino, encontrándose que los sólidos sintetizados presentan valores por debajo de los 100 nm , con lo que se puede afirmar la presencia de nanopartículas en la estructura de los sólidos.
- En la reacción de reformado seco de metano, la sustitución parcial del cobalto por níquel, favorece la actividad y selectividad de la reacción a gas de síntesis. La mayoría de los catalizadores demostraron tener buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción, indicando que sufren poca desactivación por deposición de carbono.
- La mejor conversión promedio de metano para los sólidos sintetizados fue:

NiCo-3 (78,45%) > NiCo-4 (77,74%) > Ni-5 (56,03%)

Las perovskitas bimetálicas presentan un efecto sinérgico entre los metales Ni y Co que mejora las propiedades del sitio activo y de esta forma mejora la conversión del hidrocarburo.



- La conversión de dióxido de carbono se ve favorecida en comparación a la de metano, debido a la presencia de reacciones colaterales como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua.
- Las relaciones molares (H_2/CO) arrojan valores menores que la unidad. Esto indica que ocurre de forma simultánea con el RSM la reacción inversa de desplazamiento de agua provocando un aumento en la cantidad de CO y en consecuencia una disminución en la relación H_2/CO final.

www.bdigital.ula.ve



RECOMENDACIONES

- Modificar la composición de los catalizadores, variando el elemento A (Alcalinotérreos y/o alcalinos, lantánidos) y así poder determinar con mayor precisión su efecto en la estabilidad térmica, y por consiguiente del test catalítico.
- Probar el comportamiento de los catalizadores a temperaturas menores a 700°C para analizar su estabilidad y conversión. El estudio con varias temperaturas permite calcular la energía de activación del catalizador.

www.bdigital.ula.ve



ANEXOS
www.bdigital.ula.ve


Anexo N° 1.- Tablas de datos de Conversiones de óxidos $\text{Sr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ a 700°C .
Tabla 12.Datos de conversión del Sólido 1(SrMg-Co-1).

Tiempo (min)	Conversión CH_4 (%)	Conversión CO_2 (%)	H_2/CO	Selectividad H_2 (%)	Selectividad CO (%)
8,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
17,0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
25,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
34,0	33,2	48,9	0,889	21,6	27,9
42,5	32,9	47,5	0,894	21,8	28,3
51,0	32,8	46,5	0,905	22,0	28,3
59,5	32,6	46,2	0,899	22,1	28,7
68,0	32,3	45,3	0,910	22,4	28,8
76,5	32,2	44,4	0,923	22,2	28,4
85,0	32,3	45,2	0,907	22,2	28,6
93,5	32,1	44,7	0,914	22,2	28,6
102,0	31,9	44,3	0,912	22,4	28,8
110,5	31,8	42,8	0,905	22,4	29,5
119,0	31,8	43,2	0,919	22,4	29,0
127,5	31,9	44,1	0,921	22,3	28,5
136,0	32,0	44,5	0,916	22,2	28,4
144,5	32,1	44,4	0,927	22,0	28,0
153,0	32,3	44,1	0,937	21,9	27,7
161,5	32,1	43,8	0,935	21,9	27,8
170,0	32,0	42,8	0,938	22,0	28,0
178,5	31,9	42,6	0,934	22,0	28,2
187,0	31,6	40,8	0,937	22,3	28,8
195,5	31,6	38,7	0,931	22,3	29,6
204,0	31,4	37,8	0,926	22,5	30,2

Tabla 13.Datos de conversión del Sólido 2 (SrMg-NiCo-2).

Tiempo (min)	Conversión CH_4 (%)	Conversión CO_2 (%)	H_2/CO	Selectividad H_2 (%)	Selectividad CO (%)
8,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
17,0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
25,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
34,0	39,3	48,3	0,699	6,9	13,0
42,5	41,0	49,5	0,696	6,7	12,7
51,0	41,2	49,3	0,705	6,7	12,5
59,5	40,0	48,9	0,744	6,9	12,3
68,0	41,4	48,9	0,782	7,0	11,9
76,5	41,1	48,1	0,770	7,0	12,2
85,0	41,4	51,5	0,771	7,0	11,9
93,5	41,6	52,7	0,768	6,9	11,8
102,0	41,9	51,6	0,754	6,9	11,9
110,5	41,6	51,2	0,753	6,9	12,1
119,0	41,3	49,7	0,744	7,0	12,5
127,5	41,2	48,9	0,738	7,1	12,7
136,0	41,0	47,6	0,737	7,1	12,9
144,5	40,9	47,8	0,732	7,1	13,0
153,0	40,7	47,8	0,731	7,1	13,0
161,5	40,7	48,5	0,725	7,2	13,1
170,0	40,4	47,5	0,719	7,2	13,3
178,5	40,3	47,4	0,717	7,2	13,4
187,0	39,9	46,6	0,710	7,3	13,7
195,5	39,8	45,8	0,706	7,3	13,9
204,0	39,6	45,9	0,699	7,4	14,1

**Tabla 14.**Datos de conversión del Sólido 3 (SrMg-NiCo-3).

Tiempo (min)	Conversión CH ₄ (%)	Conversión CO ₂ (%)	H ₂ /CO	Selectividad H ₂ (%)	Selectividad CO (%)
8,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
17,0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
25,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
34,0	78,3	97,5	0,766	14,7	25,2
42,5	78,4	97,5	0,757	14,7	25,5
51,0	78,3	97,6	0,755	14,8	25,7
59,5	78,3	97,8	0,753	14,8	25,8
68,0	78,3	97,6	0,763	14,8	25,4
76,5	78,4	97,5	0,762	14,8	25,5
85,0	78,3	97,4	0,760	14,8	25,6
93,5	78,2	97,8	0,775	14,8	25,1
102,0	78,1	98,0	0,782	14,9	24,9
110,5	78,2	97,7	0,783	14,9	24,8
119,0	78,3	97,8	0,780	14,7	24,8
127,5	78,5	98,2	0,783	14,7	24,6
136,0	78,4	98,1	0,784	14,7	24,6
144,5	78,6	97,6	0,799	14,7	24,1
153,0	78,6	97,4	0,807	14,7	23,9
161,5	78,8	97,3	0,807	14,7	23,9
170,0	78,8	97,2	0,809	14,7	23,9
178,5	78,8	97,1	0,815	14,7	23,8
187,0	78,5	96,9	0,818	14,8	23,8
195,5	78,6	96,7	0,820	14,8	23,7
204,0	78,6	96,3	0,823	14,7	23,6

Tabla 15.Datos de conversión del Sólido 4 (SrMg-NiCo-4).

Tiempo (min)	Conversión CH ₄ (%)	Conversión CO ₂ (%)	H ₂ /CO	Selectividad H ₂ (%)	Selectividad CO (%)
8,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
17,0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
25,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
34,0	80,6	99,8	0,986	8,7	11,1
42,5	79,2	99,5	0,985	8,8	11,2
51,0	78,4	99,1	0,999	8,9	11,2
59,5	77,9	98,8	1,000	9,0	11,3
68,0	77,5	98,4	0,996	9,1	11,4
76,5	77,5	98,3	0,990	9,1	11,5
85,0	77,3	98,1	0,984	9,1	11,6
93,5	77,3	97,9	0,983	9,1	11,6
102,0	77,2	97,8	0,970	9,1	11,8
110,5	77,4	98,0	0,974	9,1	11,7
119,0	77,3	98,2	0,976	9,1	11,7
127,5	77,2	97,9	0,975	9,1	11,7
136,0	77,3	97,9	0,970	9,1	11,8
144,5	77,6	98,2	0,973	9,1	11,7
153,0	77,6	98,3	0,974	9,1	11,7
161,5	78,0	98,4	0,979	9,0	11,5
170,0	77,8	98,2	0,981	9,1	11,6
178,5	77,4	97,8	0,973	9,1	11,7
187,0	77,4	97,7	0,971	9,1	11,8
195,5	77,3	97,5	0,971	9,1	11,8
204,0	77,2	97,4	0,971	9,1	11,8

**Tabla 16.**Datos de conversión del Sólido 5 (SrMg-Ni-5).

Tiempo (min)	Conversión CH ₄ (%)	Conversión CO ₂ (%)	H ₂ /CO	Selectividad H ₂ (%)	Selectividad CO (%)
8,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
17,0	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
25,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
34,0	40,8	58,3	0,860	34,8	49,8
42,5	47,6	63,8	0,826	28,8	44,0
51,0	51,5	69,2	0,823	26,7	40,9
59,5	55,5	75,1	0,818	24,8	38,1
68,0	57,5	77,3	0,819	23,9	36,8
76,5	57,4	77,1	0,819	24,0	36,9
85,0	57,4	77,3	0,811	24,1	37,4
93,5	57,5	76,9	0,805	24,0	37,6
102,0	57,6	78,0	0,801	23,9	37,5
110,5	57,6	78,2	0,815	24,0	36,9
119,0	57,7	78,4	0,804	23,9	37,3
127,5	57,8	78,6	0,820	23,9	36,5
136,0	57,6	79,5	0,822	24,0	36,4
144,5	57,5	79,7	0,810	24,0	36,8
153,0	57,7	80,3	0,803	24,0	37,1
161,5	57,8	80,5	0,802	23,9	37,1
170,0	57,9	80,9	0,807	23,8	36,6
178,5	57,9	81,5	0,811	23,9	36,4
187,0	58,0	82,2	0,818	23,8	35,9
195,5	58,0	82,4	0,832	24,0	35,6
204,0	58,4	85,7	0,859	23,8	33,7

www.bdigital.ula.ve



Anexo N° 2.- Tablas de conversiones PROMEDIOS (RSM) de las Perovskitas sintetizadas

Tabla 17. Conversiones PROMEDIOS de los sólidos sintetizados.

Catalizador	Valores PROMEDIOS a 700 °C					
	Conversión CH ₄ (%)	Conversión CO ₂ (%)	H ₂ /CO	Selectividad H ₂ (%)	Selectividad CO (%)	Selectividad (H ₂ /CO)
SrMg-Co-1	32,13	43,93	0,918	22,16	28,57	50,73
SrMg-NiCo-2	40,78	48,75	0,733	7,04	12,75	19,80
SrMg-NiCo-3	78,45	97,48	0,786	14,76	24,69	39,45
SrMg-NiCo-4	77,74	98,24	0,980	9,06	11,57	20,63
SrMg-Ni-5	56,03	77,18	0,818	24,86	37,87	62,73

www.bdigital.ula.ve



Referencias Bibliográficas

- Aboites, J., Domínguez, J., & Beltrán, T. (2004). La Triada innovadora: Investigación y desarrollo en el Instituto Mexicano del Petróleo. D.F., México: Innovar.
- Al Tawil, C., El Kurdi, R., & Patra, D. (2022). Cesium Lead Bromide Perovskites: Synthesis, stability and photoluminescence quantum yield enhancement by hexadecyltrimethylammonium bromide doping. *ACS Publications*, 20872-20879.
- Alstrup, I., Rostrup-Nielsen, J., & Roen, S. (1981). High temperature hydrogen sulfide chemisorption on nickel catalysts. *Applied Catalysis*, 1, 303-314.
- Álvarez, J. (2003). *Catalisis para la protección ambiental*. Madrid, España: Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química, 25-30.
- Anastas, P., & Kirchhoff, M. (2002). Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35(9), 686-694.
- Askeland, D., & Phulé, P. (2004). *Ciencia e ingeniería de los Materiales*. DF México: 3ra edición, International Thomson Editores. Obtenido de <https://chirinosilvaroger.files.wordpress.com/2012/05/ciencia-e-ingenieria-de-los-materiales-askeland-3-edicion.pdf>
- Atkins, P., & Jones, L. (2006). *Principios de Química, Los caminos del descubrimiento*. Madrid, España: 3era edición, Médica Panamericana, 22-168.
- Ballesteros, H., & Aristizabal, G. (2007). *Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático*. Bogotá, Colombia, Colombia: Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales-IDEAM. Subdirección de Meteorología, 96.
- Bencic, S. (2001). *Ammonia Synthesis Promoted by Iron Catalysts*. Michigan, USA, USA: Literature Report, Department of Chemistry, Michigan State University, 1-14. Obtenido de <https://es.scribd.com/document/47241471/Ammonia-Synthesis-Promoted-by-Iron-Catalysts#>
- Bodrov, I., & L, A. (1967). Reaction kinetics of methane and carbon dioxide on a nickel surface. *Kinetics and Catalysis*, 8, 326.
- Bradford, ., M., & Vannice, M. (August de 1996). Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. *Applied Catalysis A: General*, 142(1), 73-96. doi:10.1016/0926-860X(96)00065-8
- Briceño, J., Lugo, C., García, E., Rondón, J., Pérez, P., Rodríguez, P., . . . 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), 205-216. Obtenido de <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/16056>



- Caballero, M., Lozano, S., & Ortega, B. (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. *Revista digital Universitaria*, 8(10), Vol 8(10), 1-12.
- Callister, W., & Rethwisch, D. (2018). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 9na ed. Reverté: Barcelona, España. Obtenido de <https://www.reverte.com/media/reverte/files/book-attachment-2717.pdf>
- Cane, B., & Sellwood, J. (1975). *Química Elemental Básica 1. Capítulo 1: Haciendo cambiar una sustancia. Unidad 3: Cómo se puede emplear la electricidad para transformar las sustancias?* (Vol. 1). España: editorial Reverté S.A.
- Carbone, S., Saarikoski, S., Frey, A., Reyes, F., Reyes, P., Castillo, M., . . . Hillamo, R. (2013). Chemical Characterization of Submicron Aerosol Particles in Santiago de Chile. *Aerosol and Air Quality Research*, 13, Vol. 13, 462-473. Obtenido de <https://aaqr.org/articles/aaqr-12-10-0a-0261.pdf>
- Castroviejo, M. (10 de marzo de 2023). *Difracción de Rayos X de Polvo (DRX-P)*. Obtenido de <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/rayos-x/difraccion-de-rayos-x-de-polvo-drx-p#:~:text=La%20Difracci%C3%B3n%20de%20Rayos%20DX,cer%C3%A1micas%2C%20semiconductores%20e%20incluso%20fluidos>
- Catalina, S. (2008). *Análisis de las Propiedades Estructurales y Magnetoeléctricas de la Manganita Sr₂TiMnO₆*, . Bogotá, Colombia: Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia.
- Catálisis. (2014). www.unl.edu.ar. Recuperado el 14 de Noviembre de 2022, Hora: 1:27 p.m., de Catálisis, la gran aliada de la ecología: https://www.unl.edu.ar/noticias/leer/16252/Catalisis_la_gran_aliada_de_la_ecologia.htm
- Catálisis. (2020). www.quimica.es/. Recuperado el 15 de Noviembre de 2022, Hora: 1:54 p.m., de <https://www.quimica.es/enciclopedia/Cat%C3%A1lisis.html>
- Chang, R., & College, W. (2011). *Fundamentos de química, Capítulo 17: La Química de la Atmósfera*. DF México: 7ma edición, McGraw-Hill. Obtenido de <https://sacaba.gob.bo/images/wsacaba/pdf/libros/quimica/Chang-QuimicaGeneral7thedicion.pdf>
- Chawl, S., George, M., Patel, F., & Patel, S. (2013). Production of Synthesis Gas by Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel based and Perovskite Catalysts. *Procedia Engineering*, 51(1), 461-466. doi:10.1016/j.proeng.2013.01.065
- Civera, A., Pavese, M., Saracco, G., & Specchia, V. (August de 2003). Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today*, 83(1-4), 199-211. doi:10.1016/S0920-5861(03)00220-7
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing., Cap. 14, 378-398.



- Darroudia, M., Bagherpour, M., Hosseini, H., & Ebrahimi, M. (2016). Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles. *Ceramics International*, 42(3), 3816-3819. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215021215>
- De Lima, S., & Mansur, J. (2006). Ni-Fe catalysts based on perovskite-type oxides for dry reforming of methane to Syngas. *Catalysis Letters*, 108(1-2), 63-70. doi:10.1007/s10562-006-0026-x
- Derecho a Saber, C. (junio de 2016). *NJ Health, Hoja Informativa sobre sustancias peligrosas. Dióxido de Carbono*. Obtenido de Consultado: 10 octubre 2022. Hora: 9:00pm: <https://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0343sp.pdf>
- DESCONOCIDO. (DESCONOCIDO). *DESCONOCIDO*. DESCONOCIDA. Obtenido de <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21693/Capitulo2.pdf>
- Dhal, G., Dey, S., Mohan, D., & Prasad, R. (2017). Solution Combustion Synthesis of Perovskite-type Catalysts for Diesel Engine Exhaust gas Purification. *Materials Today: Proceedings*, 4(9), 10489-10493. doi:10.1016/j.matpr.2017.06.406
- Díez, E. (2017). *Producción de bio-hidrógeno mediante gasificación catalítica de biomasa con captura integrada de CO₂*. Oviedo, España: Tesis doctoral en Ingeniería Energética, Departamento de Energía de la Universidad de Oviedo, España, 1-274. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10261/156819>
- Epstein, P., & Dinka, P. (2007). Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2), 1789-1795. doi:10.1016/j.proci.2006.07.052
- Fernández, H. (2010). *Cromatografía en columna 8. Métodos Cromatográficos*. La Habana, Cuba: Universidad de La Habana.
- Fernández, J., Gutierrez, F., Del Río, P., San Miguel, G., Bahillo, A., Sánchez, J., . . . Aracil, J. (2015). *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*. Madrid, España: Ediciones Mundi-Prensa.
- Flores, A., Rodríguez, A., & Vera, A. (2017). Análisis de cromitas de lantano de estructura perovskita con aplicación en ánodos para celdas SOFC. *Revista mexicana de física*, 63(5), 486-496. Obtenido de https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2017000500486
- Flores, B. (2014). *Síntesis y caracterización de BiFeO₃ dopado con Pr, Tb y Er mediante depósito químico*. Tamaulipas, México: Tesis de Maestría en Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional.
- Gangurde, L., Sturm, G., Valero-Romero, M., Mallada, R., Santamaria, J., Stankiewicz, A., & Stefanidis, G. (May de 2018). Synthesis, characterization, and application of ruthenium-doped SrTiO₃ perovskite catalysts for microwave-assisted methane dry reforming. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 127, 178-190. doi:10.1016/j.cep.2018.03.024



- Gao, F., Hong, R., Liu, J., Yao, Y., & Tian, C. (2008). Effect of different templates on microstructure of textured $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics with RTGG method. *The Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2063-2070. doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2008.02.006
- Gao, H., Wang, G., Yang, M., Tan, L., & Yu, J. (2012). Novel tunable hierarchical Ni-Co hydroxide and oxide assembled from two-wheeled units. *Nanotechnology*, 23(1), 1-9. Obtenido de <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/23/1/015607>
- Gao, H., Wang, G., Yang, M., Tan, L., & Yu, J. (2012). Novel tunable hierarchical Ni-Co hydroxide and oxide assembled from two-wheeled units. *Nanotechnology*, 23(1), 1-9.
- García, E., Rondón, J., Belandria, L., Meléndez, H., Lugo, C., & Imbert, F. (2010). Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobre nanopartículas de MgO . *Revista Ciencia e Ingeniería*, 31(2), 77-82.
- García-Díez, E. (2017). *Reformado de combustibles líquidos con captura de CO_2 mediante transportadores sólidos de oxígeno*. Zaragoza, España, España: Tesis Dostoral, CSIC - Instituto de Carboquímica (ICB). Obtenido de <https://digital.csic.es/handle/10261/156413>
- Guardiño, R. (2004). *¿Qué es el efecto invernadero? Cambio climático: una visión desde México*. México: México, 29-90.
- Gómez, J. (2010). *Síntesis y caracterización del sistema LaSrCrFeO_3 soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna*. Bogotá, Colombia: Tesis Doctoral en Ciencias Químicas, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Obtenido de <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/11247/197988.2010.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- González, A., Tamayo, E., Porter, A., & Corberan, V. (January de 1997). Synthesis of high surface area perovskite catalysts by non-conventional routes. *Catalysis Today*, 33(1-3), 361-369. doi:10.1016/S0920-5861(96)00101-0
- Grande, B., & Müller-Buschbaum, H. (1977). Zur Kenntnis von $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ mit einem Beitrag über La_2NiO_4 . *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 433(1), 152-156. doi:10.1002/zaac.19774330116
- Guo, J., Gao, J., Chen, B., Hou, Z., Fei, J., & Lou, H. (2009). Catalytic conversion of CH_4 and CO_2 to synthesis gas on Ni/ SiO_2 catalysts containing Gd_2O_3 promoter. *International Journal Hydrogen Energy*, 34, 8905-8911.
- Guo, J., Hou, Z., Gao, J., & Zheng, X. (2007). DRIFTS study on adsorption and activation of CH_4 and CO_2 on Ni/ SiO_2 catalyst with various Ni particle sizes. *Chinese Journal of Catalysis*, 28, 22-26.
- Gutiérrez, M., & Drognet, M. (2002). La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor. *Boletín INTEXTER (U.P.C.)* 2002(122), 35-41. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/39426710_La_cromatografia_de_gases_y_la_espectrometria_de_masas_identificacion_de_compuestos_causantes_de_mal_olor



- Haghighi, M., Sun, Z., Wu, J., Bromly, J., Wee, H., Ng, E., . . . Zhang, D. (2007). On the reaction mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char., *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2), 1983-1990.
- Harish, S., Sabarinathan, M., Archana, J., Navaneethan, M., Nisha, K., Ponnusamy, S., . . . Hayakawa, Y. (2017). Synthesis of ZnO/SrO nanocomposites for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 418(part A), 147-155. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.164
- Hazen, R. (1988). *Perovskites* (Vol. 143). 1° Edición Scientific American. Obtenido de Perovskites
- Hernández, J., Castillo, S., Esparza, H., Téllez, E., & Duarte, J. (2006). Síntesis y caracterización de nano-monocristales de Glicina-Nitrato de Sodio, GSN, con propiedades ópticas no-lineales. *Tecnura*, 9(18), 4-9. Obtenido de <https://revistas.udistrital.edu.co/index.php/Tecnura/article/view/6207>
- Hu, Y., & Ruckenstein, E. (1997). Transient response analysis via a broadened pulse combined with a step change or an isotopic pulse. Application to CO₂ reforming of methane over NiO/SiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 7563-7565.
- Itoh, M. (1997). Effect to ordering on the properties in perovskite-related bulk crystal. *Proceedings of the First Symposium on Atomic-scale Surface and Interface Dynamics*, 7.
- Jain, S., Adiga, k., & Pai Verneker, V. (1981). A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*, 40, 71-79. doi:10.1016/0010-2180(81)90111-5
- Julio, J., & Barbosa, A. (2013). Avances en las Tecnologías de Reformado de Metano: Estudio de Rutas Catalíticas para la Obtención de Hidrógeno y Gas de Síntesis. *Revista Ciencias e Ingeniería al Día*, 8(1), Vol 8(1), 67-82. Obtenido de <https://repositorio.unicartagena.edu.co/bitstream/handle/11227/5184/Avances%20en%20Olas%20tecnologias%20de%20reformado.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Kammer, K., Skou, E., Christensen, H., & Turek, T. (April de 2001). Perovskites as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Propene: Relationship between Solid State Properties and Catalytic Activity. *Journal of Catalysis*, 199(1), 132-140. doi:10.1006/jcat.2000.3153
- Kittel, C. (2012). *Introducción a la Física del Estado Sólido*. España: Editorial Reverté. 3° Edición.
- Lenntech. (S/Año). *Propiedades químicas del Hidrógeno - Efectos del Hidrógeno sobre la salud - Efectos ambientales del Hidrógeno*. Obtenido de Consultado: 03 noviembre 2022. Hora: 10:30 am: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/h.htm>
- Lugo, C. (2009). Síntesis y caracterización de nanopartículas de Cu, Ni, Co y Mn sobre MgO y estudio de la actividad en reacciones catalíticas. 1-180. Mérida, Venezuela: Maestría en Química Aplicada, mención: Estudio de Materiales, Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, PiQA, Universidad de Los Andes.
- Lugo, C. (2017). *Síntesis de nanopartículas de metales de transición tipo óxidos mixtos, y su aplicación en reacciones catalíticas heterogéneas*. Mérida, Venezuela: Tesis Doctoral



mención: Estudio de Materiales, Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, PiQA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes.

- Lugo, C., García, E., Rondón, J., Briceño, J., Pérez, P., Rodríguez, P., . . . Imbert, F. (2020). Study of reactions catalyzed as methane reforming and selective catalytic reduction of NO_x on per-ovskites of type La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO₃ obtained via SCS. Part II. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 41(2), 135-146. Obtenido de <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/16048>
- Lugo, C., García, E., Rondón, J., Meléndez, H., Pérez, P., & Del Castillo, H. (2010). Synthesis of mixed oxides of Co, Ni and Cu on MgO by the combustion method with urea and study in the dry reforming reaction of methane with CO₂. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 31(1), 53-60.
- Lugo, C., Pérez, M., Pérez, P., Rondón, J., Meléndez, H., García, E., . . . Del Castillo, H. (2019). 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), 97-106. Obtenido de <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/13728>
- Lugo, C., Pérez, P., Pérez, M., Rondón, J., Meléndez, H., García, E., . . . Del Castillo, H. (2019). Study of reactions catalyzed as methane reforming and selective catalytic reduction of NO_x 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), 137-148. Obtenido de <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/15111>
- Maghsoodi, S., Towfighi, J., Khodadadi, A., & Mortazavi, Y. (2013). The effects of excess manganese in nano-size lanthanum manganite perovskite on enhancement of trichloroethylene oxidation activity. *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 827-837.
- Manahan, S. (2006). *Introducción a la química ambiental*. D.F., México: Editorial Reverté S.A., UNAM, 2-20.
- Martínez Ataz, E., & Díaz de Mera, Y. (2004). *Contaminación Atmosférica* (Vol. 45). España: Universidad de Castilla, Vol 45, 25.
- Martínez, S., & Ramírez, V. (2017). *Producción de Energía Eléctrica y Gas de Síntesis a partir de la Electrólisis del agua con Energía Solar y uso del CO₂*. Lambayeque, Perú, Perú: Tesis de Grado Ingeniero Químico, Universidad Nacional Pedro Ruíz Gallo, 1-147. Obtenido de <https://repositorio.unprg.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12893/1794/BC-TES-TMP-646.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- McCarty, J., & Wise, H. (December de 1990). Perovskite catalysts for methane combustion. *Catalysis Today*, 8(2), 231-248. doi:10.1016/0920-5861(90)87020-4
- mncn.csic.es. (s.f.). *mncn.csic.es*. Recuperado el 28 de diciembre de 2022, de https://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf



- Monzonis, C., Narciso, J., & Berrojo, R. (1969). Óxidos Metálicos Mixtos. Física y Química. *Didáctica y Metodología*, 1-15. Obtenido de <https://redined.educacion.gob.es/xmlui/handle/11162/73479>
- Moogi, S., Ko, C., Rhee, G., Jeon, B., Khan, M., & Park, Y. (2022). Influence of catalyst synthesis methods on anti-coking strength of perovskites derived catalysts in biogas dry reforming for syngas production. *Chemical Engineering Journal*, 437, 135348. doi:10.1016/j.cej.2022.135348
- Morales, Y. (2006). *www.lareferencia.info/*. Recuperado el 20 de Noviembre de 2022, de Óxidos mixtos con estructura tipo espinela aplicadas a la catálisis heterogénea: https://www.lareferencia.info/vufind/Record/PE_85f6123fe520cf29b6b567f7358cef92
- Mukasyan, A., Costello, C., Sherlock, K., Lafarga, D., & Varma, A. (October de 2001). Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties. *Separation and Purification Technology*, 25(1-3), 117-126. doi:10.1016/S1383-5866(01)00096-X
- Mukasyan, A., Epstein, P., & Dinka, P. (January de 2007). Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2), 1789-1795. doi:10.1016/j.proci.2006.07.052
- Neira, A., Gómez, J., & Vera, E. (2016). Synthesis and characterization of a simple $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ perovskite. *Revista de Ciencias*, 20(1), 79-94. Obtenido de https://revistaciencias.univalle.edu.co/index.php/revista_de_ciencias/article/view/6110
- Oesachoque, M. (2012). *Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis*. La Plata, Argentina, Argentina: Trabajo de Tesis Doctoral, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1-191. Obtenido de http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2768/Documento_completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Ojeda, M., Pérez, F., Fierro, J., Terreos, P., & Granados, M. (2003). La síntesis de hidrocarburos fischer-tropsch. Retos y perspectivas. (2), págs. 107-114. Obtenido de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=648728>
- Osorio, E. (2020). *Metanación de CO₂ sobre catalizadores básicos promovidos con CeO₂*. Bogotá, Colombia, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Obtenido de <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/79365/1080185196.2020.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Palmira, S. (2016). *Catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis mediante reformado seco de metano*. Argentina: Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, . Obtenido de <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/handle/11185/838>
- Park, D., Ju Moon, D., & Kim, T. (January de 2015). Effects of polyvinyl-pyrrolidone in a polyol method on preparation of a perovskite-type catalyst for steam-CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(3), 1481-1489. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.11.095



- Patil, K., Aruna, S., & Mimani, T. (April de 1997). Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(2), 158-165. doi:10.1016/S1359-0286(97)80060-5
- Patil, K., Aruna, S., & Mimani, T. (2002). Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 507-512.
- Pecchi, G., Reyes, P., Zamora, R., Campos, C., Caduus, L., & Barbero, B. (April de 2008). Effect of the preparation method on the catalytic activity of La_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite-type oxides. *Catalysis Today*, 133(1), 420-427. doi:10.1016/j.cattod.2007.11.011
- Pei, L., Yin, W., Wang, J., Chen, J., Fan, C., & Zhang, Q. (2010). Low Temperature Synthesis of Magnesium Oxide and Spinel Powders by a Sol-Gel Process. *Materials Research*, 13(3), 339-343. doi:DOI:10.1590/S1516-14392010000300010
- Pérez, M. (2012). *Reformado seco de metano sobre catalizadores tipo perovskita La_xSr_{1-x}Ni_yAl_{1-y}O₃ (x=0,6) (y=0,1; 0,2; 0,3), preparados vía: Síntesis por combustión en solución (SCS) y SCS asistida por microondas*. Mérida, Venezuela: Tesis Magistral, mención: Estudio de Materiales, Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes.
- Pérez, M., Lugo, C., Quintero, M., Pérez, P., Villaroel, M., Rodríguez, P., . . . 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), 93-104. Obtenido de <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/6771>
- Piqué, T., & Vázquez, A. (2012). Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto y cemento, investigación y desarrollo*, 3(2), 62-71. Obtenido de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4101879>
- PRTR-CO₂. (2007). *Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes*. (España, Editor) Obtenido de Consultado: 10 octubre 2022, Hora: 8:20pm: <https://prtr-es.es/co2-dioxido-de-carbono,15590,11,2007.html>
- Quirós, M. (2006). *Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases* (Vol. 10). Costa Rica: Editorial UCR, Universidad de Costa Rica, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Obtenido de https://books.google.com.ec/books?id=g3o_PUTmr3wC&printsec=copyright#v=onepage&q&f=false
- Radev, L., Pavlova, L., Samuneva, B., Kashchieva, E., Mihailova, I., Zaharescu, M., . . . Predoana, L. (2008). Sol-gel synthesis and structure of La₂O₃-CoO-SiO₂ powders. *Processing and Application of Ceramics*, 2(2), 103-108. doi:10.2298/PAC0802103R
- Rahdar, A., Aliahmad, M., & Azizi, Y. (2015). NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization. *Journal of Nanostructures, JNS*, 5, 145-151. Obtenido de https://jns.kashanu.ac.ir/article_10316.html
- Ramos, K., Jiménez, Y., & Linares, C. (2015). Síntesis y caracterización de óxidos MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-fenton solar. *Revista*



- latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35(2), 315-325. Obtenido de http://ve.scielo.org/scielo.php?pid=S0255-69522015000200018&script=sci_abstract
- Raza, M., Rahman, I., & Beloshapkin, S. (October de 2009). Synthesis of nanoparticles of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) perovskite by solution combustion method for solid oxide fuel cell application. *Journal of Alloys and Compounds*, 485(1-2), 593-597. doi:10.1016/j.jallcom.2009.06.059
- Rendón, J. M., & Valencia, J. (2006). Síntesis y caracterización de perovskitas de LaCoO_3 por el método citrato. *Revista colombiana de Física*, 38(2), 906-909. Obtenido de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2039639>
- Rives, V., & De Lucas, J. (1998). *Química del Estado Sólido*. Recuperado el 19 de Noviembre de 2022, de <http://platea.pntic.mec.es/~jdelucas/quimicadelestadosolido.htm>
- RTPR-Metano. (2007). *Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes*. (España, Editor) Obtenido de Consultado: 03 noviembre 2022, Hora: 10:00 am: <https://prtr-es.es/CH4-metano,15588,11,2007.html>
- Rubinson, K., & Rubinson, J. (2001). *Análisis Instrumental*. España: Prentice Hall: Madrid, España. Obtenido de <https://www.casadellibro.com/libro-analisis-instrumental/9788420529882/734522>
- Ruíz de Almodovar, G., & Pérez, R. (2009). Recursos Minerales. En M. Abad de los Santos, *Geología de Huelva. Lugares de interés geológico* (págs. 37-43). Huelva, España: Universidad de Huelva. Obtenido de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=710602>
- Sands, D. (1993). *Introducción a la Cristalografía*. EEUU: Editorial Reverté, USA: Universidad de Kentucky.
- Savinskaya, O., Nemudry, A., & Lyakhov, N. (2007). Synthesis and properties of $\text{SrFe}_{1-x}\text{MxO}_{3-z}$ (M = Mo, W) perovskites. *Inorganic Materials*, 43(12), 1350-1360.
- Schrenk, F., Lindenthal, L., Drexler, H., Urban, G., Rameshan, R., Summerer, H., . . . Rameshan, C. (2022). Impact of nanoparticle exsolution on dry reforming of methane: Improving catalytic activity by reductive pre-treatment of perovskite-type catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 318, 121886.
- Sierra, G., Gallego, J., Batiot-Dupeyrat, C., Barrault, J., Mondragón, F., & otros. (2009). Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from $\text{La}_{1-x}\text{AxNiO}_{3-\delta}$ (A= Pr, Ce). *Applied Catalysis A: General*, 369, 97-103. doi:10.1016/j.apcata.2009.09.004
- Silva, B., Kulesza, J., De Araújo, D., & Kienneman, A. (2015). Nickel-based Catalyst Precursor Prepared Via Microwave-induced Combustion Method: Thermodynamics of Synthesis and Performance in Dry Reforming of CH_4 . *Materials Research*, 18(4), 732-739. Obtenido de <https://www.scielo.br/j/mr/a/DTLL5pyWLZgY4FHwdf8Hgcm/?lang=en>
- Sithole, M., Omondi, B., & Ndungu, P. (2017). Synthesis and characterization of $\text{Ce}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite material: Potential cathode material for low tem-



- perature SOFCs. *Journal of Rare Earths*, 35(4), 389-397. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002072117609244>
- Slagtern, A., Olsbye, U., Blom, R., Dahl, I., & Fjellvag, H. (1997). Characterization of Ni on La modified Al₂O₃ catalysts during CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 165, 379-390.
- Song, S., Sheptyakov, D., Korsunsky, A., Duong, H., & 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, 232-237. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264127515310108>
- Specchia, S., Civera, A., & Saracco, G. (November-december de 2004). In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners. *Chemical Engineering Science*, 59(22-23), 5091-5098. doi:10.1016/j.ces.2004.08.028
- Spedding, D. (1981). *Contaminación atmosférica*. Reverté, Vol. 4.
- Suárez, L. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Sultana, S., Mohammad, R., Khan, Z., Umar, K., Ahmed, A., & Shahadat, M. (2015). SnO₂-SrO based nanocomposites and their photocatalytic activity for the treatment of organic pollutants. *Journal of Molecular Structure*, 1098, 393-399. doi:10.1016/j.molstruc.2015.06.032
- Tejuca, L., & J, F. (1993). *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*. 1st Edition, CRC Press. doi:10.1201/9781482277258
- Téllez, A. (2016). *Química Ambiental*. Managua, Nicaragua: Impresiones VARGAS, 2-16.
- Tomás, F., & Ruíz, J. (1996). *Catálisis Heterogénea*. Murcia, España: EDITUM. Ediciones de la Universidad de Murcia, 1-157.
- Topalidis, A., Petrakis, D., Ladavos, A., Loukatzikou, L., & Pomonis, P. (2007). A kinetic study of methane and carbon dioxide interconversion over 0.5%Pt/SrTiO₃ catalysts. *Catalysis Today*, 127, 238-245.
- Tuñón, I. (2020). Tema 5. Catálisis Heterogénea y Cinética Electrodo. En *Química Molecular Estadística* (págs. 1-56). Valencia, España: Universitat de Valencia.
- Valderrama, G., Kiennemann, A., & Goldwasser, M. (April-June de 2008). Dry reforming of CH₄ over solid solutions of LaNi_{1-x}CoxO₃. *Catálisis Today*, 133-135, 142-148. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.069
- Valderrama, G., Kiennemann, A., Urbina de Navarro, C., & Goldwasser, M. (September de 2018). LaNi_{1-x}MnxO₃ perovskite-type oxides as catalysts precursors for dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 565, 26-33. doi:10.1016/j.apcata.2018.07.039
- Varma, A., Mukasyan, A., Deshpande, K., Pranda, P., & Erii, P. (2003). Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders: Mechanism Characterization and Properties. *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 800, 113-125.



- Varma, A., Rogachev, A., Mukasyan, A., & Hwang, S. (1998). Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications. *Advances in Chemical Engineering*, 24, 79-226. doi:10.1016/S0065-2377(08)60093-9
- Vermeersch, J. (2018). *Diseño y construcción de una celda demostrativa para la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua*. Santiago de Chile, Chile: Tesis de Grado Ingeniero Civil Eléctrico. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Obtenido de <https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/152701/Dise%C3%B1o-y-construcci%C3%B3n-de-una-celda-demostrativa-para-la-producci%C3%B3n-de-hidr%C3%B3geno-a-partir-de-la-electr%C3%B3lisis-del-agua.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Vilches, A., & Gil, D. (2011). Papel de la Química y su enseñanza en la construcción de un futuro sostenible. *Educación química*, 2(2), 103-116.
- Villaquirán, C., Medina, C., & Tirado, L. (2015). Effect of cobalt-incorporation on the properties of $Sr_{x}Ba_{1-x}Nb_{2}O_{6}$ system. *Ingeniería y Desarrollo*, 33(2), 281-300. doi:10.14482/inde.33.2.6341
- Villar, J. (2016). *Oxidación parcial de metano sobre catalizadores NiAl₂O₄/CeO₂*. Bilbao, España: Tesis de Grado (Ingeniería Química). Obtenido de <https://addi.ehu.es/handle/10810/20184>
- Wade, L. (2004). *Química Orgánica*. Madrid-España: quinta edición: Pearson Educación S.A.
- Wallin, M., Cruise, N., Klement, U., Palmqvist, A., & Skoglundh, M. (May de 2004). Preparation of Mn, Fe and Co based perovskite catalysts using microemulsions. *Colloids and Surfaces A*, 238(1-3), 27-35. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.02.019
- Wang, H., & Ruckenstein, E. (2000). Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support. *Applied Catalysis A: General*, 204(1), 143-152.
- Wang, K., Zhong, P., & Zhu, J. (May de 2009). Preparation of Highly Active and Stable Perovskite-like Catalyst by Combustion Method: Effect of Complex. *Catalysis Letters*, 131(3-4), 672-675. doi:10.1007/s10562-009-9999-6
- Wang, S., & Lu, G. (1999). A comprehensive study on carbon dioxide reforming of methane over Ni/gamma - Al₂O₃ catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 2615-2625.
- Wang, S., Lu, G., & Millar, G. (s.f.). Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art. *Energy Fuels*, 10(4), 896-904. doi:10.1021/ef950227t
- Wang, Y., Ren, J., Wang, Y., Zhang, F., Liu, X., & Guo, Y. (2008). Nanocasted synthesis of mesoporous LaCoO₃ perovskite with extremely high surface area and excellent activity in methane combustion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 15293-15298.



- Wells, A. (1975). Cap. 11, Oxygen, Oxford, London. En A. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (págs. 414-438). Londres, Inglaterra: 4th Edition, Clarendon Press - Oxford.
- Zambrano, D., Soler, J., Herguido, J., & Menéndez, M. (2017). Estudio cinético del reformado seco de biogás. *Revista "Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A"*, 5, 1-2. Obtenido de file:///C:/Users/aries/OneDrive/Escritorio/CALG%20Julio%202021%202022/admin,+Gestor_a+de+la+revista,+1939-4810-1-SM.pdf

www.bdigital.ula.ve