

**SÍNTESIS DEL TAMIZ MOLECULAR DE “SILICATE-1”
ASISTIDA POR MICROONDAS**

OTONIEL CAÑIZARES ASCANIO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**SÍNTESIS DEL TAMIZ MOLECULAR “SILICATE-1”
ASISTIDA POR MICROONDAS**

OTONIEL CAÑIZARES ASCANIO

**Trabajo de grado presentado para obtener el título de
Ingeniero Químico**

Director

Ph D. HAE-KWON JEONG

Texas A&M University

Lectora

Profesora Sonia A. Giraldo Duarte

Escuela Ingeniería Química, UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

AGRADECIMIENTOS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

TEXAS A&M UNIVERSITY

Profesores: Hae – Kwon Jeong, Sonia A. Giraldo Duarte

Estudiantes de Doctorado: Yeonshick Yoo, Inho Lee, Diego Gomez Gualdron

Mis papas y mis hermanas

A todos mis compañeros y amigos que estuvieron durante el transcurso de mi
carrera en especial Ivonne M. Otero

DEDICATORIA

A Dios, por estar siempre conmigo en los momentos fáciles,
difíciles y siempre llevándome por el buen camino.

A mis papas, por su apoyo incondicional,
confianza en las decisiones que he tomado para mi vida
y enseñarme a ver siempre las cosas de la mejor manera.

A mis hermanas, por su buena energía y por hacerme
sentir su ejemplo a seguir.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. CONCEPTOS PRELIMINARES	15
1.1 ESTRUCTURA DEL TAMIZ MOLECULAR DE SILICATE-1	15
1.2 FORMACIÓN DEL TAMIZ SILICATE-1	17
1.2.1 Síntesis por medio de reacciones naturales.	17
1.2.2 Síntesis por vía microondas.	17
1.3 SÍNTESIS DE MICROESFERAS DEL TAMIZ MOLECULAR SILICATE-1	19
2. PARTE EXPERIMENTAL	21
2.1. EFECTO DE LA POTENCIA	22
2.2 REACTIVOS UTILIZADOS	22
2.3. SOLUCIÓN PRECURSORA DE SILICATE-1	23
2.4 SELECCIÓN DEL ACEITE Y EL SURFACTANTE	24
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS.	27
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1 ESFERAS DE SILICATE-1	28
3.2 SELECCIÓN DE LA EMULSIÓN	28
3.3 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL SURFACTANTE.	31
3.4 EFECTO DEL MICROONDAS	35
4. CONCLUSIONES	39
5. RECOMENDACIONES	40
BIBLIOGRAFIA	41

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura zeolita Silicate-1. (a) Estructura de la zeolita sintética ZSM-5 en la dirección [010], a lo largo de los canales rectos. (b) Estructura de la zeolita sintética ZSM-5 en la dirección [100], a lo largo de los canales sinusoidales.	15
Figura 2. Formación de partículas Silicate-1. El surfactante posee una parte hidrofílica (cabeza) y una hidrofóbica (cola). Las esferas en gris simbolizan la silicate-1 y la esfera de color azul la solución precursora.	20
Figura 3. Esquema general de la metodología seguida en el trabajo	21
Figura 4. Comportamiento de la emulsión al ser sometida al microondas Domestico a potencias superiores a 100 W ^[18] .	22
Figura 5. Generación de gotas en la emulsión. Sobre la mesa giratoria (azul) se encuentra el recipiente con la emulsión.	25
Figura 6. Rampa de calentamiento utilizada en la mufla.	27
Figura 7. Espectros de difracción de rayos X para las muestras de Silicate-1 preparadas con: a) Hexadecano + P135 b) Aceite mineral + P135 c) Aceite mineral + Span 80.	29
Figura 8. Imágenes del tamiz molecular Silicate-1 tomadas con el microscopio electrónico de barrido. Utilizando a) Aceite mineral y P135 1% b) Aceite mineral y Span 80 5% c) Hexadecano y P135 10%.	30
Figura 9. Imágenes del tamiz molecular Silicate-1 tomadas con el microscopio electrónico de barrido. Utilizando diferentes composiciones. a) 0.79:0.01:0.2 H-S-M b) 0.75:0.05:0.2 H-S-M, c) 0.7:0.1:0.2 H-S-M.	32
Figura 10. Información dada por el software del microondas Discover	34

Figura 11. Imágenes del tamiz molecular Silicate-1 tomadas con el microscopio electrónico de barrido. Utilizando diferentes microondas. a) Microondas Domestico (100W, 30 min), b) Microondas Discover (300W, 30 min). 35

Figura 12. Imágenes del tamiz molecular Silicate-1 tomadas con el microscopio electrónico de barrido utilizando la mesa giratoria con el microondas: a) Domestico (100W, 30min), b) Discover (300W, 30min) 38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Categorías en los poros de materiales inorgánicos. Donde el tamaño de poro está dado en nm (nanómetros) y Å (angstroms).	16
Tabla 2. Tipos de zeolitas ^[14] .	19
Tabla 3. Reactivos utilizados	23
Tabla 4. Composición de la solución precursora de Silicate-1	23
Tabla 5. Composición aceites y surfactantes	24
Tabla 6. Variación de la Temperatura y Presión con la composición de las diferentes emulsiones, donde P135 es el surfactante utilizado.	33
Figura 10. Información dada por el software del microondas Discover	34

RESUMEN

TITLE: SINTESIS DEL TAMIZ MOLECULAR “SILICATE-1” ASISTIDA POR MICROONDAS*

Autor: Otoniel Cañizares Ascanio**

Palabras claves: Surfactante, Calentamiento en microondas, Zeolita, Silicate-1, Emulsión, Síntesis Rápida

DESCRIPCIÓN

El presente trabajo es un estudio sistemático sobre la síntesis rápida de partículas esféricas microporosas de Silicate-1 usando sistemas confinados de gotas de agua en aceite con irradiación de microondas como técnica de calentamiento exponiendo parámetros tales como composición de la micro emulsión, generación de gotas en la emulsión y el calentamiento del microondas impactan la formación y el crecimiento de las partículas de Silicate-1. El uso de las radiaciones de microondas puede transferir energía uniforme y rápidamente, completando la síntesis de nanomaterial en un corto tiempo. Además de esto, el calentamiento en el microondas ocurre algo que lo diferencia del calentamiento convencional ya que las radiaciones del microondas son absorbidas por los componentes de la reacción y la energía es convertida en calor mientras que en el domestico la transferencia de energía ocurre por convección o por métodos mecánicos (agitación) para poder homogenizar los reactantes presentes en la mezcla.

Este trabajo demuestra que para la síntesis del tamiz molecular Silicate-1 de acuerdo al microondas utilizado (Domestico o Discover) se presentan limitaciones respecto a la potencia de calentamiento usada; al mismo tiempo se logra observar como el método usado de generación de las gotas en la emulsión (mesa giratoria o ultrasonido) tiene efecto sobre la morfología del tamiz, según el tipo de calentamiento utilizado. Además, se muestra la importancia de encontrar la composición de surfactante más favorable para la obtención Silicate-1. Los productos resultantes fueron caracterizados por difracción de rayos-X (XRD), microscopio electrónico de barrido (SEM) y microscopio óptico.

* Degree work

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: Hae-Kwon Jeong

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS MOLECULAR SIEVE SILICATE-1 MICROWAVE-ASSITED*

Author: Otoniel Cañizares Ascanio**

Keywords: Surfactant, Microwave heating, Zeolite, Silicate-1, Emulsion, Rapid synthesis

DESCRIPTION:

The present work is a systematic study on the rapid synthesis of nanoporous spherical Silicate-1 particles using confined system of water droplet in oil along microwave irradiation heating technique showing how parameters such as microemulsion composition, droplet generation in emulsion and microwave heating impact the formation and growth of Silicate-1 particles. The use of microwave radiation can transfer energy uniformly and quickly, completing the syntheses of nanomaterials within a short heating time.

Microwave heating occurs somewhat differently from conventional heating, the microwave will penetrate the reaction mixture, and if they are absorbed, the energy will be converted into heat. Just as with conventional heating, mixing of the reaction mixture may occur through convection, or mechanical means (stirring) can be employs to homogeneously distribute the reactants and temperature throughout the reaction vessel. Our work demonstrate that for the generation of molecular sieve silicate -1 according to microwave used (Domestic or Discover) show restrictions with regard to heating power use. Whereas the method used for droplet generation (either sonic or spin table) has effect at all on the product morphology depending the heating used. Besides, this work shows the importance of finding the most favorable surfactant composition to obtain molecular sieve Silcate-1. The resulting products were further characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Optical Microscopy.

*Proyecto de Grado

** Physical – Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineer Department, Advisor: Hae-Kwon Jeong

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos aproximadamente de 3 a 10 angstroms; están constituidas por SiO_4 y AlO_4 .^[1] Debido a la presencia de estos poros, se han realizado estudios de morfología y uniformidad ya que pueden ofrecer varias aplicaciones industriales tales como en catálisis heterogénea, separación y operaciones de intercambio iónico.^[2]

Los avances en la síntesis de zeolitas han permitido la obtención de nuevas estructuras y composiciones no existentes en la naturaleza; a la fecha de hoy existen 136 tipos de estructuras de zeolitas aceptadas por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA).^[3]

Propiedades mecánicas, térmicas y como la superficie específica y estructura poro surgen de su tamaño de poro, morfología y composición química. Existen estrategias de síntesis para el control del tamaño de los cristales y la morfología de zeolitas producidas por técnicas de calentamiento,^[4] técnicas de agitación entre otras^[5]

La principal desventaja de los métodos actuales de la producción de zeolitas es el tiempo de calentamiento. “El calentamiento en microondas” es una promesa técnica para acelerar la síntesis de nanopartículas zeolíticas reduciendo 10 veces el tiempo del proceso y dando reacciones más libres de impurezas “reacciones limpias” comparadas con el calentamiento convencional^[6].

Experimentos recientes han sido enfocados en síntesis hidrotérmica de nanopartículas con^[7] y sin^[8] microondas. La Síntesis hidrotérmica asistida por microondas (SHAM) ha sido probada para crear sistemas más uniformes (libres de

defectos) que uno convencional. Actualmente SHAM ha sido aplicado para la síntesis de un número de zeolitas tales como Zeolita A (LTA), faujasita (FAU), beta (BEA), ZSM-5 (MFI), Silicate-1 (Si-MFI) entre otras. ^[9, 10, 11] teniendo un eficiente control sobre la morfología. Sin embargo, para un mejor entendimiento debido a la utilización de la “técnica de microondas”, se abre un amplio campo de investigación.

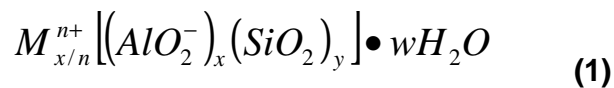
El objetivo de este trabajo es analizar y estudiar la síntesis sobre el crecimiento de cristales de Silicate-1 en micro- emulsiones no-iónicas usando dos tipos de hornos microondas como método de calentamiento. Usando estos mecanismos se planea formar la estructura microporosa de las esferas por medio de la interacción entre el surfactante y una solución precursora de Silicate-1. La forma de las microesferas de Silicate-1, se pretende obtener a partir de una emulsión cuya fase continua es una mezcla de aceite y surfactante y la fase dispersa son las gotas de la solución precursora. Este trabajo presenta en detalle como los parámetros tales como composición de la emulsión, tipo de microondas, forma de la generación de las gotas en la emulsión y la identidad del surfactante impacta la formación y el crecimiento de Silicate-1. También se confirma que la energía del microondas permite un calentamiento más uniforme durante la síntesis del tamiz molecular al igual que la reducción del tiempo de calentamiento.

De los resultados obtenidos, el más destacado es que se generaron microesferas con estructuras microporosas ordenadas usando una emulsión de aceite y hexadecano, utilizando como método de calentamiento el microondas, ofreciendo un calentamiento rápido y uniforme. Dichas esferas presentan un cambio en su morfología al ser sometidas a calentamientos con diferente uniformidad.

1. CONCEPTOS PRELIMINARES

1.1 ESTRUCTURA DEL TAMIZ MOLECULAR DE SILICATE-1

La formula estructural general de una zeolita formada por SiO_2 y AlO_2 viene dada por la ecuación 1



Donde M^{n+} es un catión de valencia n , w es el numero de moléculas de agua por celda unitaria, y la parte que está entre [] representa la composición de la estructura. La suma $(x+y)$ es el total de números de tetraedro en la celda unitaria. La proporción x/y debe ser más pequeña o igual que 1 de acuerdo a la regla de Lowenstein ^[1] Note que x puede ser cero haciendo la zeolita libre de aluminio como ocurre en la silicate-1. En la Figura 1 se puede observar la estructura de la zeolita Silicate-1.

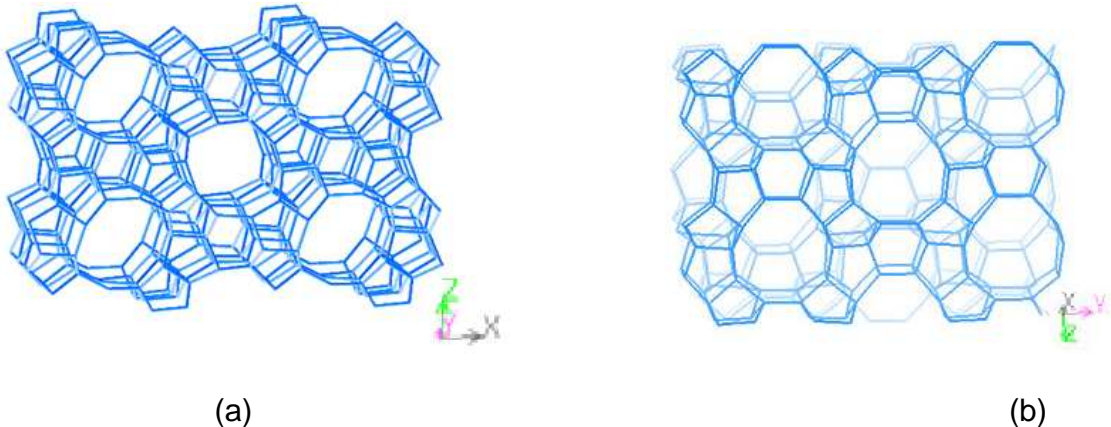


Figura 1. Estructura zeolita Silicate-1. (a) Estructura de la zeolita sintética ZSM-5 en la dirección [010], a lo largo de los canales rectos. (b) Estructura de la zeolita sintética ZSM-5 en la dirección [100], a lo largo de los canales sinusoidales.

El tamiz molecular de Silicate-1 se clasifica dentro del grupo de materiales microporosos como se observa en la Tabla 1. La estructura microporosa es de gran interés debido al tamaño simétrico y disposición ordenada de los poros y a la

significativa área superficial que presentan, que las hace muy atractivas para usarse como adsorbentes y/o como catalizadores.

Tabla 1. Categorías en los poros de materiales inorgánicos. Donde el tamaño de poro esta dado en nm (nanómetros) y Å (angstroms).

CATEGORIA	TAMAÑO DE PORO	MATERIAL
Micro-poros	<2 Å (2nm)	Zeolitas
Meso-poros	20 a 500 Å	Materiales M41S
Macro-poros	> 500 Å (50 nm)	Sílice gel

La estructura de la zeolita ZSM-5 es análoga a la silicate-1. La diferencia entre ZSM-5 y Silicate-1, es que ZSM-5 tiene una proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por lo menos un aluminio por celda unitaria, mientras la silicate-1 no contiene aluminio o solo en muy pequeñas cantidades. Silicate-1 es un efectivo adsorbente para moléculas orgánicas, mientras que ZSM-5 es menos efectiva en este aspecto. Sin embargo, si se le llama a la Silicate-1 “zeolita”, simplemente por el hecho de poseer una estructura cristalina ordenada y propiedades de actuar como intercambiadores iónicos y como tamices moleculares e hidratarse reversiblemente, también habría que denominar con el mismo término a gran diversidad de compuestos que comparten esas propiedades. Por otra parte, desde el punto de vista mineralógico es inaceptable llamar zeolita a un material cuya red aniónica no esté compuesta exclusivamente de Oxígeno(O), Sílice (Si) y Aluminio (Al). Por lo tanto la Silicate-1 es un tamiz molecular.

Entre las propiedades de los tamices moleculares Silicate-1, esta la alta uniformidad de los espacios entre sus enlaces generando canales interconectados con enorme potencial para reconocer y seleccionar moléculas por su tamaño y forma; por esta razón, a estos materiales y a otros similares, se les conoce como mallas moleculares con perfil selectivo, que son de gran utilidad en las áreas de la catálisis y adsorción. Además este tamiz se caracteriza por poseer una

composición rica en Sílice dando propiedades hidrofobicas, estabilidades altamente térmicas (menos de 600 °C) y alta estabilidad química en condiciones acidas.

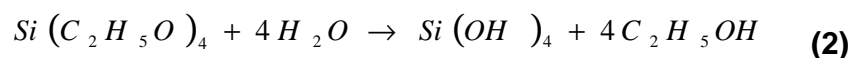
1.2 FORMACIÓN DEL TAMIZ SILICATE-1

1.2.1 Síntesis por medio de reacciones naturales. Las zeolitas naturales son resultado de una reacción química entre vidrio volcánico y solución salina. La temperatura que favorece a una reacción natural, está entre el rango de 27 a 55°C, y el PH típicamente está entre 9 y 10. Naturalmente requiere de 50 a 50000 años para completar la reacción.

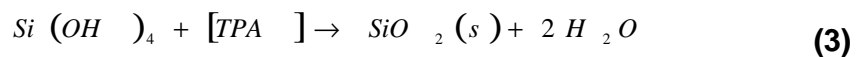
Las zeolitas encontradas naturalmente son raramente de fase-pura y son contaminadas por varios minerales [ejemplo. Fe⁺⁺, SO₄⁻, cuarzos, otras zeolitas y vidrios amorfos]. Por esta razón, las zeolitas obtenidas de forma natural son excluidas de importantes aplicaciones industriales donde la uniformidad y la pureza de estas son esenciales.

Estudios sobre la formación de la Silicate-1^[6] desde tetraethylorthosilicate con hidróxido tetrapropylammonium (TPOAH) muestra que la trayectoria de la reacción básica se describe por las ecuaciones 2 y 3.

- La formación de hidróxido de sílice



- La condensación de hidróxido de sílice para formar SiO₂ sólido con TPA (tetrapropylammonium) formando anillos de silicato.



1.2.2 Síntesis por vía microondas. En el calentamiento por microondas ocurre algo que lo diferencia del calentamiento convencional. Primero, el calentamiento

de la mezcla de reacción no procede desde la superficie del recipiente; las paredes de este, están al menos siempre por debajo de la temperatura de reacción de la mezcla. Segundo, para que ocurra el calentamiento en el microondas debe existir un compuesto de la mezcla de reacción que absorba las penetraciones del microondas, las ondas microondas penetraran la mezcla de reacción, y si ellas son absorbidas, la energía se convertirá en calor.

El calentamiento por vía microondas posee grandes ventajas comparado con el calentamiento convencional, entre ellas se encuentran la alta eficiencia en energía que se manifiesta como un rápido calentamiento interno y altas temperaturas caloríficas. Estas características le otorgan al calentamiento por vía microondas potencial para aplicaciones industriales y prácticas de laboratorio.

El primer estudio de síntesis de zeolitas por microondas fue en 1988 por la compañía Mobil para la zeolita Na-A y ZSM-5 ^[12,13]. El propósito fue estudiar “La habilidad para producir pequeños cristales a altas velocidades de productividad”. La síntesis en microondas de muchas zeolitas ha sido estudiada desde la década pasada. Estos son resumidos en la Tabla 2. En cada caso los estudios demuestran que la síntesis asistida por microondas toma considerablemente menos tiempo que las técnicas de calentamiento convencional.

En cuanto a las condiciones hidrotérmicas del microondas para la síntesis de Silicate-1 se espera que sean similares a las de la zeolita ZSM-5, ya que estas poseen una estructura análoga y además de esto será preciso estudiar el proceso de la microestructura y ver como este es afectado por varios efectos como lo son la composición de la emulsión, efectos del tipo de microondas y el método utilizado para la generación de las gotas de la solución precursora en la emulsión.

Tabla 2. Tipos de zeolitas ^[14].

Zeolita	Condiciones hidrotérmica del microondas - potencia, tiempo, temperatura	Caracterización
silicalite membrana	180 °C, 15 min, con 10 min inducción a 85 °C	XRD
Na-A	120 °C, 90 s 100 °C, 10 min; 160 °C, 5 min	XRD
	0.1-0.3 í, 1 min, 300 W	
Na-A membrana	250 W, 10 min muestra cristales tipo-A en gel 12 min	XRD
	500-nm cristales después de 15 min, 19 15 min a 90 °C	
Na-Y poder	2 h, 180-280-í tamaño cristal, 96%	XRD
	14 h at 170 °C	
Na-Y(EMT)	1.5 h at 110 °C	XRD
Y-zeolite	30 s, 120 °C entonces 10 min at 100 °C	XRD
cubica Y	900 W at 120 °C in 30 s, 18-25 min a 120 °C	XRD y FTIR
Analcium	1000 W hasta 1200 min	XRD y FTIR
Na-P1	1000 W, hasta 1200 min	XRD y FTIR
Ti-ZSM-5	950 W max	XRD
Beta	14 h a 140°C	XRD
ZSM-5	160 °C 1 min, 30 min a 140 °C	XRD y FTIR
[Al]ZSM-5	5 min at 175 °C con semilla, 2.5 h at 175 °C	XRD
	Sin semilla; 24 h + 1.5 h at 170 °C	

1.3 SÍNTESIS DE MICROESFERAS DEL TAMIZ MOLECULAR SILICATE-1

Relativamente hay pocos reportes en la literatura acerca de la formación y crecimiento de zeolitas en presencia de microemulsiones. Dutta y colegas ^[15] estudiaron la nucleación de la zeolita A y el zinc fosfato análogo de la sodalita y faujasita en microemulsiones pero no centraron sus investigaciones en el control de la morfología. Yates y colegas han empleado recientemente micro emulsiones catiónicas para la síntesis de $ALPO_4-5$ ^[16]. El único reporte previo de formación de zeolitas de sílice total en microemulsiones fue por Manna ^[17], en un medio fluorhídrico para la síntesis de MFI en microemulsiones con surfactantes aniónicos.

En 2004, Zeungju Lee y Daniel F. Shantz reportaron ^[7] esferas de Silicate-1 sintetizadas usando técnicas basados en crecimientos de zeolitas por medio de microemulsiones. Con base en estos estudios se eligió el método mostrado en la Figura 2 para la obtención del tamiz molecular de Silcate-1, que consta de los siguientes pasos: en el primero se prepara una mezcla de aceite/surfactante, en el segundo se añade las correspondientes cantidades de la solución precursora (TPAOH, H₂O desionizada y TEOS), luego se mezclan por simple agitación o ultrasonido (tercer paso). En este momento se generan las gotas de la solución precursora suspendidas en el aceite; el cuarto paso se lleva la solución al microondas y como quinto y sexto paso se centrifuga y calcina respectivamente.

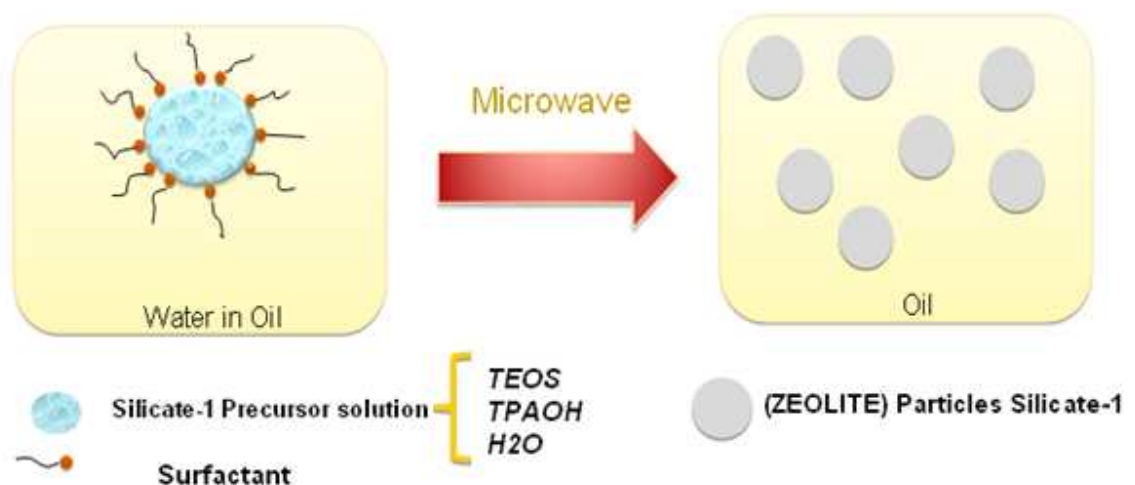


Figura 2. Formación de partículas Silicate-1. El surfactante posee una parte hidrofílica (cabeza) y una hidrofóbica (cola). Las esferas en gris simbolizan la silicate-1 y la esfera de color azul la solución precursora.

Una vez la solución precursora (fase discontinua) es añadida en la fase aceitosa (fase continua), la parte hidrofílica del surfactante (cabeza) empieza a rodear la solución precursora dispersa en la emulsión, mientras la parte hidrofóbica (cola), interactúa con la fase continua como se puede observar en la Figura 2; de esta forma se estabiliza la emulsión para ser llevada posteriormente al microondas donde después de un tiempo determinado se obtiene como resultado final una mezcla de aceite y partículas de zeolitas suspendidas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La metodología seguida para la síntesis de zeolita Silicate-1 es mostrada en la Figura 3, consiste en la preparación de una solución precursora, para luego formar una emulsión de ella en una fase aceitosa en presencia de un surfactante mediante alguno de los dos métodos, agitación ultrasonido o mesa giratoria. Luego se evaporan los solventes, (ya sea por alguno de los dos microondas a estudiar) para generar la porosidad de las partículas. Por último se lleva a cabo la separación de las partículas de la fase aceitosa por centrifugación haciendo lavados con etanol o acetona, para luego ser llevada a secado y caracterización.



Figura 3. Esquema general de la metodología seguida en el trabajo

2.1. EFECTO DE LA POTENCIA

Para determinar la potencia a usar por los microondas se realizan experimentos previos debido a que con el microondas Domestico se presentan algunas limitaciones con el rango de potencia: a valores por encima de 100 W se generan explosión de los recipientes cerrados y brascas salpicaduras cuando estos se encuentran abiertos, produciendo perdida de la muestra y suspensión del calentamiento por cuestiones de seguridad (ver Figura 4). Este tipo de restricciones no ocurren con el microondas Discover, debido a que es posible controlar tanto la presión como la temperatura, por lo que se puede trabajar diferentes potencias de calentamiento que varían desde los 100 hasta 300 W donde solo fue posible obtener precipitados después de la centrifugación a 300 W, por consiguiente la potencia recomendada para trabajar en el microondas Discover es de 300 W.

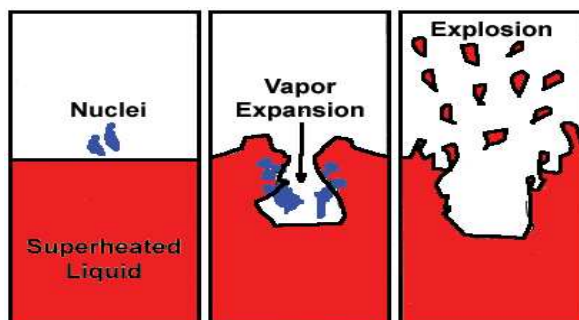
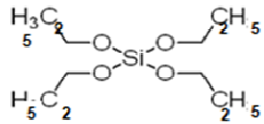


Figura 4. Comportamiento de la emulsión al ser sometida al microondas Domestico a potencias superiores a 100 W ^[18].

2.2 REACTIVOS UTILIZADOS

En la Tabla 3 se muestran los reactivos utilizados en los experimentos.

Tabla 3. Reactivos utilizados

	Nombre	Distribuidor	Descripcion
	Tetraethyl orthosilicate (TEOS) 98%	Sigma-Aldrich	Orthosilicic acid tetraethyl ester Tetraethoxysilane, Si(OC ₂ H ₅) ₄ , MW 166.13, P.E 168 °C, P.F 46.67 °C, Densidad 0.934 g/mL at 25 °C
CH ₃ CH ₂ OH	Ethanol 99.7%	Sigma-Aldrich	CH ₃ CH ₂ OH, MW 46.07, P.E -114 °C, P.F 78 °C(lit.) Densidad 0.789 g/mL at 25 °C(lit.) presion vapor 44.6 mm Hg (20 °C)
	P135	Arlacel	Surfactante
	SPAN80	Sigma-Aldrich	Surfactante
	Mineral Oil		P.E 260-330 °C, Densidad 0.82g/cm ³
C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane	Sigma-Aldrich	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃ , MW 226.44, MP 18 °C, BP 286 °C(lit.)
(C ₃ H ₇) ₄ NOH	Tetrapropylamoniunim Hydroxide (TPAOH)	Sigma-Aldrich	Densidad 1.012 g/ml at 25°C P.E 100 °C, MW

2.3. SOLUCIÓN PRECURSORA DE SILICATE-1

La solución precursora se prepara, adicionando TEOS gota a gota a una solución de TPAOH con una concentración 1M bajo vigorosa agitación. Después de agitar por 1 hora, se agrega la cantidad de agua correspondiente, la solución obtenida es de color transparente. La solución se agita vigorosamente por cinco minutos. Las composiciones de la solución precursora son mostradas en la tabla 4.

Tabla 4. Composición de la solución precursora de Silicate-1

SOLUCIÓN	PRECURSORA	SILICATE-1
	Cantidad(g)	% p/p
TEOS	5	36.28
TPAOH	8.57	62.18
AGUA	0.213	1.54
	13.783	100%

2.4 SELECCIÓN DEL ACEITE Y EL SURFACTANTE

Las composiciones de las mezclas, son usadas describiendo las fracciones de peso con la siguiente notación: H- Hexadecano, S-surfactante y M- mezcla Sílicate-1. Por ejemplo, 0.2:0.6:0.2 H-S-M es 20% en Hexadecano, 60% en surfactante y 20% en mezcla de Silicate-1.

Se trabajo con las siguientes composiciones, diferentes aceites y surfactantes, mostradas en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición aceites y surfactantes

Aceite	Surfactante	Composición Surfactante
Mineral	P135	1%
	P135	5%
	P135	10%
Mineral	Span 80	1%
	Span 80	5%
	Span 80	10%
Hexadecano	P135	1%
	P135	5%
	P135	10%

PASO 1: Preparación de la emulsión

La solución precursora se prepara adicionando 5 g TEOS a una solución TPAOH gota a gota bajo vigorosa agitación magnética a temperatura ambiente. Después de agitar por 1 hora, se le adiciona 0.213 g de agua desionizada, la solución obtenida es de color transparente. Luego 5 g de esta solución es mezclado con 20 g de la fase aceitosa (aceite-surfactante) para generar las gotas en la emulsión.

La preparación de las partículas de zeolitas crece en una mezcla de aceite/surfactante. Se trata de determinar cuál es la emulsión más estable para obtener el tamiz molecular de Silicate-1 con las diferentes muestras que se observan en la Tabla 4, variando la clase de aceite, surfactante y la proporción de mezcla entre ellos. La fase continua está conformada por un aceite y un surfactante y la fase discontinua son las gotas de la solución precursora. A estas muestras se les analizó la estabilidad por varios días.

PASO 2: Generación de las gotas en la emulsión.

La generación de las gotas en la emulsión se produjo por dos diferentes métodos: Mesa giratoria (ver Figura 5) y agitación ultrasonido.

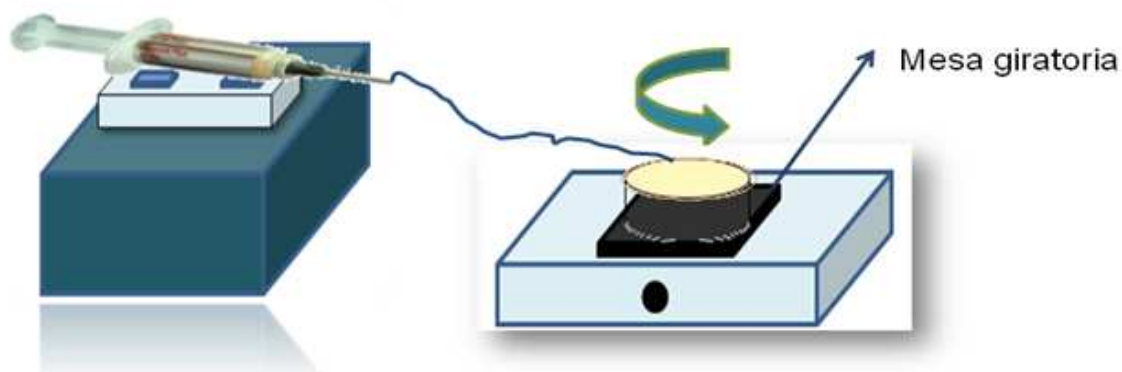


Figura 5. Generación de gotas en la emulsión. Sobre la mesa giratoria (azul) se encuentra el recipiente con la emulsión.

En la mesa giratoria (Figura 5), 20 gramos de Hexadecano y P135 se añaden en un recipiente de teflón de 9.3 cm de diámetro. Una suspensión acuosa coloidal de Silicate-1 es inyectada a 3ml/hora ~ 30 minutos, colocando la punta de la jeringa en la emulsión de Hexadecano y P135 que está depositada en el recipiente de teflón giratorio a una velocidad de ~3.6 RPM; siendo muy cuidadoso debido a que se desea acomodar la punta de la jeringa de la misma manera en los demás experimentos de modo que solo tenga contacto con la emulsión y no con el recipiente.

PASO 3: Método de Calentamiento.

Después de la formación de las gotas en la emulsión de Hexadecano, el agua en las gotas de la emulsión es removida por las irradiaciones del microondas usando dos clases de microondas

- 1- **Horno microondas Domestico:** El horno microondas empleado es un simple modelo domestico marca KENMORE, el cual trabaja a una frecuencia de 2.45 GHz y posee un rango de potencia entre 100 y 1000 W.
- 2- **Microondas Discover:** El microondas utilizado es un sofisticado modelo de microondas diseñado por la compañía CEM (Innovadores en instrumentación de microondas), posee una frecuencia de 2.45 GHz y un rango de potencias entre 0 y 300 W pero lo diferencia del domestico debido a que este microondas posee un software donde se puede controlar temperatura y presión.

PASO 4: Centrifugación y lavado.

La solución obtenida del microondas se deposita en un tubo de la centrifuga, (el recipiente de vidrio de 35 ml del microondas Discover debe ser limpiado con etanol hasta remover toda la solución lo mismo para el Domestico) para luego ser centrifugada a 5000 RPM durante 5 minutos. Una vez la centrifugación haya terminado, el etanol es removido y se realiza otro lavado con etanol, se agita en el ultrasonido y en el agitador Vortex Genie y se centrifuga otra vez. Se repite este procedimiento tres veces más.

Después se deposita el precipitado obtenido por la centrifugación anterior en el tubo pequeño de la centrifuga y se lava de nuevo con etanol, agita y centrifuga. Se repite este procedimiento 3 veces más. Centrifugue a 1400 RPM por 10 min. Las muestras recolectadas por centrifugación se lavan con abundantes cantidades de etanol, acetona y agua hasta donde se crea que ya fue removido el aceite presente en la muestra.

PASO 5: Secado y calcinado

Las muestras se llevan a secado y calcinado a 440 °C durante 6 horas en una mufla programable de rampas como se observa en la Figura 6, en el techo posee un orificio por donde salen los gases de la cámara.

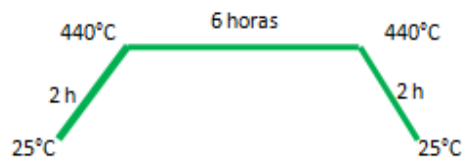


Figura 6. Rampa de calentamiento utilizada en la mufla.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS.

Las medidas de difracción de rayos x (XRD) fueron realizadas usando un BRUKER D-8 difractómetro de rayos X con radiaciones de $\text{CuK}\alpha$

La intensidad fue determinada usando el software Bruker EVA. Se determinó la pureza de los componentes comparando con los espectros de referencia. Si no hay evidencia de cristales o contaminantes amorfos presentes, se debe comparar la referencia de la intensidad con la muestra patrón para chequear la composición y el tamaño del cristal.

Las mediciones en el microscopio electrónico de barrido (SEM) fueron realizadas operando a 15 kV en un equipo FEI Quanta 600F; también se empleó un microscopio óptico para observar el ordenamiento y la esfericidad de las partículas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

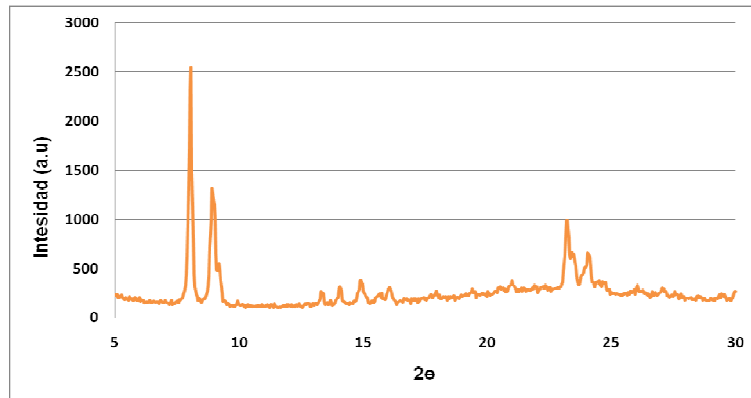
3.1 ESFERAS DE SILICATE-1

3.2 SELECCIÓN DE LA EMULSIÓN

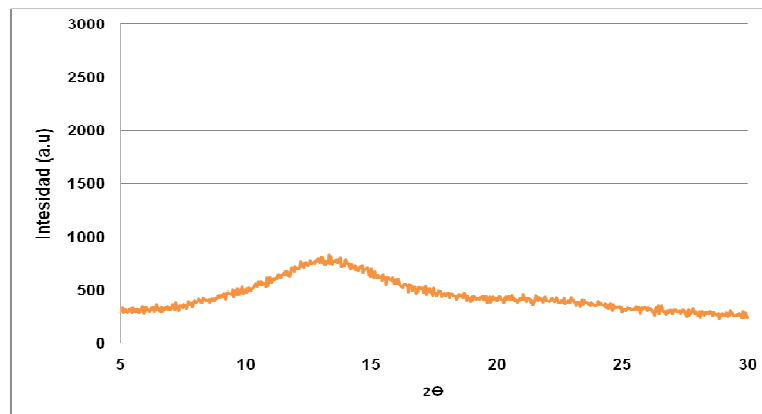
En la figura 7, se muestra los espectros de difracción de rayos X para la muestra de Silicate-1 preparadas con diferentes emulsiones.

En la Figura 7a, el difractograma de la emulsión hexadecano-P135 muestra picos correspondientes a los del tamiz molecular Silicate-1 y una alta pureza en sílice que se observa con un pronunciado pico garantizando el ordenamiento de los átomos en el interior del cristal, en la Figura 8 se muestran las fotos tomadas por el microscopio electrónico de barrido con algunas diferencias en la morfología de estas emulsiones con diferentes composiciones, siendo un buen resultado el tamiz molecular mostrado en la figura 8c ya que presenta esferas compactas y una buena estabilidad e interacción entre la fase aceitosa y la solución precursora de Silicate-1.

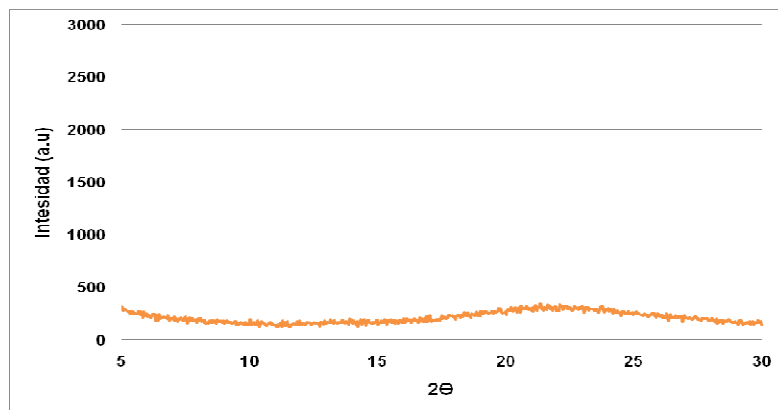
En la Figura 8a, la microemulsión de aceite mineral-P135 es difícil obtener partículas esféricas de Silicate-1, esto se debe que el aceite no es un buen medio dispersante, haciendo que la interacción entre la solución precursora de Silcate-1 - P135 sea débil y haya ruptura de las partículas impidiendo la formación de las esferas, además al realizar el respectivo análisis en el difractor de rayos X (Figura 7b) no se observan los picos que garanticen la cristalinidad y la alta pureza en Sílice que caracteriza este tamiz.



a)



b)



c)

Figura 7. Espectros de difracción de rayos X para las muestras de Silicate-1 preparadas con: a) Hexadecano + P135 b) Aceite mineral + P135 c) Aceite mineral + Span 80.

En la Figura 8b cuando se usó el aceite mineral y span 80 aparecen esferas rotas y no compactas, además se observan muchas partículas amorfas debido a que el span 80 no es un buen surfactante para obtener Silicate-1 a causa de que no existe una fuerte atracción entre la solución precursora de Silicate-1 y el surfactante; de igual manera se realizó el análisis de difracción de rayos X (XRD) y no se presentan los picos que garantizan el ordenamiento de los átomos en el tamiz de Silicate-1 como se observa en la Figura 7c.

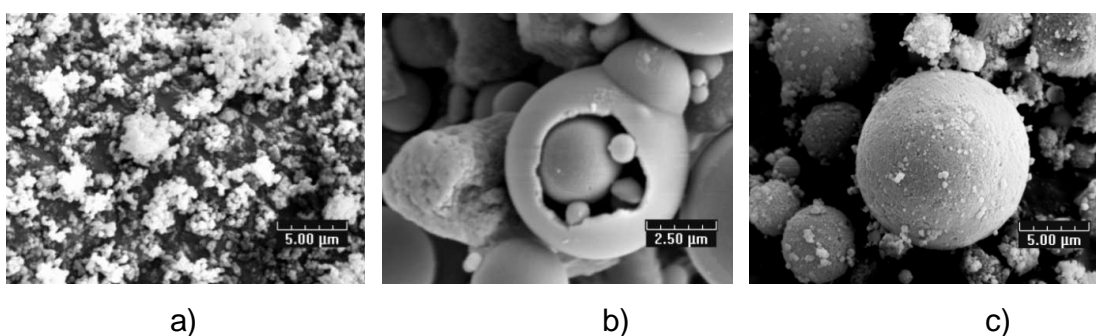


Figura 8. Imágenes del tamiz molecular Silicate-1 tomadas con el microscopio electrónico de barrido. Utilizando a) Aceite mineral y P135 1% b) Aceite mineral y Span 80 5% c) Hexadecano y P135 10%.

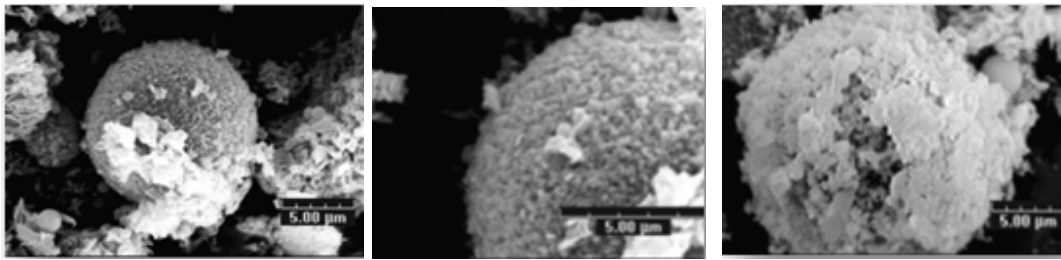
Reciente trabajo realizado por García ^[19], observa cómo era la estabilidad de las emulsiones por medio de la separación de fases a medida que transcurría el tiempo, siendo la combinación de hexadecano- P135 una microemulsión estable debido a que no hay separación de fase por varias semanas. Estudios realizados por Seungju Lee and Daniel F. Shantz ^[20] sobre la modificación de la morfología y tamaño de el tamiz molecular de Silicate-1 asistido por calentamiento convencional en una mezcla de aceite/agua/surfactante, encontraron un aumento en el diámetro de las partículas esféricas observando que el crecimiento de estas también depende de la identidad del surfactante. Según las investigaciones hechas acerca de estabilidad y crecimiento de partículas zeolíticas, se puede decir que la emulsión hexadecano-P135 es un buen resultado para realizar estudios sobre los efectos del microondas, la forma de la generación de las gotas en la emulsión y los efectos de la composición del surfactante sobre esta.

3.3 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL SURFACTANTE.

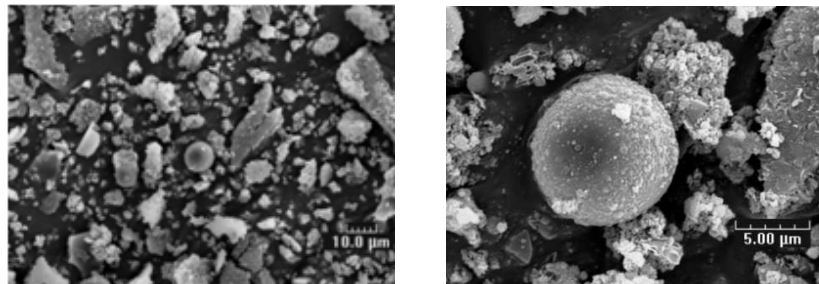
En la Figura 9 se observan los efectos de la composición del surfactante trabajando en el microondas Discover a una potencia de 300 W con un tiempo de calentamiento de 30 minutos y generando las gotas en la emulsión por medio de un agitador ultrasonido. Usando diferentes composiciones 0.79:0.01:0.2 H-S-M, 0.75:0.05:0.2 H-S-M, 0.7:0.1:0.2 H-S-M se obtuvieron partículas esféricas.

En la Figura 9c se puede observar que la composición 10% P135 en aceite hexadecano, da partículas esféricas de Silicate-1 a una temperatura de síntesis de 141°C, formando esferas compactas y uniformes que poseen un buen ordenamiento; con un diámetro entre 8-10 μ m, igual se demuestra que estas esferas son estables a la calcinación; mientras que con la composición 5% y 1 % de P135 se obtuvieron diferentes geometrías de partículas (amorfas y esféricas); sobre las partículas esféricas se observaron residuos de aceite debido a que en el momento de la agitación con el ultrasonido esta no fue suficiente para remover todo el aceite presente en la muestra.

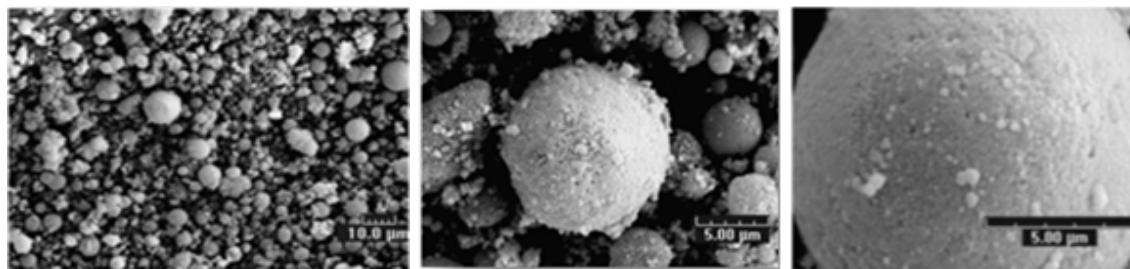
En la Figura 9 se observa que la variación del tamaño de las esferas no es tan significativa, pero se esperaba que a medida que se incrementaba la concentración del surfactante, el crecimiento de la esfera iba a ser mayor según el trabajo realizado por Seungju Lee y colegas ^[19], esta variación en el estudio se debe a que el medio acuoso utilizado no fue suficiente para que hubiera una mayor interacción de la parte hidrofílica del surfactante, perjudicando el crecimiento de la esfera, ya que el surfactante y la solución precursora juegan un papel importante en el crecimiento de las partículas esféricas.



a)



b)



c)

Figura 9. Imágenes del tamiz molecular Silicate-1 tomadas con el microscopio electrónico de barrido. Utilizando diferentes composiciones. a) 0.79:0.01:0.2 H-S-M b) 0.75:0.05:0.2 H-S-M, c) 0.7:0.1:0.2 H-S-M.

En la Tabla 6 se muestran los puntos máximos de temperatura y presión para cada una de las composiciones utilizadas para la preparación de la muestra de Silicate-1, tomadas por la información dada por el software del microondas Discover, en la Figura 10 se pueden observar un ejemplo de los perfiles de temperatura, presión y potencia para una muestra de hexadecano + 1% P135 que son realizados por el software, (ver ANEXO A la información de las demás muestras).

Tabla 6. Variación de la Temperatura y Presión con la composición de las diferentes emulsiones, donde P135 es el surfactante utilizado.

COMPOSICIÓN	GENERACIÓN GOTAS	Pmax	Tmax
		(Bar)	°C
1wt % P135	Ultrasonido	4	108
5wt % P135	Ultrasonido	7	132
10wt % P135	Ultrasonido	6	142
10wt % P135	Mesa giratoria	6	151

La información del Discover muestra que un incremento en la composición del surfactante implica un aumento de presión y temperatura. La temperatura recomendada para la formación de Silicate-1 es aproximadamente entre 142-151°C.

Este trabajo demuestra que diferentes composiciones de emulsión pueden ser usadas para cambiar morfología y estructura de las partículas de Silicate-1, sugiriendo que la interacción surfactante-solución precursora de Silicate-1 son los responsables de la unión de pequeñas partículas dentro de grandes esferas y además un versátil y útil acercamiento para fabricar sólidos cristalinos complejos que poseen propiedades únicas morfológicas.



Reaction

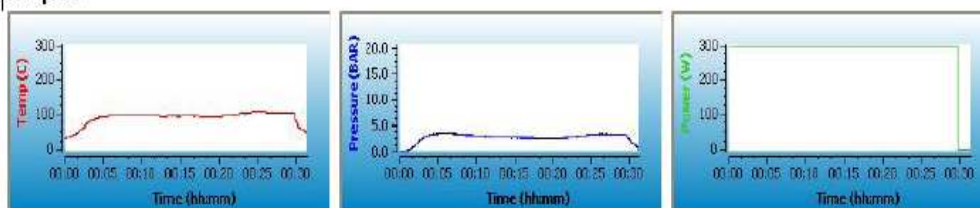
Silicalite-1 11/16/2007 12:36:01 PM User: shick 35mL Vessel

Method Run

Name: Silicalite-1
Type: Fixed Power

Power(W):	300
Time(mm:ss):	30:00
Control Temp(C):	300

Graphs



Reaction Notes

Reaction started: 11/16/2007 12:36:27 PM
 Reaction cooling started: 11/16/2007 1:06:28 PM
 Cooling/Reaction ended: 11/16/2007 1:08:09 PM

Reaction Completed Successfully!

Maximum temperature: 108 C
 Maximum pressure: 4 BAR
 Time to obtain setpoint: 00:00 mm:ss
 Time at setpoint: 30:01 mm:ss
 Time cooling: 01:41 mm:ss

Figura 10. Información dada por el software del microondas Discover

3.4 EFECTO DEL MICROONDAS

En la Figura 11 se muestran imágenes tomadas por el SEM, donde se observa que el tipo de microondas afecta la superficie de la esfera. Estas muestras se trabajaron con una composición de 0.7:0.1:0.2 H-S-M con el microondas Domestico y el Discover. Como se puede observar las muestras sintetizadas en el microondas Discover Figura 11b presentan una superficie rugosa en comparación a las muestras hechas con el Domestico Figura 11a. Estos resultados sugieren que el calentamiento del microondas juega un papel importante controlando la rugosidad de la superficie.

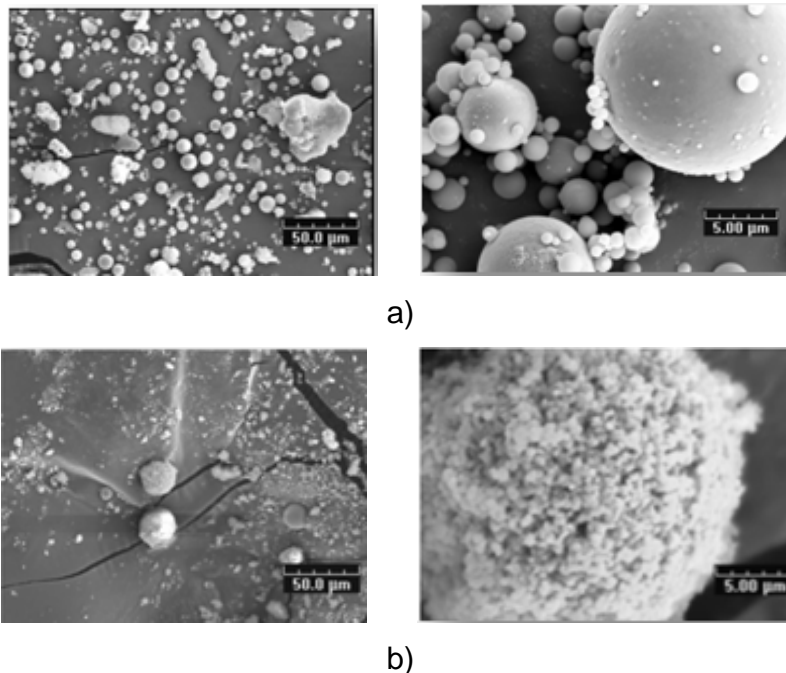


Figura 11. Imágenes del tamiz molecular Silicate-1 tomadas con el microscopio electrónico de barrido. Utilizando diferentes microondas. a) Microondas Domestico (100W, 30 min), b) Microondas Discover (300W, 30 min).

Las diferencias propias de morfología, al igual que la velocidad de nucleación obtenidas cuando fueron usados los dos microondas puedes ser relacionada por las diferencias en la forma de la transferencia de calor.

La estructura y morfología son función de la velocidad relativa de nucleación, crecimiento del cristal, temperatura y las condiciones de agitación. La uniformidad de la temperatura por calentamiento vía microondas es un factor clave en la morfología del tamiz molecular como se observó en este estudio.

Respecto a la velocidad del incremento de la temperatura en el Discover, es relativamente rápido y el calentamiento es más uniforme en comparación con el Domestico debido a la forma como están siendo absorbidas las radiaciones por la muestra, haciendo que exista la presencia de un gradiente de temperatura porque las radiaciones son absorbidas pero no uniformemente, entonces, el incremento de la temperatura en el Domestico es rápido pero no es uniforme dentro de la emulsión que se está sintetizando. El calentamiento producido por el microondas Discover, genera un campo de oscilaciones electromagnéticas por la interacción del microondas con las propiedades dieléctricas de los materiales, resultando la rotación molecular de los dipolos, y como una consecuencia, la energía disipada como calor por resistencia interna para esa rotación. Las radiaciones del microondas Discover son absorbidas directa y uniformemente dentro de la mezcla que se está sintetizando.

Según las limitaciones dadas por los microondas respecto a la potencia, se puede decir que el efecto de potencia de calentamiento no influye en la obtención del tamiz molecular de silicate-1 al menos de manera directa pues solo se vio afectado en la morfología.

En los estudios realizados para la obtención de zeolitas se demuestra que la síntesis en microondas toman considerablemente menos tiempo que las técnicas convencionales sobre un orden de magnitud, por ejemplo 10 minutos en el microondas versus 10-50 horas por calentamiento convencional de la zeolita NaY^[21] o 2 horas versus 14 días para la síntesis de MCM-41^[22].

Sin embargo estas considerables diferencias dependen del propósito de cada laboratorio, en este caso es la síntesis del tamiz molecular de Silicate-1 en un tiempo de 30 minutos versus 96 horas que es el tiempo de calentamiento trabajado por Seungju Lee and Daniel F. Shantz ^[7] por calentamiento convencional. Muchos factores deben ser considerados en el momento de comparar síntesis asistidas por microondas. Pocos autores han tenido esto en cuenta, al momento de preparar materiales microporosos, particularmente a la hora de comparar sus estudios, debido a que las metodologías utilizadas pueden estar enfocados en caminos diferentes, tales como la variación de la velocidad de la temperatura o el método de agitación de la mezcla o como en este caso que se está comparando con un autor que trabajo con otro tipo de surfactante pudiendo ser esto un efecto significativo.

De todo esto, se puede concluir que los efectos del microondas en las síntesis de zeolitas puede ser dividido en dos partes – “efecto térmico” y “efecto microondas”. El efecto térmico se refiere al calentamiento rápido y homogéneo del microondas. El efecto de microondas hace referencia a los cambios de morfología de la zeolita al ser sometida a radiaciones electromagnéticas.

3.5 EFECTO DE LA GENERACIÓN DE LAS GOTAS EN LA EMULSIÓN.

En la Figura 12 se muestra las fotos tomadas por el SEM para una muestra de Silicate-1 hecha con una micro emulsión de composición 0.7:0.1:0.2 H-S-M usando la mesa giratoria. Las partículas formadas son esféricas y con un diámetro entre 8-12 μ m.

El método de la mesa giratorio genera gotas uniformes y se esperan partículas con superficie lisa, pero este método produce dos morfologías diferentes al realizar la síntesis con el microondas Domestico (superficie lisa) y el Discover (superficie rugosa).

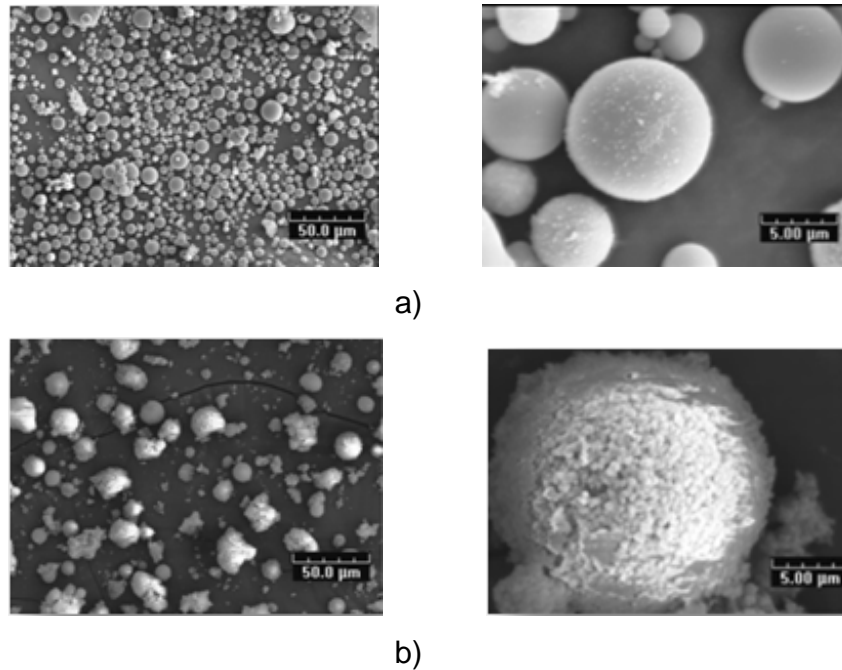


Figura 12. Imágenes del tamiz molecular Silicate-1 tomadas con el microscopio electrónico de barrido utilizando la mesa giratoria con el microondas: a) Domestico (100W, 30min), b) Discover (300W, 30min)

Del estudio de este efecto, se esperaba que usando la mesa giratoria las gotas de la solución precursora fueran a estar distribuidas de una manera homogénea y se obtendría una superficie lisa, pero se observó que el método de generación de las gotas en la emulsión, no tiene nada que ver con la morfología. Cuando se utilizó como método de generación de gotas en la emulsión, el ultrasonido con el microondas Discover, se obtuvieron tamices moleculares con superficie rugosa (ver Figura 10b); en este caso se trabajó el tamiz molecular usando la mesa giratoria y el microondas Discover (ver Figura 12b) se observa que la superficie es rugosa también. De esto se puede decir que para obtención de una superficie lisa se puede realizar por dos métodos, mesa giratoria o ultrasonido con el microondas Domestico.

Entonces se concluye que el método usado para la generación de las gotas en la emulsión del tamiz molecular de Silicate-1 no es importante, porque cuando se usaron la mesa giratoria y el agitador ultrasonido con el microondas Discover se obtuvo la misma morfología rugosa de la zeolita Silicate-1.

4. CONCLUSIONES

- ✓ Se sintetizaron tamices moleculares de Silicate-1 con morfología esférica, con altos rendimientos en tiempos de calentamiento, sustancialmente cortos debido a la velocidad y uniformidad del calentamiento producido por los microondas.
- ✓ Se obtuvo el tamiz molecular de silicate-1 utilizando el horno microondas Discover a una potencia de 300 W con superficie rugosa, a diferencia con el microondas Domestico en el que se usó una potencia de 100W y se obtuvo un tamiz con superficie lisa.
- ✓ Se observó que al aumentar la composición de surfactante en la emulsión se producen esferas más compactas y definidas debido a la interacción surfactante – solución precursora de Silicate-1; sin embargo la composición del surfactante no afecta el tamaño de las esferas significativamente encontrando tamaños que oscilan entre los 8 y 10 micrómetros.
- ✓ El método de la generación de las gotas de la solución precursora en la emulsión no afecta la morfología de los tamices debido a que tanto con el procedimiento de la mesa giratoria como el de ultrasonido se produjeron tamices de superficie lisa en el microondas Domestico y de superficie rugosa en el Discover.

5. RECOMENDACIONES

Como parte complementaria al estudio realizado se sugiere incrementar el estudio de las variables que puedan afectar la obtención del tamiz molecular de Silicate-1 como los son la variación de la temperatura y tiempo de permanencia en el microondas. Además sería conveniente observar cómo es afectado el tamiz molecular si la solución precursora es preparada el mismo día del experimento o con anterioridad.

Por otra parte un análisis con Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) complementaria los resultados obtenidos en este trabajo ya que brindaría información acerca del espaciamiento interplanar de la estructura.

BIBLIOGRAFIA

1. Weitkamp, J., *Zeolites and catalysis. Solid State Ionics, Science direct* 2000. 131(1-2): p. 175-188.
2. R.M. Barrer In: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London Hardcover (1982).
3. Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves: Structure. Chemistry and Use*, 1974.
4. Valtchev, V.P., A.-C. Faust, and J. Lezervant, *Rapid synthesis of silicalite-1 nanocrystals by conventional heating. Microporous and Mesoporous Materials, Science direct*, 2004. 68(1-3): p. 91-95.
5. Geoffrey A. Tompset, *Microwave Synthesis of Nanoporous Materials. ChemPhysChem* 2006. 7 p. 296-319.
6. Valtchev, V.P., A.-C. Faust, and J. Lezervant, *Rapid synthesis of silicalite-1 nanocrystals by conventional heating. Microporous and Mesoporous Materials, Science direct* 2004. 68(1-3): p. 91-95.
7. Lee, S. and D.F. Shantz, *Zeolite Growth in Nonionic Microemulsions: Synthesis of Hierarchically Structured Zeolite Particles. Science direct* 2005. 17 p. 409-417.
8. Hoz, A.d.I., A. Diaz-Ortiz, and A. Moreno, *Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. Science direct* 2005. p. 164-178.
9. Hedlund, J., et al., *A masking technique for high quality MFI membranes. Journal of Membrane Science*, 2003. 222(1-2): p. 163-179
10. Cundy, C.S., J.O. Forrest, and R.J. Plasted, *Some observations on the preparation and properties of colloidal silicalites. Part I: synthesis of colloidal silicalite-1 and titanosilicalite-1 (TS-1). Microporous and Mesoporous Materials, Science direct* 2003. 66(2-3): p. 143-156.
11. Yan-Xia Jiang, Di Si, Sheng-Pei Chen, Shi-Gang Sun, *Self-Assembly Film of Zeolite Y Nanocrystals Loading Palladium on an Au Electrode for Electrochemical Applications. Science direct* 2006. p. 1173-1178.
12. Bonhomme, F., M.E. Welk, and T.M. Nenoff, *CO2 selectivity and lifetimes of high silica ZSM-5 membranes. Microporous and Mesoporous Materials, Science direct* 2003. 66(2-3): p. 181-188.

13. Geoffrey A. Tompsett, *Microwave Synthesis of Nanoporous Materials*. *ChemPhysChem* 2006.7 p. 296-319.
14. Wm Curtis Conner and Geoffrey Tompsett. Department of Chemical Engineering, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts *Microwave Synthesis of Zeolites: 1. Reactor Engineering* *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 13913-13920
15. Dutta, P. K.; Jakupca, M.; Reddy, K. S. N.; Salvati, L. *Nature* 1995, 374, 44-46.
16. Yates, M. Z.; Ott, K. C.; Birnbaum, E. R.; McCleskey, T. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 476-478.
17. Manna, A.; Kulkarni, B. D.; Ahedi, R. K.; Bhaumik, A.; Kotasthane, A. N. *J. Coll. Int. Sci.* 1999, 213, 405-411.
18. *Microwaves in Organic Synthesis, Second edition*. Edited by A. Loupy Copyright 8 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
19. Nataly Garcia Vargas, *Estudio de la Síntesis de microesferas de carbón mesoporoso ordenado usando el método ESE*. 2008, Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga Colombia.
20. Seungju Lee and Daniel F. Shantz; *Modifying zeolite particle morphology and size using water/oil/surfactant mixtures as confined domains for zeolite growth*. *Chem Commun.* , 2004 , 680 – 681.
21. *Microwave synthesis of zeolite membranes: a review* Y. Li, W. Yang / *Journal of Membrane Science* 316 (2008) 3–17
22. Kyoung-Ku Kang, Chan-Ho Park and Wha-Seung Ahn . *Microwave preparation of a titanium-substituted mesoporous molecular sieve*, *Catalysis Letters* 59 (1999) 45–49

ANEXO A. INFORMACION DEL DISCOVER

- 1) Microondas Discover (300W, 30min), 0.79:0.01:0.2 H-S-M. Generación:
Ultrasonido

JEONG Research Group



Reaction

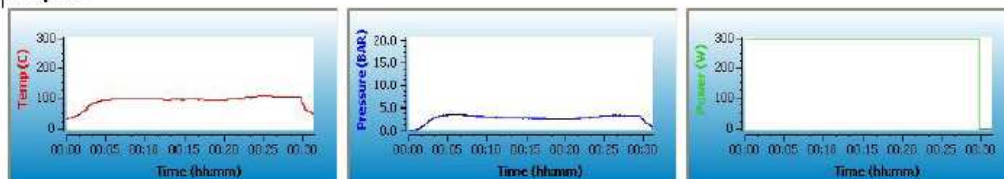
Silicalite-1 11/16/2007 12:36:01 PM User: shick 35mL Vessel

Method Run

Name: Silicalite-1
Type: Fixed Power

Power(W):	300
Time(mm:ss):	30:00
Control Temp(C):	300

Graphs



Reaction Notes

Reaction started: 11/16/2007 12:36:27 PM
Reaction cooling started: 11/16/2007 1:06:28 PM
Cooling/Reaction ended: 11/16/2007 1:08:09 PM

Reaction Completed Successfully!

Maximum temperature: 108 C
Maximum pressure: 4 BAR
Time to obtain setpoint: 00:00 mm:ss
Time at setpoint: 30:01 mm:ss
Time cooling: 01:41 mm:ss

2) Microondas Discover (300W, 30min), 0.75:0.05:0.2 H-S-M. Generación:
Ultrasonido

JEONG Research Group



Reaction

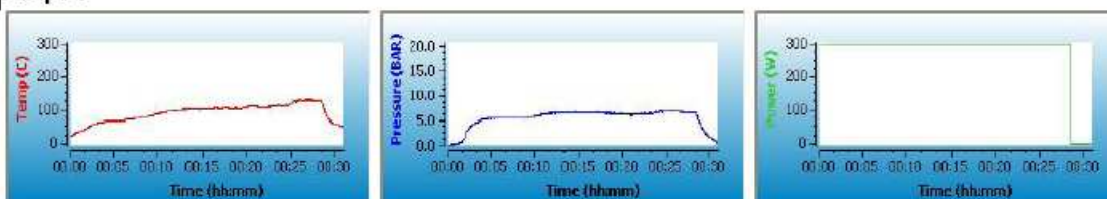
Silicalite-1 11/16/2007 2:12:20 PM User: shick 35mL Vessel

Method Run

Name: Silicalite-1
Type: Fixed Power

Power(W):	300
Time(mm:ss):	30:00
Control Temp(C):	300

Graphs



Reaction Notes

Reaction started: 11/16/2007 2:12:42 PM
Reaction cooling started: 11/16/2007 2:42:42 PM
Cooling/Reaction ended: 11/16/2007 2:45:09 PM

Reaction Completed Successfully!

Maximum temperature: 132 C
Maximum pressure: 7 BAR
Time to obtain setpoint: 00:00 mm:ss
Time at setpoint: 30:00 mm:ss
Time cooling: 02:27 mm:ss

3) Microondas Discover (300W, 30 min); 0.7:0.1:0.2 H-S-M. Generación: Mesa giratoria.

JEONG Research Group



Reaction

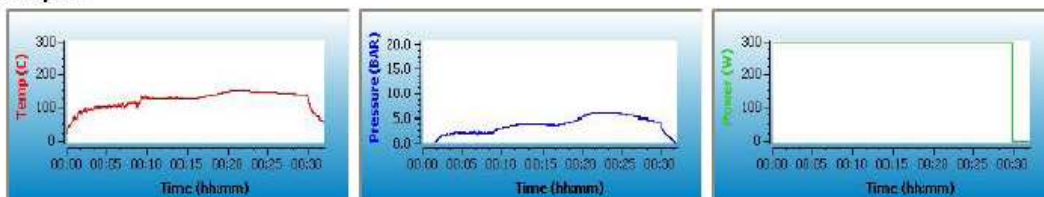
Silicalite-1 1/22/2008 11:32:54 AM User: shick 35mL Vessel

Method Run

Name: Silicalite-1
Type: Fixed Power

Power(W):	300
Time(mm:ss):	30:00
Safe Temp(C):	300

Graphs



Reaction Notes

Reaction started: 1/22/2008 11:33:20 AM
Reaction cooling started: 1/22/2008 12:03:20 PM
Cooling/Reaction ended: 1/22/2008 12:05:34 PM

Reaction Completed Successfully!

Maximum temperature: 151 C
Maximum pressure: 6 BAR
Time to obtain setpoint: 00:00 mm:ss
Time at setpoint: 30:00 mm:ss
Time cooling: 02:14 mm:ss

4) Microondas Discover (300W, 30 min); 0.7:0.1:0.2 H-S-M. Generacion: Ultrasonido.

JEONG Research Group



Reaction

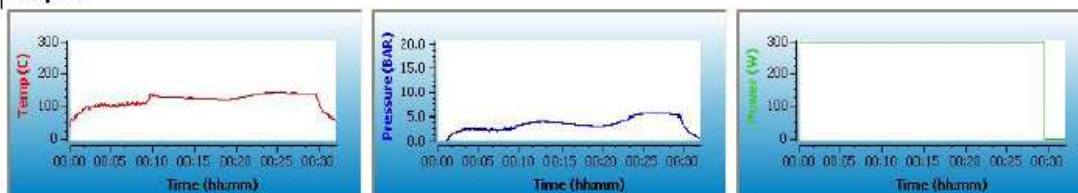
Silicalite-1 1/21/2008 2:13:35 PM User: shick 35mL Vessel

Method Run

Name: Silicalite-1
Type: Fixed Power

Power(W):	300
Time(mm:ss):	30:00
Safe Temp(C):	300

Graphs



Reaction Notes

Reaction started: 1/21/2008 2:14:01 PM
Reaction cooling started: 1/21/2008 2:44:02 PM
Cooling/Reaction ended: 1/21/2008 2:46:31 PM

Reaction Completed Successfully!

Maximum temperature: 142 C
Maximum pressure: 6 BAR
Time to obtain setpoint: 00:00 mm:ss
Time at setpoint: 30:01 mm:ss
Time cooling: 02:29 mm:ss