



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

Preparación y Caracterización de Microreactores con Catalizador Ru soportado en Mordenita

Proyecto Fin de Carrera

Autora: Déborah Braga Ceribeli

Tutora: Reyes Mallada Viana

ÍNDICE

1. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO.....	3
2. OBJETIVO.....	5
3. SISTEMA EXPERIMENTAL	6
3.1. SÍNTESIS DE SEMILLAS	6
3.2. MICROCHIPS UTILIZADOS, SIEMBRA.....	9
3.3. SÍNTESIS DEL MICROCHIP EN AUTOCLAVE	16
3.4. INTERCAMBIO IÓNICO.....	18
4. RESULTADOS.....	19
4.1. SÍNTESIS DE SEMILLAS	19
4.2. SIEMBRA DE SEMILLAS EN MICROCHIPS.....	27
4.3. SÍNTESIS DE MORDENITA EN MICROCHIPS.....	34
4.4. INTERCAMBIO IÓNICO.....	44
5. CONCLUSIONES.....	45
ANEXO I	46
Parámetros Dynamic Light Scattering (DLS).....	46
ANEXO II	48
Parámetros y resultados de la medida del potencial Z.....	48
BIBLIOGRAFIA.....	51

1. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO

El interés por el estudio de los microreactores ha aumentado considerablemente en los últimos años. Los microreactores son miniaturas de sistemas de reacciones en flujo continuo, con elevada relación área/volumen de $\sim 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ [1].

En estudios más recientes se intenta mejorar la difusión del flujo a través del microreactor, analizando la cantidad de catalizador sólido depositado en los microreactores. Al reducir la cantidad, se consigue mejorar la difusión, permitiendo que las reacciones se lleven a cabo con más eficiencia. Existen dos métodos para la incorporación del catalizador en los microreactores. El método 1 consiste en un lecho micro empaquetado enriquecido con el catalizador mientras que el método 2 consiste en depositar una fina capa o siembra de catalizador revistiendo las paredes del microreactor.

En los dos métodos existen inconvenientes a sus aplicaciones, el primer método tiene una alta caída de presión a través del lecho micro empaquetado, lo que dificulta la transferencia de materia. En el método 2, lo más habitual en los experimentos no es crear una fina capa o siembra, sino que ocupar todo el volumen del microreactor. Este problema se soluciona, utilizando nano y/o micro escalas de recubrimiento [1]. La Figura 1 es un ejemplo del método 2, donde se muestran cuotas del volumen disponible en el microreactor antes y después del recubrimiento de su superficie.

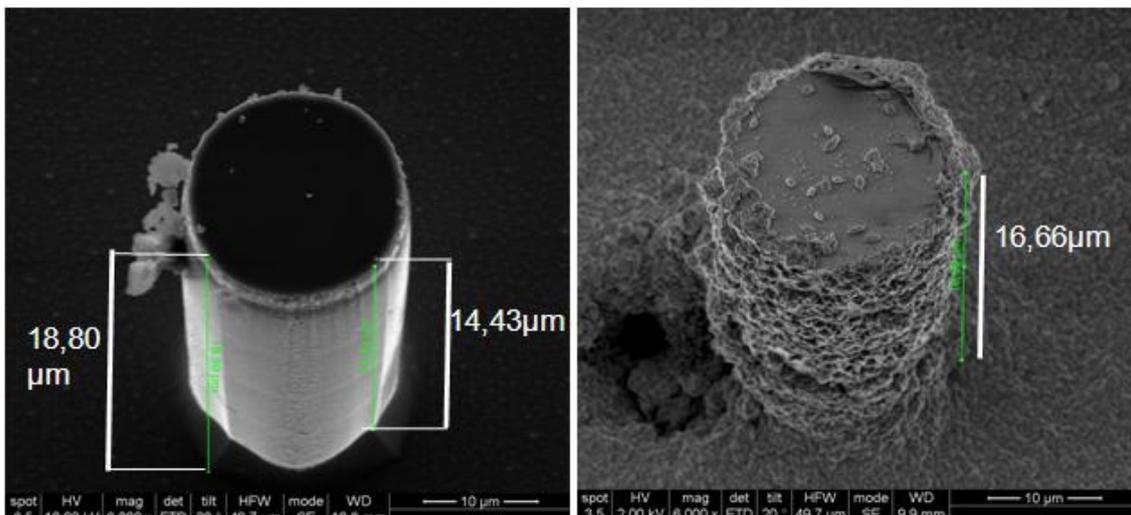


Figura 1: Representa el volumen disponible en el microreactor después de aplicar un recubrimiento de semillas de mordenita para posterior tratamiento e incorporación del catalizador de rutenio. Las dos fotografías tienen referencia SEM con inclinación de 20°, 10μm y aumento de 6000

En un estudio anterior [1] se preparó un microreactor con catalizador de rutenio soportado en una fina capa de nanofibras de carbono Ru/CNF, con el propósito de reducir la toxicidad del agua involucrada en proceso de ozonización de bromuro, eliminando el BrO_3^- . Sin embargo experimentalmente se observó que este microreactor tiene una gradual desactivación del catalizador debido a:

- Sinterización del catalizador, por la formación de coque desde especies orgánicas, durante la reducción de bromato.
- Formación de $\text{Ru}(\text{OH})_x$ en la superficie del catalizador en la presencia de agua, eliminando sus centros activos.

Debido a la desactivación del Ru/CNF en este proyecto se propone una alternativa, que es un microreactor con catalizador de rutenio soportado en mordenita. La construcción del nuevo microreactor empieza sintetizando y caracterizando semillas de mordenita. Las semillas se preparan con síntesis hidrotermal en un autoclave a elevada presión y temperatura. La caracterización, se realiza con análisis de difracción de rayos X (XRD), determinación del tamaño y distribución de semillas con Dynamic Light Scattering (DLS), además se determina la concentración y la carga de las semillas con medidas del potencial Z.

Una vez sintetizadas y caracterizadas las semillas de mordenita, se estudia la atracción electrostática de las semillas y la superficie donde serán depositadas. Si se repelen, es importante modificar la carga de la superficie, recubriéndola con una disolución de carga opuesta, para después pasar el flujo de semillas. Posteriormente las semillas sembradas pasan por un proceso de síntesis en un autoclave también a elevada presión y temperatura, para que crezcan y cristalicen, la cristalización se comprueba en fotografías SEM.

Al finalizar la etapa de cristalización, se llega al último proceso o etapa de la construcción del microreactor, que es el intercambio iónico. Con esta técnica se introduce el catalizador de rutenio en la estructura tetraédrica de la mordenita. La efectividad de este método se comprueba con un análisis de SEM_EDX que nos da información del tipo y proporción de los átomos que existen en la muestra.

2. OBJETIVO

El presente proyecto de ingeniería química reúne una serie de experimentos destinados a construir un microreactor catalítico. El diseño del microreactor le permite trabajar en continuo, gracias a su carcasa con estructura adaptada para la circulación de micro caudales. En el interior de la carcasa se incorpora el microchip, que tiene fijado en su superficie el catalizador Ru soportado en mordenita.

En la Figura 2 se muestra un esquema del procedimiento para construir el microreactor. Las etapas de la construcción del microreactor se pueden resumir en las siguientes:

- Síntesis de las semillas de MOR
- Siembra uniforme de las semillas de MOR sobre el microchip
- Síntesis hidrotermal de la capa de MOR
- Intercambio iónico para introducir el catalizador Ru.

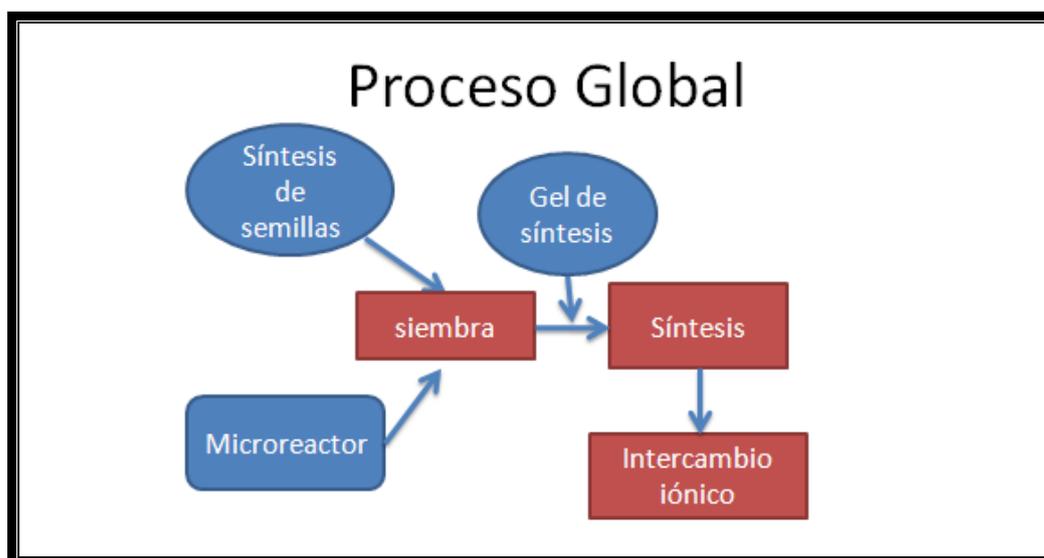


Figura 2: Ilustración del método usado para construir el microreactor

3. SISTEMA EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS DE SEMILLAS

Las semillas se preparan a partir de un gel que contiene una fuente de silicio y una fuente de aluminio, disueltas en medio básico con hidróxido de sodio. El gel junto a pequeñas cantidades de semillas comerciales de mordenita, se introducen en un autoclave a temperatura y presión elevada para llevar a cabo la síntesis de semillas.

La composición química del gel es lo que determina la síntesis de un tipo de una zeolita u otra. En la preparación de la mordenita se utiliza un gel con la siguiente composición química, según la referencia [2]



Inicialmente se preparan dos disoluciones, una que contiene la fuente de silicio (A) y otra la de aluminio (B). En la Tabla 1 se presentan las cantidades de los reactivos utilizados para preparar 50,7g de gel.

Tabla 1: Cantidades de reactivos utilizados en la síntesis de Mordenita

Disolución A			Disolución B	
NaOH 6M		3.5 mL	NaOH 6M	2.9 mL
LUDOX 40% AS		13.995g	NaAlO ₂	1.002g
H ₂ O		10 mL	H ₂ O	18.9 mL

En la Figura 3 se muestra un esquema del procedimiento para preparar las semillas. Una vez preparadas las disoluciones A y B se dejan agitando durante 16h. Pasado el tiempo de agitación hay que añadir la disolución B lentamente sobre A. Consecutivamente se añaden 0.4g de semillas comerciales (Tosoh corporation H-MOR SiO₂/Al₂O₃ = 200), que suponen un 0.8% de la masa total del gel. Una vez juntas las disoluciones y las semillas comerciales se dejan agitando durante 1h.

La disolución A es de color blanco y viscosa, mientras que la disolución B es transparente y con una viscosidad similar al agua. La disolución resultante de mezclar A+B es muy viscosa y blanca.

Para finalizar la síntesis de semillas, la disolución preparada se introduce en un autoclave, que irá a una estufa a 150°C de temperatura durante 24h, es importante comprobar que el autoclave no tiene perdidas y que está correctamente cerrado. Pasadas las 24h se retira el autoclave con guantes secos, para enfriarlo se pone en la fregadera vacía y se llena de agua, una vez frío, se abre en el banco de trabajo con gafas de protección y guantes de látex.

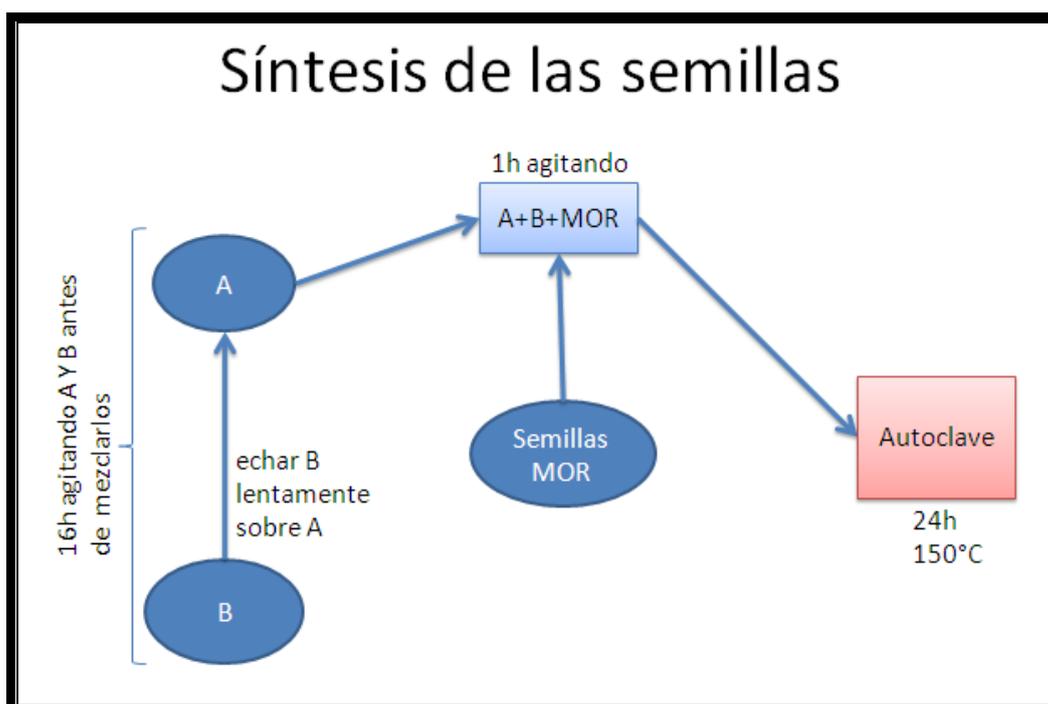


Figura 3: Procedimiento para la Síntesis semillas

Todas las semillas obtenidas en la síntesis, deben ser centrifugadas. Esta es una etapa de separación, cuyo objetivo es lavar, bajar el pH de las disoluciones y conseguir separar las semillas de menor tamaño de las demás. Es importante antes de cada centrifugado sonicar la disolución durante unos cinco minutos aproximadamente, para que las semillas se separen con más facilidad.

En la Figura 4 aparece un esquema del proceso, que consiste en transferir el líquido del tubo de menos rpm al siguiente de más rpm. Posteriormente se rellena el tubo de menos rpm, con agua destilada y se centrifuga otra vez a la misma velocidad para comprobar que realmente se separaron las semillas por tamaño. Si se observa alguna turbidez hay que recoger el líquido y centrifugarlo a más velocidad. El proceso se repite varias veces hasta que el líquido obtenido en cada centrifugado sea transparente. Se trata de un proceso continuo que va pasando la disolución de un tubo a otro, aumentando lentamente la concentración de las disoluciones de más rpm.

En el esquema, el primer tubo se centrifuga a 2000rpm durante 3min y se obtiene una disolución turbia R1 y las semillas F1. A continuación se recoge R1 para seguir centrifugando a 4000rpm. El tubo de 2000rpm se queda vacío y se rellena con agua destilada, una vez lleno, se agita y se sonica, para volver a centrifugar a 2000rpm. Si después de centrifugar se observa que quedan semillas en suspensión, se debe recoger el líquido para centrifugar a 4000rpm, esto ocurre porque las semillas pequeñas pueden quedar atrapadas en las semillas de mayor tamaño. Este proceso se repite hasta que no exista turbidez en R1. En los demás tubos también se realiza el centrifugado de igual manera.

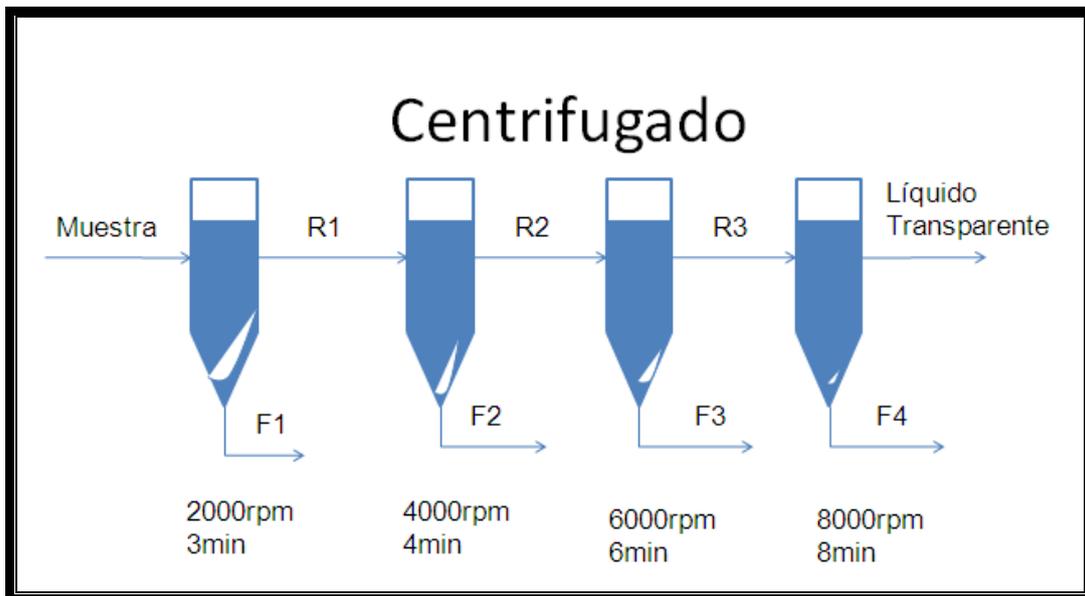


Figura 4: Esquema de separación y lavado de las semillas

3.2. MICROCHIPS UTILIZADOS, SIEMBRA

Los microchip fueron preparados según la referencia [1] sobre un sustrato plano u oblea de silicio, que previamente se limpia con ácido nítrico. Posteriormente se utiliza la técnica de litografía óptica o UV, para crear o grabar canales con pilares ordenados y equidistantes, al finalizar el proceso de grabado se realiza otra limpieza de la superficie. El microchip ahora con canales y pilares pasa a la siguiente etapa que es la oxidación húmeda, en esta etapa se deposita una fina capa SiO_2 sobre la superficie, donde se puede aplicar un recubrimiento de aluminio o níquel mediante la técnica de deposición física de vapor.

Los microchips son clasificados según el tipo de recubrimiento depositado en la superficie de SiO_2 o superficie útil del microreactor, que es donde se realiza la siembra. Los recubrimientos utilizados en los experimentos de este proyecto son:

- Aluminio con capas de 50nm, 75nm y 100nm
- Níquel
- Oxido de silicio

La mayoría de los microchip utilizados en los experimentos son de recubrimiento de aluminio, estos microchips tienen la superficie con carga negativa, este es debido a que la capa más superficial del recubrimiento de aluminio esta oxidada por el aire.

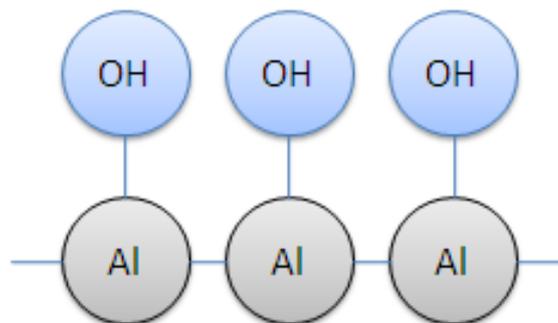


Figura 5: Ilustración de la superficie oxidada del microchip de aluminio

Se mide el volumen de los microchips suponiendo que tiene una superficie útil plana, a continuación para obtener resultados más exactos se tiene en cuenta la distribución de los pilares y se calcula el volumen ocupado por ellos. En la figura 6 se muestran las distintas distribuciones de los pilares.

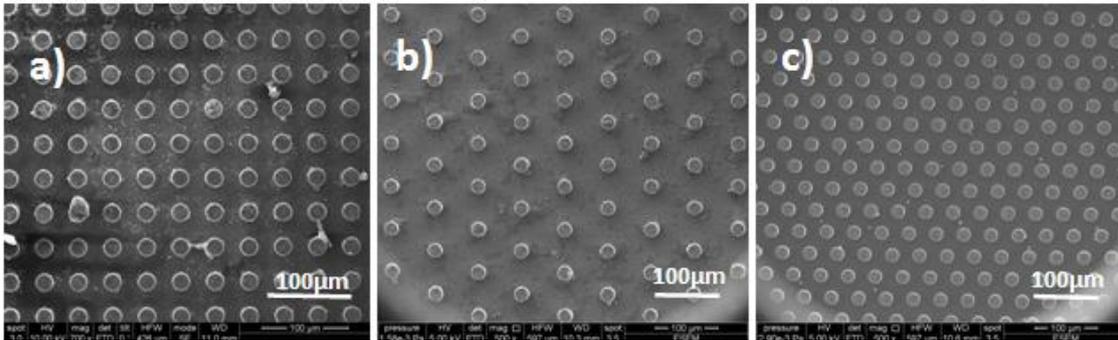


Figura 6: Fotografía de los tres tipos de microchip según la distribución de los pilares

Todos los microchip tienen forma rectangular con un área total $5 \times 35 \text{ mm}^2$ y 1mm de espesor. En el centro se encuentra el área útil, que mide $1 \times 30 \text{ mm}^2$ y $53 \mu\text{m}$ de espesor. El espesor de $53 \mu\text{m}$ se calcula a partir de la Figura 7, donde aparece la cuota del espesor del microchip de $18,13 \mu\text{m}$, hay que tener en cuenta que la fotografía esta inclinada a 20° y que la cuota no se obtiene directamente sino que se calcula el espesor aplicando el teorema de Pitágoras.

Base	$1000 \mu\text{m}$
Altura	$30000 \mu\text{m}$
Espesor	$53 \mu\text{m}$
Volumen	$1590000000 \mu\text{m}^3$
Volumen	$1.59 \mu\text{L}$

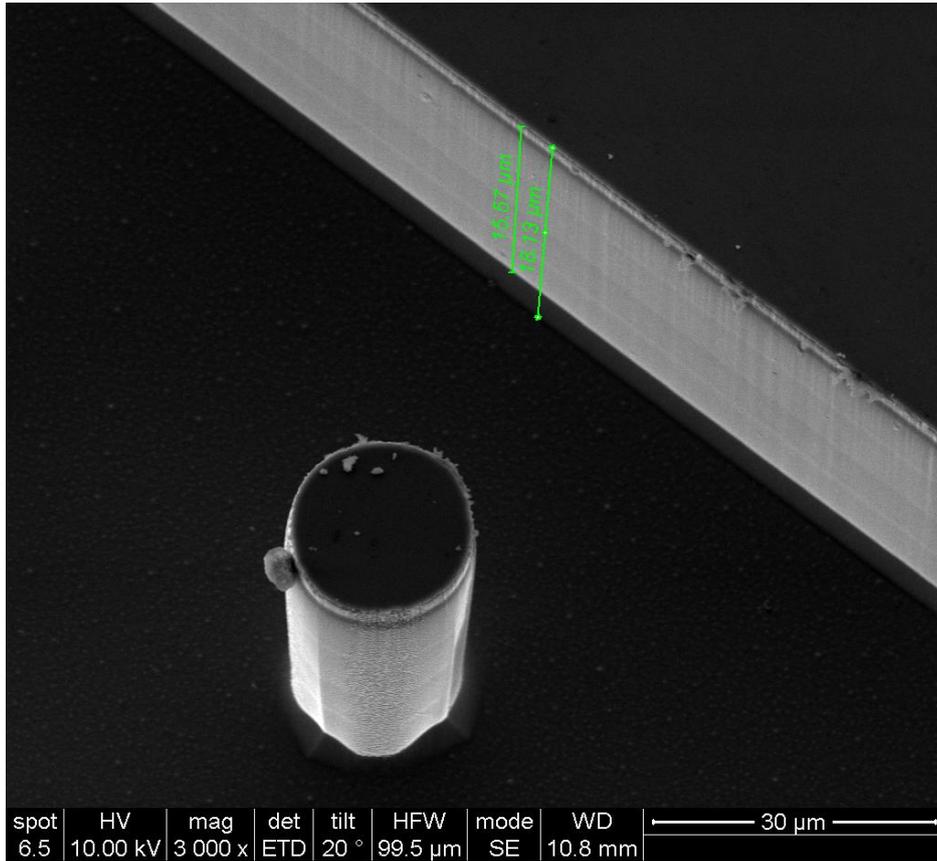


Figura 7: Ilustración de las dimensiones del microchip, donde aparece acotado su espesor

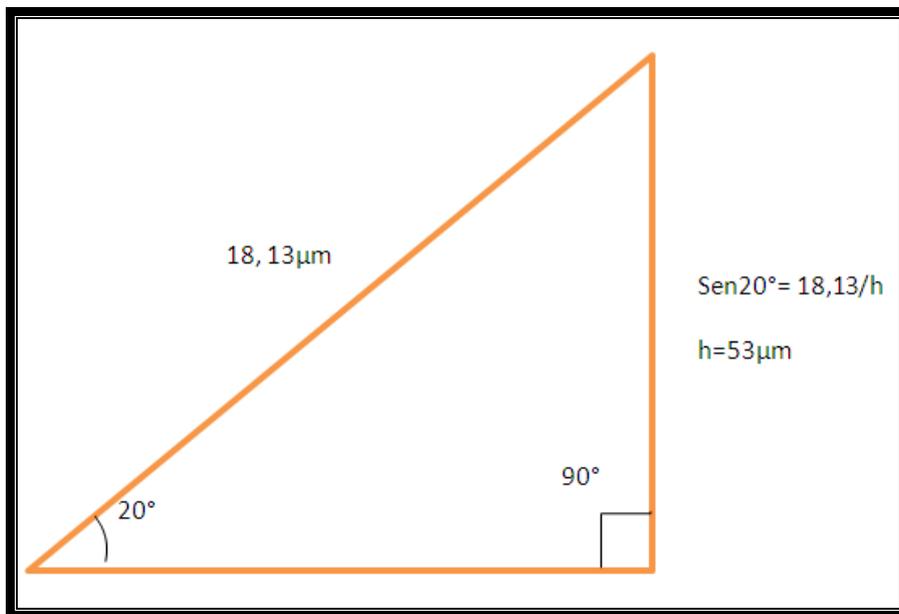


Figura 8: Cálculo del espesor aplicando el teorema de Pitágoras.

El cálculo del volumen ocupado por los pilares, se realiza para un microchip del tipo b) que se encuentra en la Figura 6. Primero se cuenta el número de pilares partir de la figura 9. Posteriormente se hace el cálculo del volumen ocupado por un pilar, las dimensiones de diámetro y longitud se obtienen respectivamente de las Figuras 7 y 10.

Altura microchip	30000 μm
Base microchip	1000 μm
Nº de pilares en la base 1000 μm	14
Nº de pilares en 30000 μm	420
Total pilares (14x420)	5880
Diámetro pilar	20 μm
Longitud pilar	43 μm
Volumen 1 pilar $2\pi R^2 L$	27018 μm^3
Volumen de 5880 pilares (μm^3)	158864057 μm^3
Volumen de 5880 pilares (μL)	0,16 μL
Volumen microchip	1.43 μL

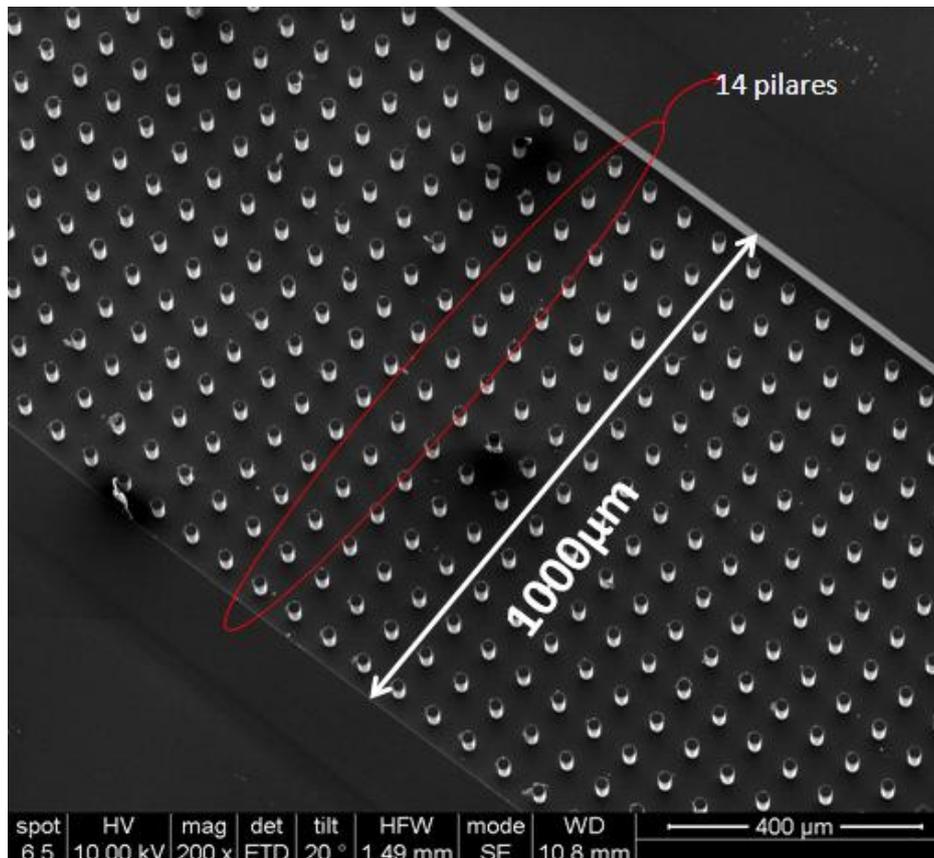


Figura 9: Ilustración del número de pilares que existen en 1000 μm

El número de pilares a lo largo de las 30000 μm , que se obtiene través de la siguiente aproximación: si en 1.000 μm hay 14 pilares, en una longitud 30.000 μm debe existir 420 pilares.

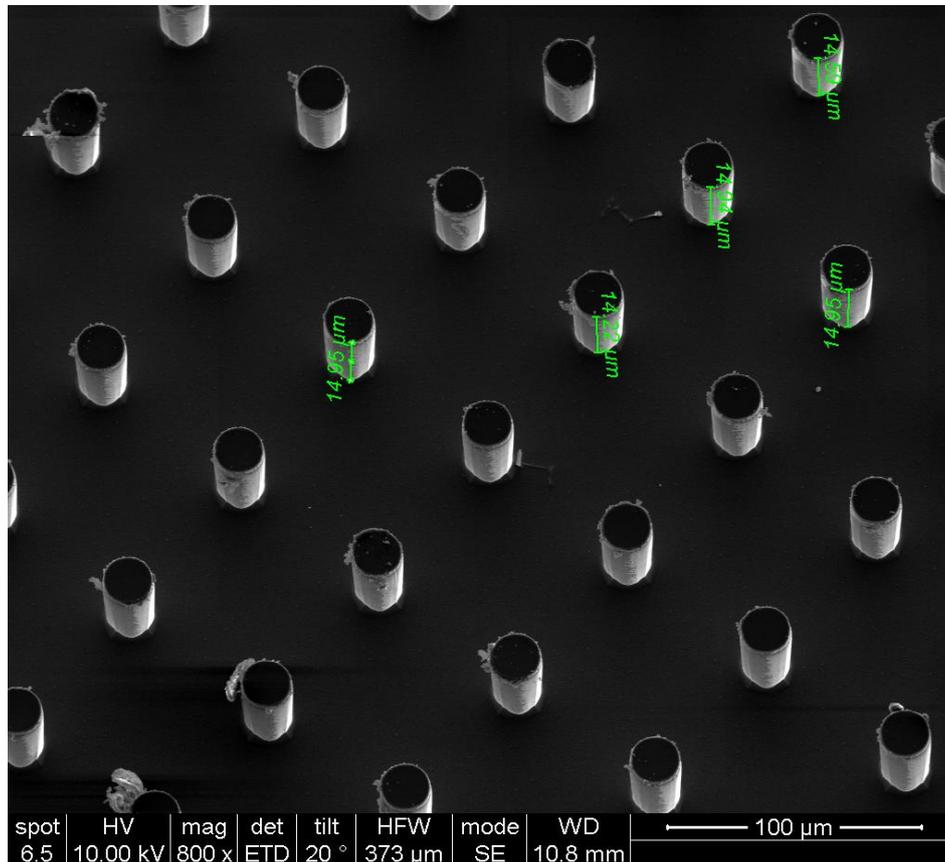


Figura 10: Fotografía con cuotas de longitud de distintos pilares, realizada a 20° de inclinación, se hace la media de los valores que aparecen: 14,72

En la Tabla 2 aparece el resumen de los volúmenes. Los pilares ocupan un 10% del volumen total, al despreciarlos se produce un error del 11,18%.

Tabla 2: Resumen de los volúmenes calculados

Volumen del microreactor despreciando el volumen ocupado por los pilares	1,59 μL
Volumen de todos los pilares	0,16 μL
Volumen del microreactor considerando el volumen ocupado por los pilares	1,43 μL

SIEMBRA

La siembra consiste en pasar la disolución de semillas MOR dentro de la carcasa donde se encuentra el microchip, para que las semillas se adhieran a la superficie útil del microchip formando una fina capa. El tamaño de las semillas de mordenita adecuado para la siembra es de 200nm a 50nm.

Para pasar el flujo de las disoluciones se utiliza una bomba de jeringa PHD/ULTRA HARVARD, donde se fija el caudal que se necesita así como el tiempo de inyección de flujo, con el parámetro de force level a 100%.

Es importante limpiar los microchips antes de sembrarlos, la limpieza se hace sumergiéndolos en etanol y sonicándolos unos 5s, luego se seca con aire. Se debe verificar en el microscopio que no queda suciedad, el lavado se repite cuantas veces sea necesario, hasta que se queden limpios. Hay que tener precaución al sonicar, no se debe sonicar mucho tiempo porque puede desmoronar los pilares

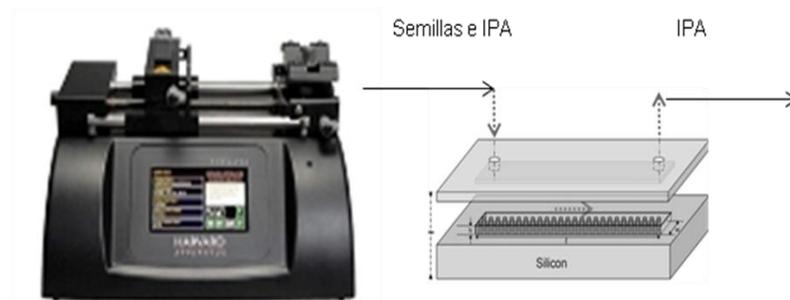


Figura 11: Siembra de semillas de mordenita

El objetivo de la siembra es obtener una capa uniforme de semillas de mordenita sin espacios vacíos ni aglomeraciones. Para conseguirlo se hace varios experimentos, unos modificando la carga de la superficie del microreactor y otros, cambiando el caudal, variando el tiempo de inyección y/o concentración. En resumen se puede decir que tenemos cuatro variables que podemos cambiarlas hasta encontrar los parámetros adecuados que son:

- Carga de la superficie
- Caudal
- Tiempo de inyección
- Concentración

ELECCIÓN DEL MEDIO DE DISOLUCIÓN

Para que las semillas de mordenita se depositen lo máximo posible hay que buscar un fluido que moje perfectamente la superficie del microreactor. Primero se pensó en el agua, pero experimentalmente se comprobó que aparecían zonas preferenciales al paso del fluido. Entonces aparece la necesidad de buscar otro medio de disolución con una tensión superficial menor que la del agua y que además tenga una presión de vapor moderada, para que no evapore en seguida, dificultando así su manejo.

En la Tabla 3 se encuentran los posibles medios de disolución, se observa que el 2-propanol o isopropanol (IPA) cumple los requisitos. El isopropanol tiene propiedades intermedias tanto en tensión superficial como en presión de vapor. Se observa también que en los alcoholes la tensión superficial en general aumenta al aumentar el número de carbonos, al contrario a la presión vapor, que en general disminuye al aumentar el número de carbonos.

Tabla 3: Propiedades del medio de disolución

Medio	Tensión superficial	Presión vapor 20°C
Agua	72,8 N/m	17,54 mm Hg
Metanol	23,8 N/m	95,48 mm Hg
Etanol	22,9 N/m	59,00 mm Hg
2-Propanol	21,7 N/m	33.08 mm Hg
Butanol	25,1 N/m	8,91 mm Hg

Las semillas son sintetizadas en medio acuoso, para pasar las semillas de agua a isopropanol, primero se centrifuga a una velocidad que garantice la deposición completa de las semillas después se quita el agua sustituyendo por el nuevo medio de disolución. Se repite la operación tres veces para garantizar que el cambio es efectivo y que no queda nada del disolvente anterior.

3.3. SÍNTESIS DEL MICROCHIP EN AUTOCLAVE

El objetivo de la síntesis es la cristalización de las semillas de mordenita sembradas en el microchip. Con este propósito se prepara un gel según la referencia [3], que será la fuente de nutrientes, para que las semillas de mordenita crezcan y cristalicen. La síntesis se realiza en un autoclave donde se añade el gel preparado y se sumerge totalmente el microchip sembrado, consecutivamente se introduce el autoclave en una estufa para elevar la temperatura y presión.

El gel de síntesis aporta el aluminio y el silicio en proporciones adecuadas para la cristalización las semillas de mordenita. En la Tabla 4 se presentan las cantidades de los reactivos utilizados para preparar 57g de gel.

Composición del gel de Síntesis:



Tabla 4: Cantidades de reactivos utilizados en la preparación de gel de síntesis

Disolución A			Disolución B		
NaOH	1M	10mL	NaOH	1M	8mL
NaAlO ₂		0.096g	LUDOX	40% AS	3.5979g
			H ₂ O		35.3992g

En este proyecto se ha preparado el gel de síntesis de dos maneras, en la Figura 12 se muestra un esquema del procedimiento usado en el método 1, mientras que en la figura 13 aparece el procedimiento del método 2.

En el método 1 una vez preparada la disolución A, se deja agitando hasta que se disuelva todo el aluminio, habitualmente tarda media hora en disolverse. En la preparación de la disolución B previamente se agita el Ludox con agua y luego se añade el NaOH 1M despacio y bajo agitación. Finalmente se prepara el gel de síntesis añadiendo la disolución A sobre la disolución B en tres porciones iguales, con un intervalo de media hora. La disolución A es incolora y con una viscosidad similar al agua, mientras que la disolución B es blanca y más viscosa que la disolución A. La disolución final es blanca y viscosa con un pH alrededor de 13.

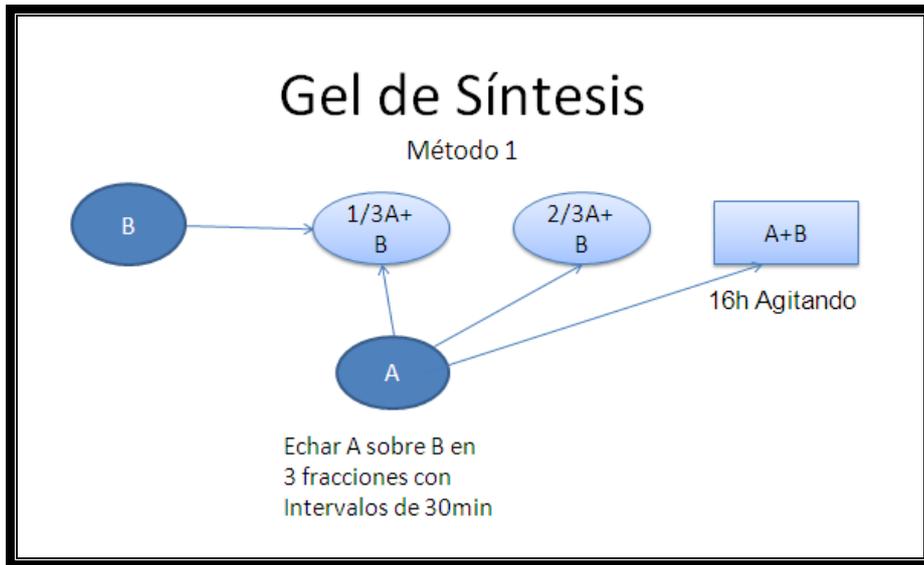


Figura 12: Procedimiento del método 1 para la preparación del gel de síntesis

En el método 2, se preparan las disoluciones A y B de la misma manera que en el método 1. Pero se modifica la forma de mezclar las disoluciones, se añade la disolución A en cinco fracciones iguales sobre la disolución B, con intervalo de media hora. También se modifica el tiempo de agitación de la disolución resultante aumentándolo a dos días.

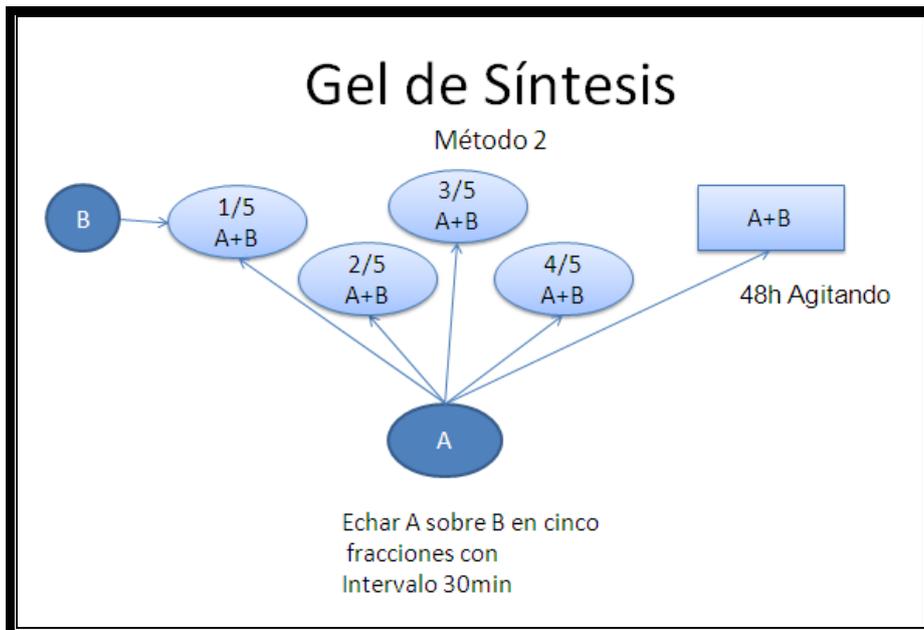


Figura 13: Procedimiento del método 2 para la preparación del gel de síntesis

3.4. INTERCAMBIO IÓNICO

Se pretende introducir los átomos de rutenio en la estructura tetraédrica de la mordenita. El intercambio iónico es posible gracias a que en el tetraedro formado por Si/Al-O existe una deficiencia de carga, provocada por la introducción del aluminio en la estructura. El silicio (Si^{4+}) aporta cuatro cargas positivas a unirse con enlace covalente a dos átomos de oxígeno (O^{2-}), mientras que el aluminio (Al^{3+}) aporta tres cargas positivas, el Sodio (Na^+) aporta la carga que falta, a la estructura. Se trata de un catión de compensación que se localiza en las cavidades de la zeolita para neutralizar la carga de la estructura. El catión compensación a alta temperatura es fácilmente reemplazado por otros cationes, realizando un proceso de intercambio iónico.

Formula molecular de la mordenita:

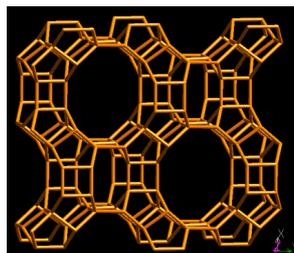


Figura 14: Estructura de la mordenita

En la Figura 15 se muestra como realizar el intercambio iónico. Se sumerge el microchip en 250mL de RuCl_3 5mM a 80°C durante dos horas, utilizando una placa agitadora con control de temperatura. Pasada las 2h se retira el microchip y se lava con abundante agua destilada.

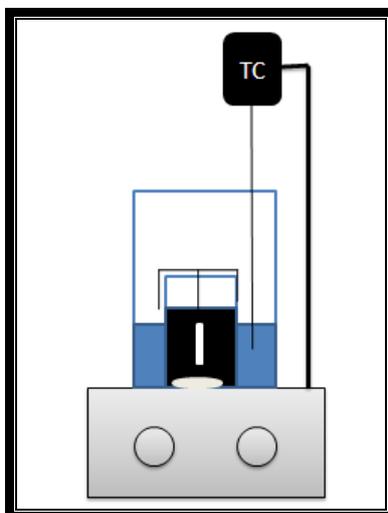


Figura 15: Ilustración del proceso de intercambio iónico

4. RESULTADOS

4.1. SINTESIS DE SEMILLAS

Se realizan dos lotes de síntesis de semillas de mordenita S1 y S2 en las condiciones descritas en el apartado 3.1. En la Figura 16 aparece la representación gráfica del XRD, con datos de intensidad normalizados. Se representan conjuntamente los dos lotes de semillas S1 y S2 con una mordenita comercial utilizada como patrón. La línea azul representa a las semillas de la síntesis S1 mientras que la línea verde representa a las semillas de la síntesis S2 y la línea roja representa al patrón. Los picos de las semillas elaboradas deben de coincidir con los picos del patrón, para demostrar que son mordenita.

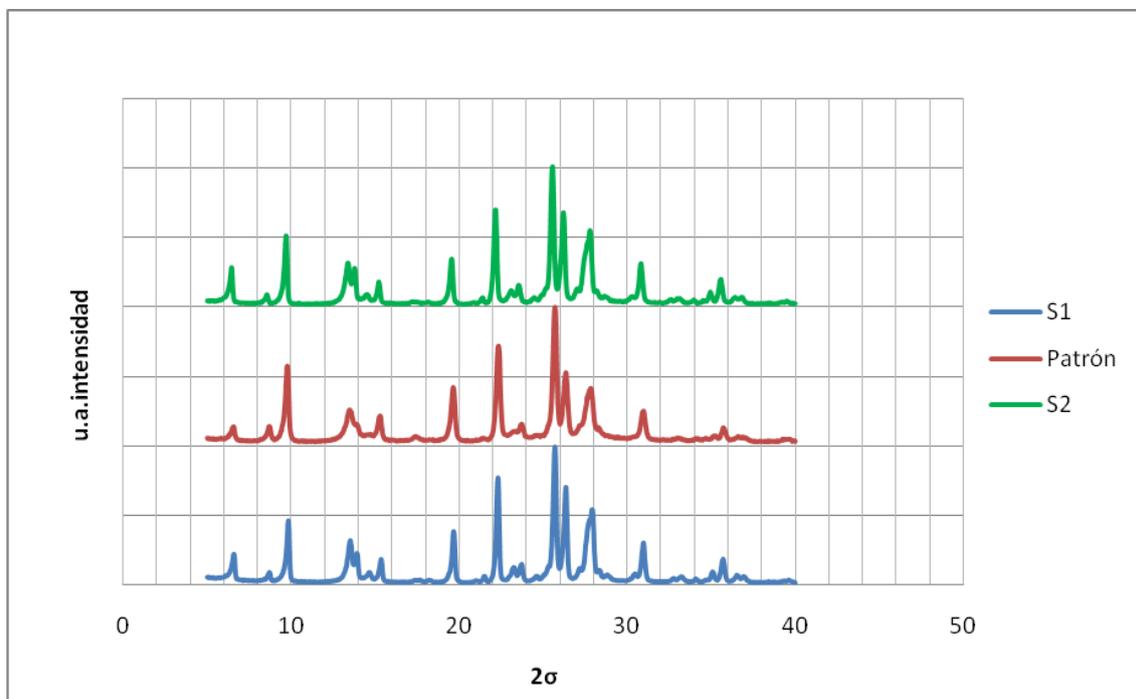


Figura 16: Difractograma de rayos X (XRD)

En la Tabla 5 aparecen los resultados de las síntesis de semillas, al comparar las dos síntesis se observa que existen variaciones en cada una de las disoluciones, tanto en cantidad como en concentración. Sin embargo el resultado de la masa total obtenida en cada una de las síntesis es similar. La concentración se calcula pesando un recipiente vacío, donde se introducen 2mL de disolución de zeolita. Posteriormente se introduce el recipiente lleno en una estufa a 90°C hasta que evapore todo el IPA, la diferencia entre el peso recipiente seco y el recipiente vacío son los gramos de Zeolita que existe en la disolución. Se repite el proceso dos veces para calcular la concentración media.

$$\% \text{ peso} = \frac{\text{g recipiente después de la estufa} - \text{g del recipiente}}{\text{g (recip. + 2mL) antes de la estufa} - \text{g del recipiente}} \times 100$$

$$\% \text{ peso} = \frac{\text{g zeolita}}{\text{g de disolución}} \times 100$$

Tabla 5: Síntesis de semillas

	S1			S2		
	Volumen (mL)	% peso	g de mordenita	Volumen (mL)	% peso	g de mordenita
F1	45	10	4,5	25	3,21	0,8
F2	41	2,6	1,066	25	6,26	1,56
F3	30	0,8	0.24	30	6,21	1,86
F4				100	0,8	0,8
		Masa total	5,8		Masa total	5,03

En la Tabla 6, aparecen los rendimientos de las síntesis de semillas S1 y S2, se observa que los resultados son similares. A continuación se explica cómo se calcularon los rendimientos, para ello se utilizan los datos de la síntesis de semillas S2. La Tabla 5 contiene los gramos de S2 obtenidos experimentalmente y de ellos se calculan los moles experimentales, después se comparan con los moles teóricos para obtener el rendimiento. Los moles teóricos se calculan en la Tabla 7 suponiendo que todos los moles de silicio añadidos en el gel se transforman en zeolita.

Tabla 6: Rendimientos de las síntesis de semillas S1 y S2

	S1	S2
Rendimiento	70,86%	62,61%

Fórmula molecular de MOR: **Na₈ [Al₈Si₄₀O₉₆].(H₂O)₂₄**

Peso molecular de MOR= 3488 g/mol

$$\text{Moles experimentales de MOR} = \frac{\text{g de mordenita}}{\text{Peso molecular}} = \frac{5,03\text{g}}{3488 \text{ g/mol}} = 0.0014 \text{ mol}$$

Tabla 7: Moles teóricos de mordenita en el gel, incluyendo las semillas añadidas

Volumen Ludox 40% As	%SiO ₂	Moles SiO ₂	Moles Si	Moles MOR	Moles MOR + moles añadidos
13,395	5,358	0,0893	0,0893	0,0022	0,0023

$$\text{Moles de semillas añadidos} \rightarrow \frac{\text{g de mordenita}}{\text{Peso molecular}} = \frac{0.4\text{g}}{3488 \text{ g/mol}} = 0.0001 \text{ mol}$$

$$\text{Rendimiento S2} = \frac{\text{moles experimentales}}{\text{moles teóricos}} \times 100 = \frac{0,00144}{0,0023} \times 100 = 62.61\%$$

En las Tablas 8 y 9 aparece la distribución de los tamaños y la dispersión de las semillas de los lotes S1 y S2. Se observa en los datos de dispersión que en general en las semillas S2 tienen una mayor dispersión, esto implica una mayor variedad en los tamaños de las semillas.

Tabla 8: Distribución de las semillas, S1

Semillas	Velocidad	Tiempo	Diámetro efectivo	Dispersión	pH	%peso	Volumen
F1	2000rpm	6min	572nm	0,179	10,44	10%	45 mL
F2	4000rpm	4min	381nm	0.048	9.29	2.59%	41 mL
F3	6000rpm	6min	291nm	0.041	8.19	0.8%	30 mL

Tabla 9: Distribución de semillas, S2

Semillas	Velocidad	Tiempo	Diámetro efectivo	Dispersión	pH	%peso	Volumen
F1	2000rpm	3min	906nm	0,239	10.4	3.21%	25 mL
F2	4000rpm	4min	430nm	0.166	10.31	6.25%	25 mL
F3	6000rpm	6min	246nm	0.345	10.30	6.21%	30 mL
F4	8000rpm	8min	200nm	0.119	8.6	0.8%	100 mL

Las gráficas de DLS informan de la cantidad y de cómo son las poblaciones de semillas. Son representaciones de la señal de intensidad, volumen y número de las poblaciones de semillas. Cuando en las tres gráficas aparece un único pico se trata de una población monodispersa, si aparecen más picos la población es polidispersa. Las gráficas de intensidad y volumen son directamente proporcionales al diámetro de las semillas. La intensidad de la luz dispersada por una partícula es proporcional al diámetro a la sexta mientras que el volumen es proporcional al diámetro al cubo. Por esa razón la proporción relativa de las semillas de mayor tamaño es mayor en intensidad, que en volumen y que en número.

En la Figura 17 se representan conjuntamente las semillas F1 obtenidas en los lotes de síntesis S1 y S2. La cantidad y distribución de las semillas F1 en cada síntesis son muy distintas, en S1 la masa de F1 representa el 77% de su masa total, mientras que en S2 representa el 15%.

En las semillas F1 del lote S1 existen dos poblaciones, una población numerosa de con el diámetro centrado en 480nm y otra discreta de gran tamaño en 70.000nm. Las semillas F1 del lote S2 tienen tres poblaciones con diámetro centrado en 3.200nm, 800nm, 150nm. Se esperaba encontrar en las semillas de S1 poblaciones de menor tamaño atrapadas, para justificar la diferencia de masa. Se observa utilizando el mismo método de síntesis y de separación se obtienen distribuciones distintas.

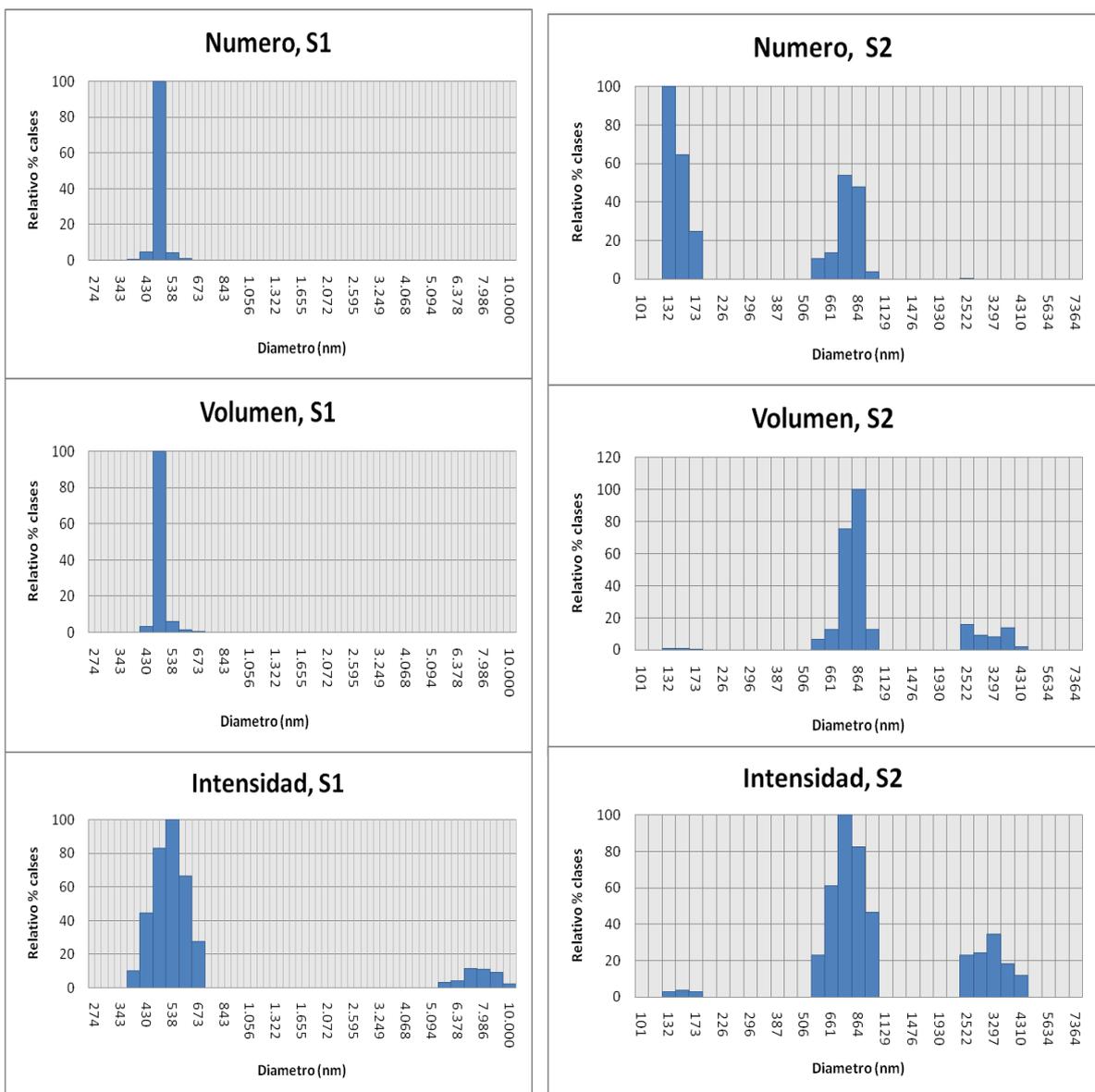


Figura 17: Distribución del tamaño de las semillas F1, centrifugadas a 2000rpm, de las síntesis S1 y S2 representadas en número, volumen. Intensidad

En la Figura 18, aparecen las gráficas de la las semillas F2 de los lotes S1 y S2 centrifugada a 4000rpm. En S1 existen dos poblaciones con diámetro muy parecidos centrados en 380nm y 390nm, mientras que en S2 existe una población monodispersa de mayor tamaño con el diámetro centrado en 430nm.

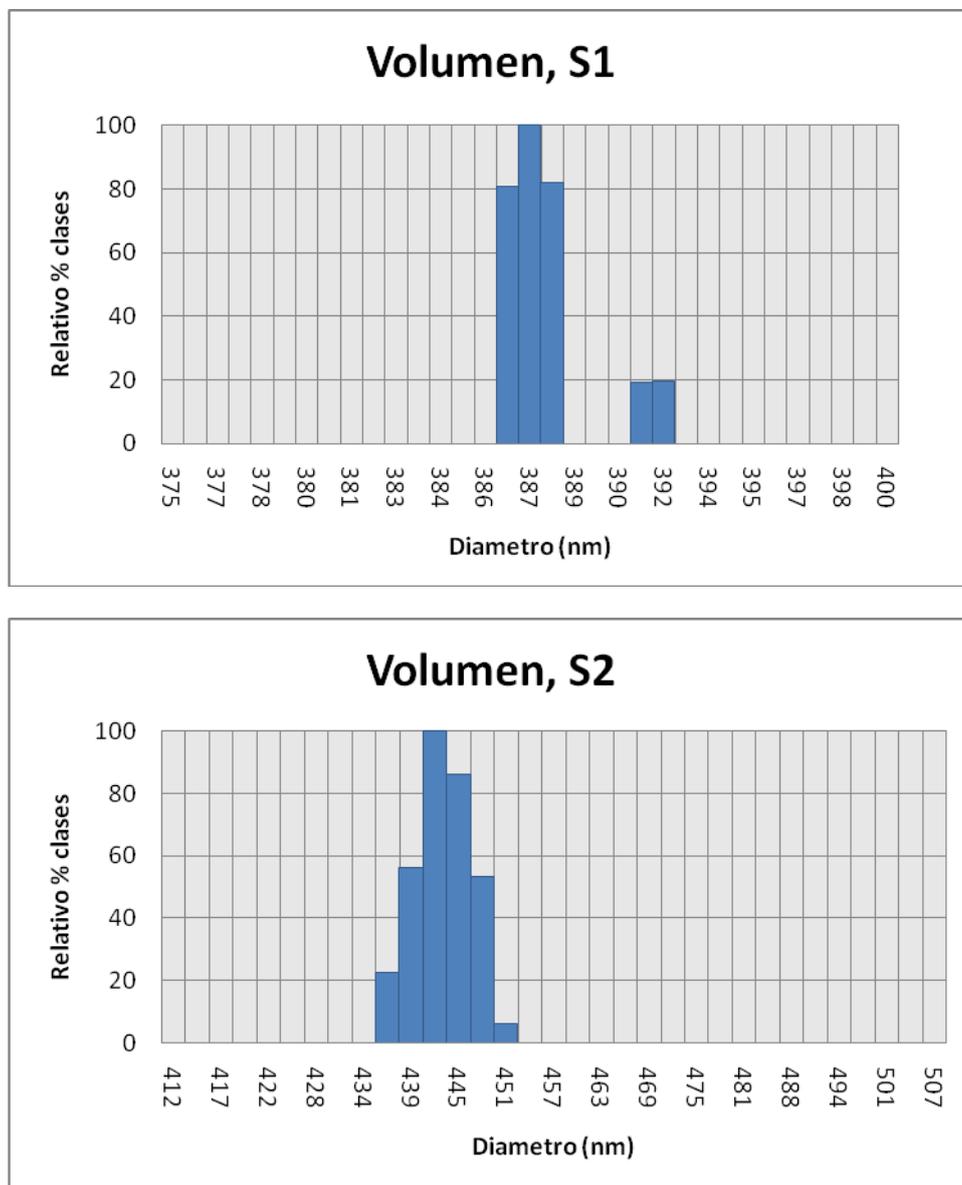


Figura 18: Distribución del tamaño de las semillas F2, centrifugadas a 4000rpm, de las síntesis S1 y S2, representadas en volumen

A continuación en la Figura 19 aparecen las distribuciones de las semillas F3 de las síntesis S1 y S2, centrifugada a 6000rpm. En S1 existe una población monodispersa con diámetro efectivo de 292nm. En Las semillas S2 se observa dos poblaciones, una con el diámetro centrado en 380nm y otra muy pequeña con el diámetro centrado en 68nm que quedó atrapada en las semillas mayores.

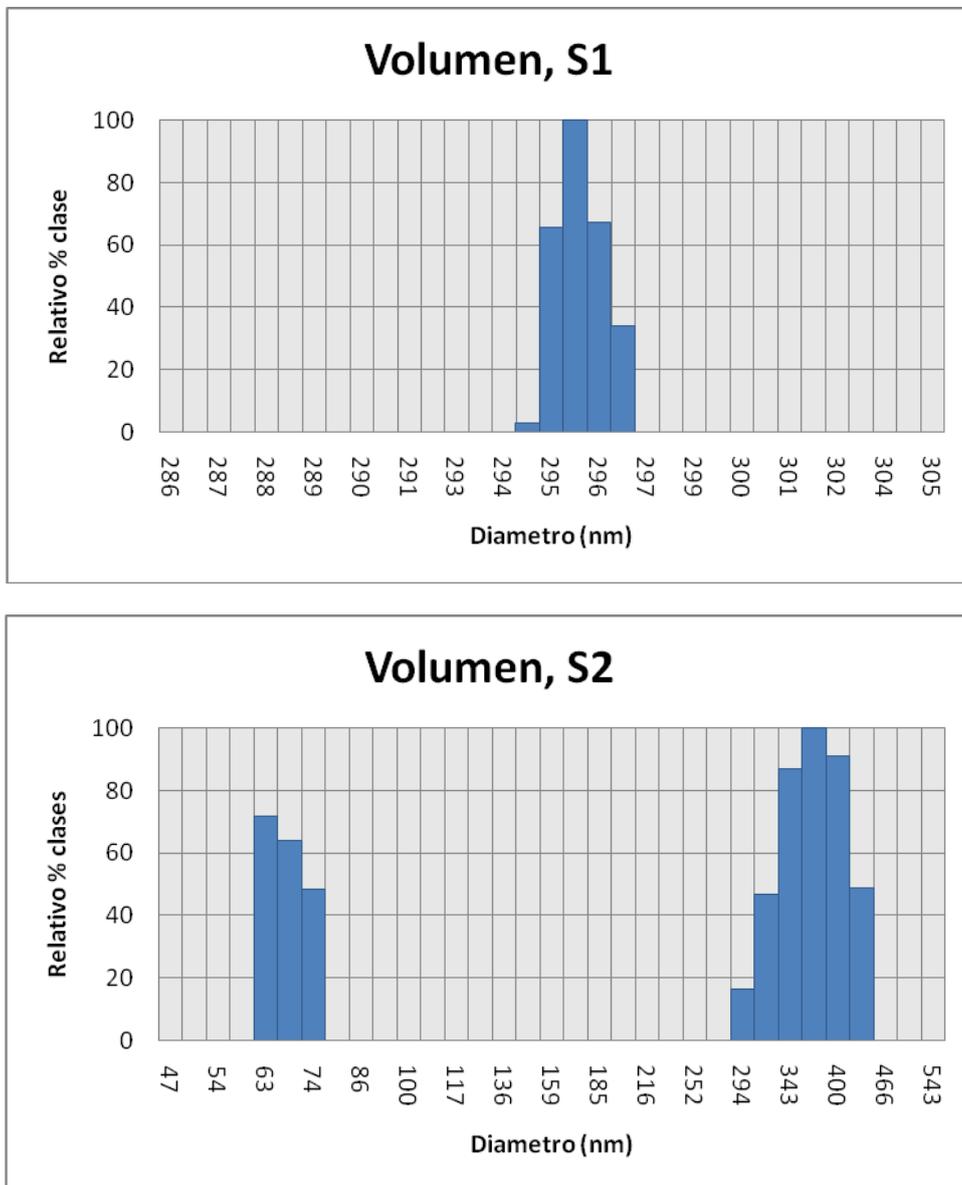


Figura 19: Distribución del tamaño de las semillas F3, centrifugadas a 6000rpm, de las síntesis S1 y S2, representadas en volumen

En la síntesis S2 al centrifugar a 6000rpm se observa que sigue habiendo partículas en disolución coloidal, esto se percibe por la turbidez de la disolución. Para rescatar las semillas, se recoge el líquido y se centrifuga a 8000rpm durante 8min todas las semillas se depositan quedando un líquido transparente. De esta manera se consigue las semillas F4, que aparecen en la Figura 20, con diámetro centrado en 200nm que serán utilizadas en la etapa de siembra.

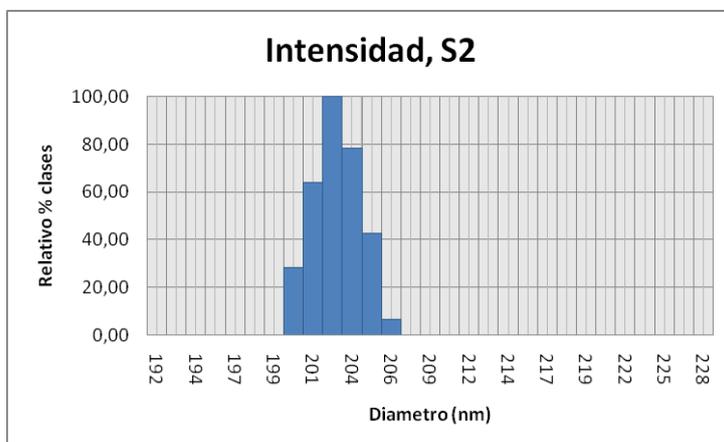


Figura 20: Distribución del tamaño de las semillas F4, centrifugadas a 8000rpm, de la Síntesis S2, representada en intensidad.

En la Tabla 10 se comparan los tamaños de semillas de las síntesis S1 y S2, se observa de manera global, que al pasar las disoluciones de un tubo a otro aumentando la velocidad centripeta se consigue separar las semillas de mayor tamaño de las demás, y que cada síntesis tiene su propia distribución de tamaño de semillas, aun que la masa total de las síntesis son parecidas. Los parámetros utilizados en la determinación del tamaño de las partículas se encuentran en el **Anexo I**.

Tabla 8: resultados de los diámetros efectivos de las semillas obtenida con cada velocidad de centrifugado

		S1	S2
F1	2000rpm	572nm	906nm
F2	4000rpm	381nm	430nm
F3	6000rpm	292 nm	246nm
F4	8000rpm		200nm

4.2. SIEMBRA DE SEMILLAS EN MICROCHIPS

Es importante conocer la carga de las semillas y también la carga de la superficie donde se depositan las semillas, para determinar la carga de las semillas se realizan medidas del potencial Z, todas las muestras preparadas son medidas en el equipo Brookhaven 90plus, los parámetros utilizados se encuentran en el **Anexo II**.

Tabla 9: Resultados de las medidas del Potencial Z

Disolución	Potencial Z
MOR en agua y KCl	-38,38 m V
MOR en IPA y KCl	-33.62mV
MOR en IPA y IPA	-28.44mV
PDDA en agua y KCl	37.76mV

Según los resultados las partículas de MOR tienen carga negativa, igual que la superficie del microchip, como la superficie del microchip repele las partículas se hace inviable la siembra. Con el propósito de que haya una buena atracción electrostática entre superficie y semillas, se recubre el microchip con un polímero catiónico. El PDDA es un polímero de bajo peso molecular con un grupo funcional amino, que es capaz de cargar positivamente la superficie del microchip. La disolución utilizada tiene una concentración 10mg/mL en agua.

La siembra consiste en pasar primero un flujo de PDDA, después un flujo de IPA para eliminar posibles excesos de PDDA y finalmente se pasa el flujo de mordenita, todas disoluciones se pasan dos veces invirtiendo la dirección del flujo para que no existan aglomeraciones en la entrada del microchip. Es importante que cada disolución tenga su propia jeringa, las semillas en contacto con el PDDA se aglomeran.

Para simplificar la forma de representar la siembra, se escribe siguiendo el orden de las disoluciones, la concentración de las semillas, el diámetro de las partículas y el tiempo de inyección, por ejemplo: (PDDA/IPA/MOR 0.8% 200nm 20µl/min 3,½min)2x. Se multiplica por dos para indicar que se pasa cada flujo dos veces invirtiéndolo.

Son varios experimentos hasta lograr una siembra perfecta, para lograrla se identifican y analizan las variables que afectan a la siembra:

- La carga de la superficie
- Tiempo de inyección del flujo
- Caudal
- Concentración

Para comprobar la efectividad del uso del PDDA se realizan dos siembras, una con PDDA y otra sin PDDA, los resultados aparecen en la Figura 21 se observa que en la siembra con PDDA consigue llenar la superficie utilizando menos cantidad de semillas de mordenita.

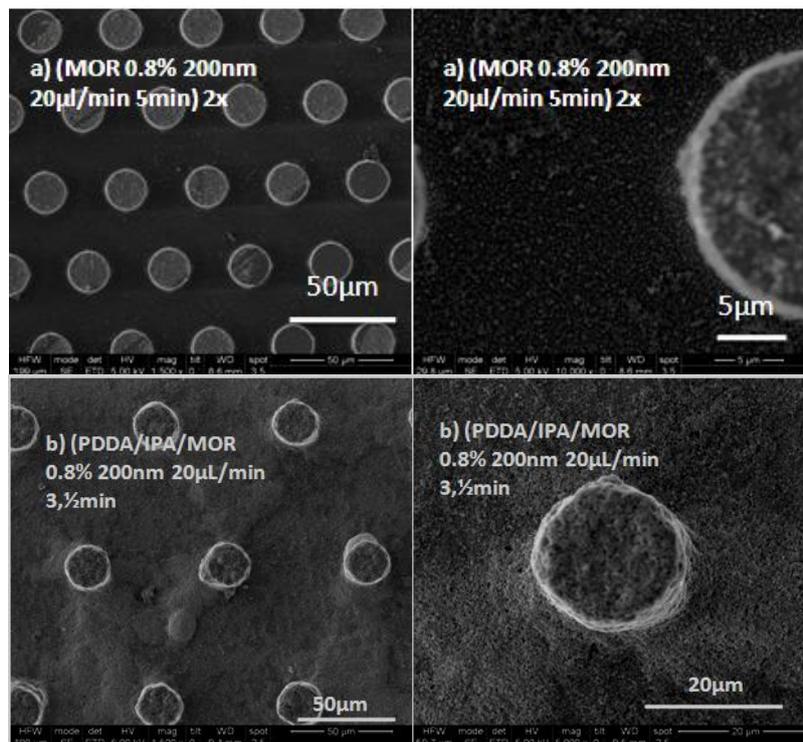


Figura 21: Determinación de la efectividad del uso del PDDA en la siembra

Una vez compensadas las cargas electrostáticas recubriendo la superficie del microchip con PDDA, se realiza el análisis de las demás variables que interfieren en la siembra. Con el propósito de tener los experimentos controlados se mantienen dos variables fijas y se modifica una para analizar su efecto. Se empieza analizando el tiempo de inyección del flujo.

Tabla 10: Estudio del efecto en la siembra al cambiar el tiempo de inyección del flujo

Id	Concentración % peso	Caudal (µl/min)	Tiempo (min)
1	0.8	20	2
2			3
3			3,½
4			4
5			5*

5* en esta muestra el tiempo de inyección del IPA es de 3min.

En la Figura 22 se presentan las siembras de la Tabla 12. En la siembra id1 se observa que 2min no es suficiente para llenar la superficie. Al aumentar el tiempo de inyección, también aumenta la cantidad de semillas depositadas. Conseguimos un buen resultado con 3,½min, aunque se sigue probando nuevas siembras, con más tiempo de inyección. Con 4min, se observa que aparecen pequeñas aglomeraciones de semillas, y que con 5min de siembra hay demasiada semillas, que depositan formando una capa muy gruesa, ocupando gran parte del volumen del microreactor.

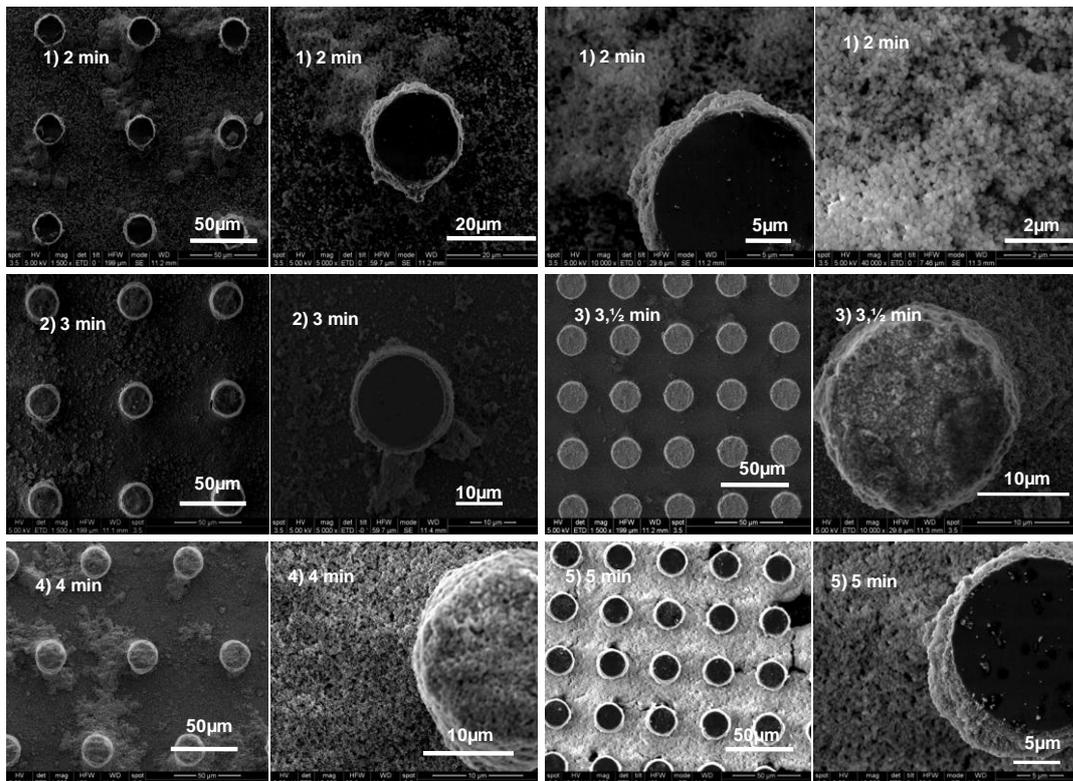


Figura 22: Siembras modificando la variable tiempo de inyección de flujo en siembras de (PDDA/IPA/MOR 0.8% 200nm 20µL/min TIEMPO)2x

En la Tabla 11 aparecen las siembras realizadas modificando el caudal, y en la Figura 23 están sus fotografías. Se empieza utilizando un caudal de 10 μ L/min y apenas se aprecian semillas depositadas. Al aumentar el caudal a 15 y a 20 μ L/min también aumenta la cantidad de semillas depositadas, pero esos caudales todavía no son suficientes. Si se fuera aumentado el caudal se lograría una buena siembra, pero los efectos de los cambios son menores comparados con los cambios del tiempo de inyección del flujo.

Tabla 11: Estudio del efecto en la siembra al cambiar el caudal

Id	Concentración % peso	Caudal (μ L/min)	Tiempo (min)
6	0,8	10	2
7		15	
8		20	

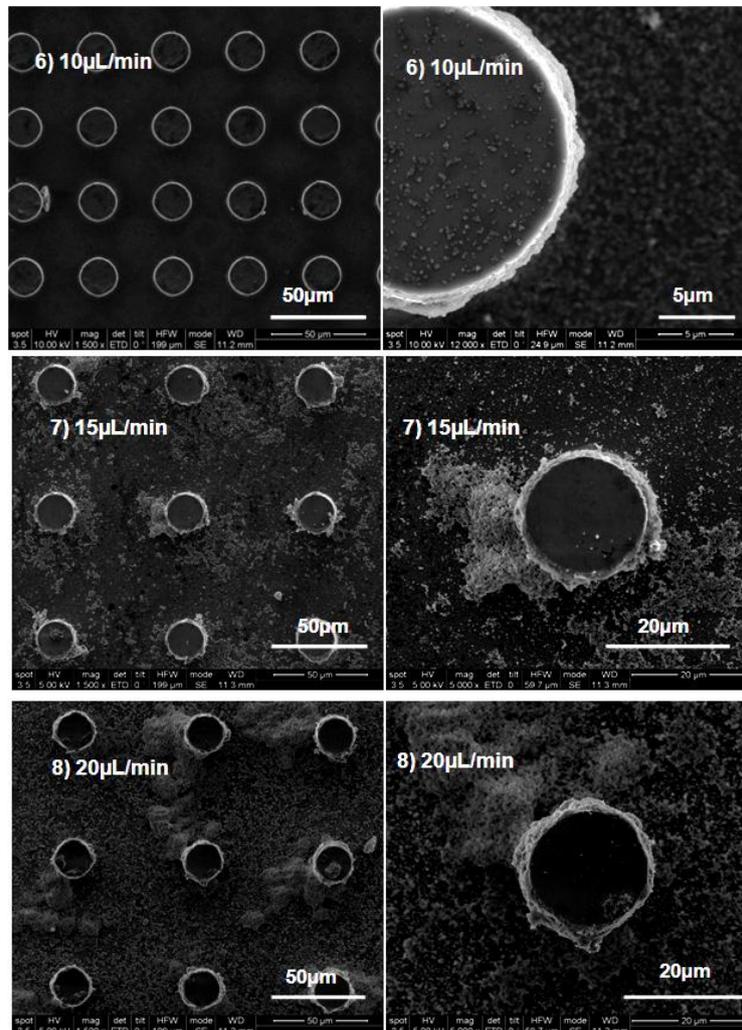


Figura 23: Siembras modificando la variable Caudal en siembras de (PDDA/IPA/MOR 0.8% 200nm CAUDAL 2min)2x

Por último queda por analizar la variable concentración, se experimenta primero con una concentración de 0.8%, al no lograr llenar la superficie, se siembra con 2% y se consigue recubrir toda la superficie con una fina capa. Se sigue subiendo la concentración, ahora a 4% se recubre más la superficie aumentando el espesor de la capa de zeolita. Existen inconvenientes en ir aumentando la concentración, no es fácil trabajar con concentraciones mayores 0.8%, la siembra se va haciendo cada vez más lenta y los taponamientos en los capilares son más frecuentes.

Tabla 12: Estudio del efecto en la siembra al cambiar la concentración de las semillas

id	Concentración % peso	Caudal ($\mu\text{l}/\text{min}$)	Tiempo (min)
9	0.8	20	2
10	2		
11	4		

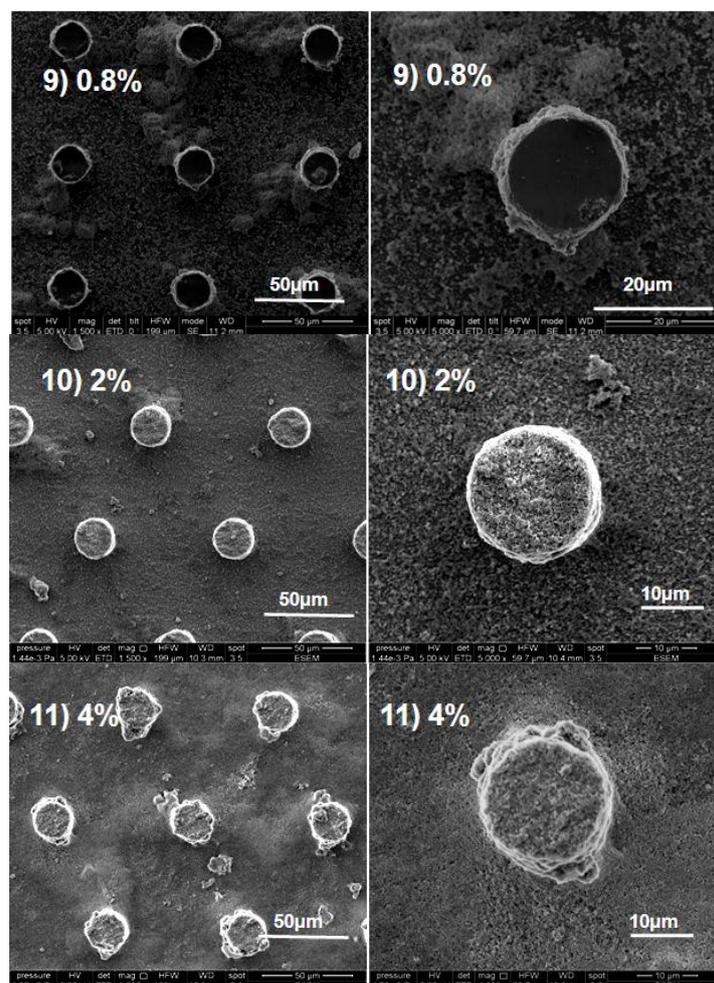


Figura 24: Siembras modificando la variable concentración en siembras de (PDDA/IPA/MOR CONCENTRACIÓN 200nm 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ 2min)2x

En conclusión se puede obtener una buena siembra de varias maneras solo hay que elegir los parámetros adecuados, para facilitar y agilizar el proceso se prefiere trabajar modificando el tiempo de inyección con una concentración diluida y un caudal moderado. En la Tabla 15 aparecen las siembras realizadas, considerando todos los experimentos, el que nos da una siembra uniforme, de forma más fácil y rápida es el id 3.

(PDDA/IPA/MOR 0.8% 200nm 20µL/min 3,½min)2x

Tabla 13: Resumen de las siembras realizadas modificando el tiempo de inyección del flujo, caudal y concentración

id	% peso	Caudal (µl/min)	Tiempo (min)	Obs.
1	0.8	20	2	Pocas semillas
2			3	Pocas semillas
3			3,30	Buen resultado
4			4	Buen resultado
5			5	Muchas semillas
6	2	10	2	Pocas semillas
7		15		Pocas semillas
8		20		Pocas semillas
9				Pocas semillas
10				Buen resultado
11				Buen resultado

Para garantizar la reproducibilidad de la siembra id 3, en la Figura 25, se muestran tres siembras a, b y c preparadas en las mismas condiciones y utilizando los mismos parámetros de (PDDA/IPA/MOR 0.8% 200nm 20µl/min 3,½min)2x.

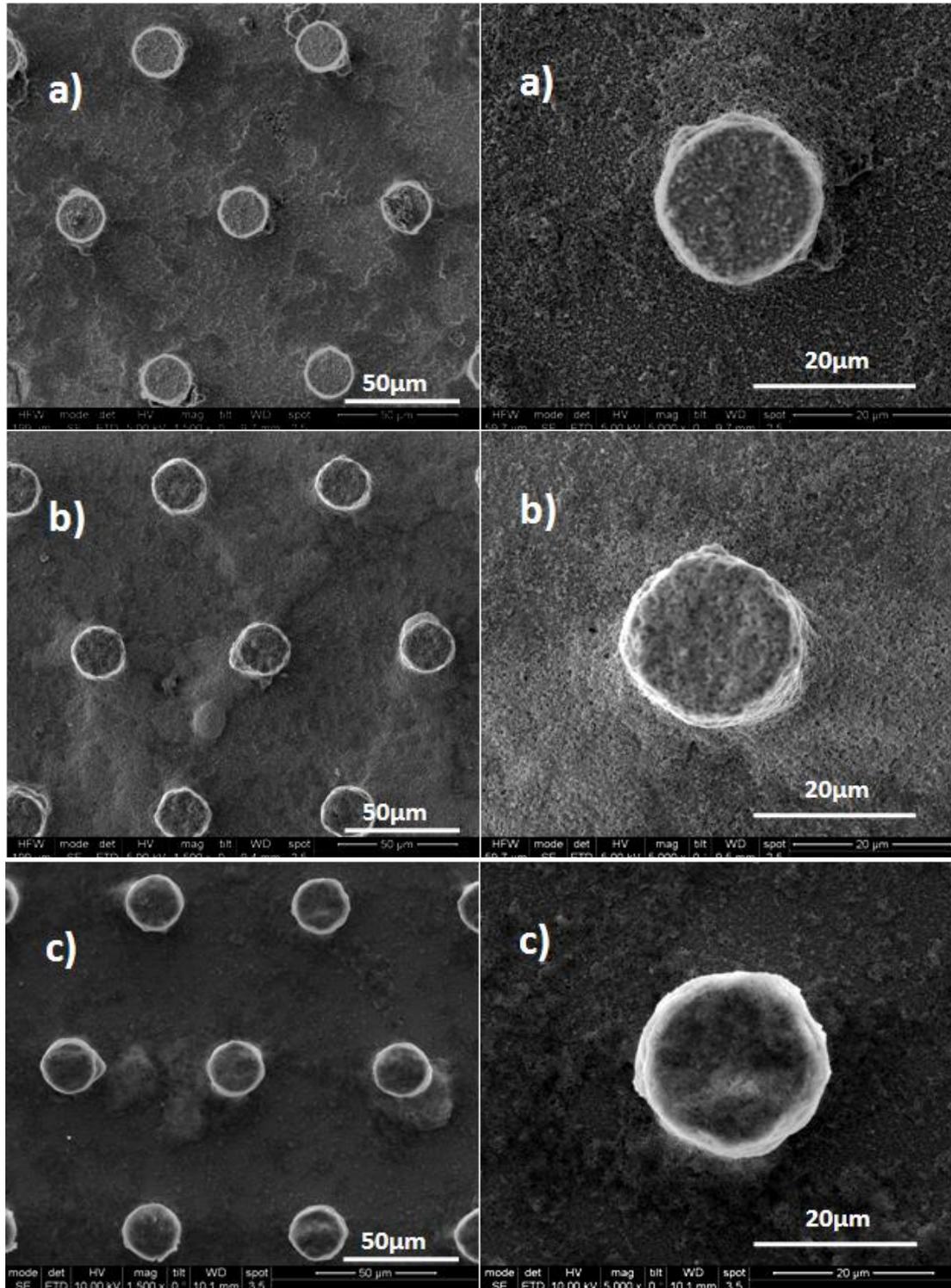


Figura 25: Ilustración de tres siembras repetidas id 3

4.3. SÍNTESIS DE MORDENITA EN MICROCHIPS

La síntesis consiste en la cristalización de las semillas de mordenita depositadas en la etapa de siembra. Se realizan varios experimentos buscando esa cristalización, para ello se utiliza tanto una estufa estática como una estufa rotatoria.

SÍNTESIS ESTÁTICA

En la síntesis estática se consigue una buena cristalización de semillas de mordenita, con 170°C durante 8h. Existe un inconveniente en este procedimiento, los nutrientes se acumulan en el fondo del autoclave, quedando una solución muy básica en la parte superior del gel de síntesis que deteriora el microchip. En la Tabla 14 aparecen los experimentos más significativos de la síntesis estática, todos los microchips están sembrados con los mismos parámetros de la siembra id 3, excepto el μ chip 1, además los experimentos se diferencian en el tipo de recubrimiento de los microchips, en el método de elaboración del gel de síntesis y en el tiempo de síntesis.

Tabla 14: Experimentos en Síntesis estática

id	Microchip	Método de preparación Gel	Tiempo síntesis (h)	Observaciones
12	Aluminio	Método 1	8	Siembras son (PDDA/IPA/MOR 0.8% 200nm 20 μ l/min 3,½min)2x.
13	Níquel			
14	μ Chip 1*			
15	Aluminio	Método 2	9	Tª síntesis 170°C.
16				

En el μ chip 1 se realiza la siembra con IPA/MOR, su aspecto es similar a las siembras con PDDA/IPA/MOR id 3 y/o id 10, recubriendo el microchip con una fina capa de mordenita.

Las muestras de síntesis que aparecen en la figura 26 son realizadas con los mismos parámetros, lo único que las diferencian es el tipo de recubrimiento del microchip, se hace esta comparación porque después de varios intentos de síntesis sin buenos resultados se pensó que el problema podría estar en los microchips de aluminio, pero se concluye que el tipo de microchip no es la causa de que las semillas no cristalicen, la síntesis del microchip de níquel se hace por duplicado sin resultados satisfactorios.

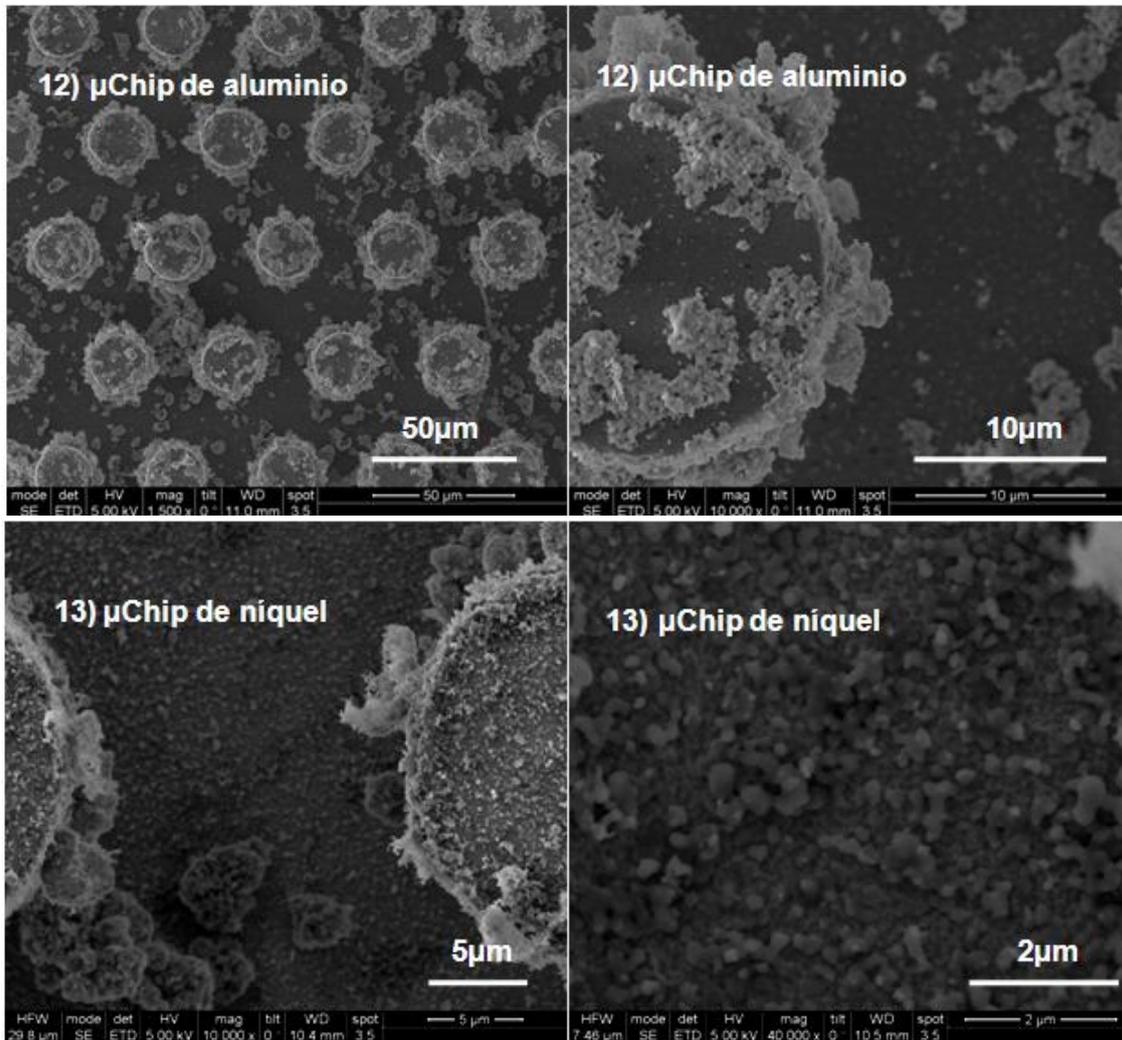


Figura 26: Síntesis estática de distintos microchips con los mismos parámetros y condiciones

El problema podría estar en la siembra, o en el método de preparación del gel de síntesis. Para verificar las hipótesis se hace la síntesis id 14 con MOR en su siembra, y la síntesis id 15 con otro método de elaboración del gel de síntesis, en el cual se mezclan las disoluciones más despacio y con mayor tiempo de agitación. Se consiguen mejores resultados, en ambas. En la síntesis id 14 se logra una perfecta cristalización, mientras que en la síntesis id 15 las semillas cambian de forma pero no cristalizan completamente, parece faltar tiempo de síntesis, por esa razón se realiza la síntesis id 16 y se consigue una mejor cristalización, pero el microchip no soporta 9h de síntesis estática.

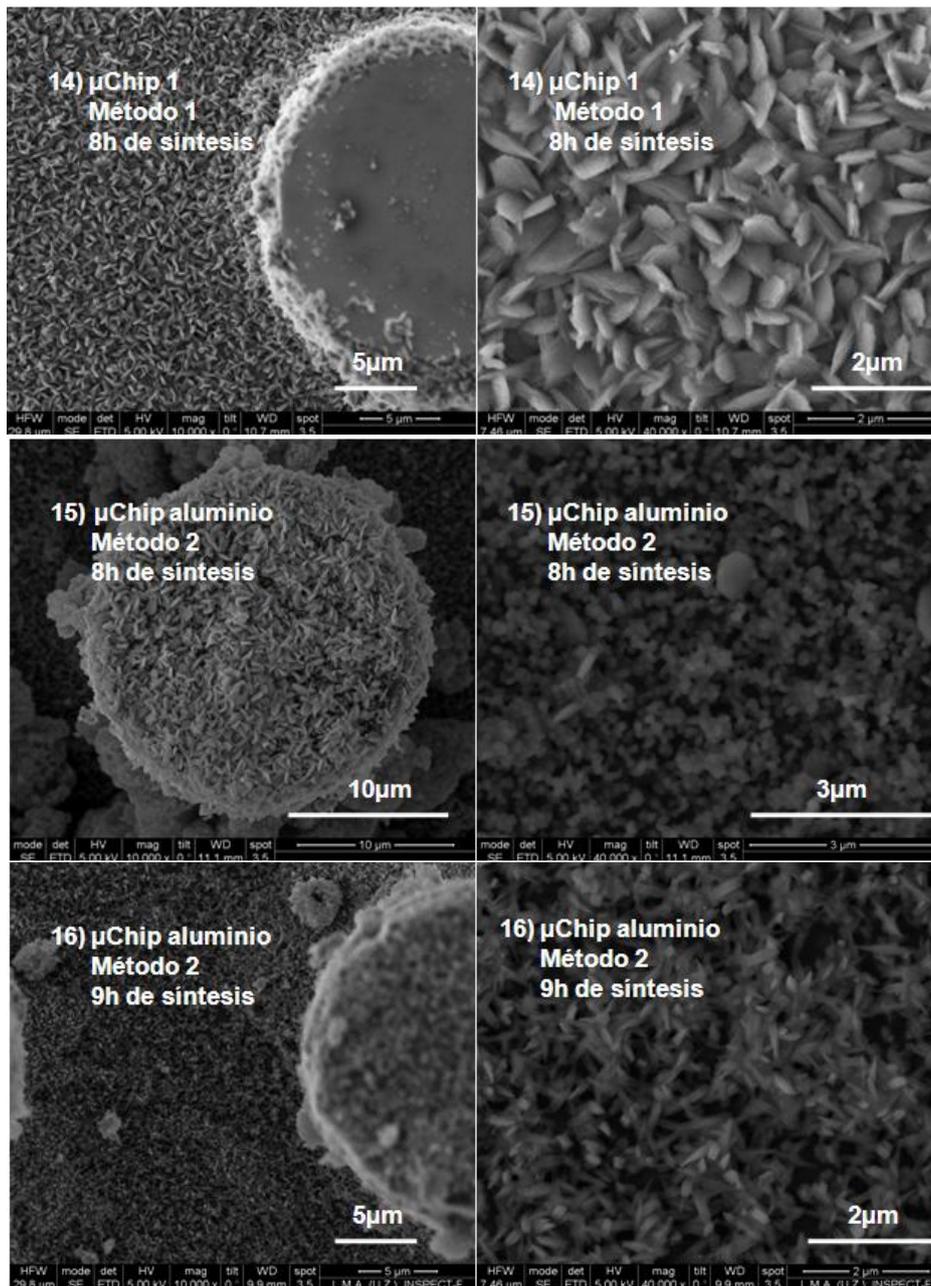


Figura 27; Síntesis estática variado la siembra, Tiempo y el método del gel síntesis

SÍNTESIS EN ESTUFA ROTATORIA

Con la síntesis rotaria el autoclave está en constante movimiento, lo que soluciona el problema de deposición de nutrientes que existe en la síntesis estática, haciendo posible las síntesis de más de ocho horas sin que deterioren los microchips. A continuación en la Tabla 15 aparecen los experimentos de síntesis realizados con estufa rotatoria y sus resultados.

Tabla 15: Experimentos en Síntesis Rotatoria

id	Microchip	Id siembra	Método de preparación Gel	Tiempo de Síntesis (h)	Observaciones
17	Aluminio	2	Método 1	8	Caudal 20 μ L/min T ^a síntesis 170°C Diámetro Efectivo semillas
18		10			
19		11			
20		4			
21		3			
22	Oxido de Silicio		12		
23	Aluminio				
24		Método 2			

Se observa que desde los experimentos id 17 hasta id 21 la única diferencia entre ellos es la cantidad de semillas de mordenita, en todas las siembras se utilizan las disoluciones PDDA/IPA/MOR. Los resultados de las síntesis aparecen en la Figura 28 y son similares, en ninguna ocurre la cristalización de semillas.

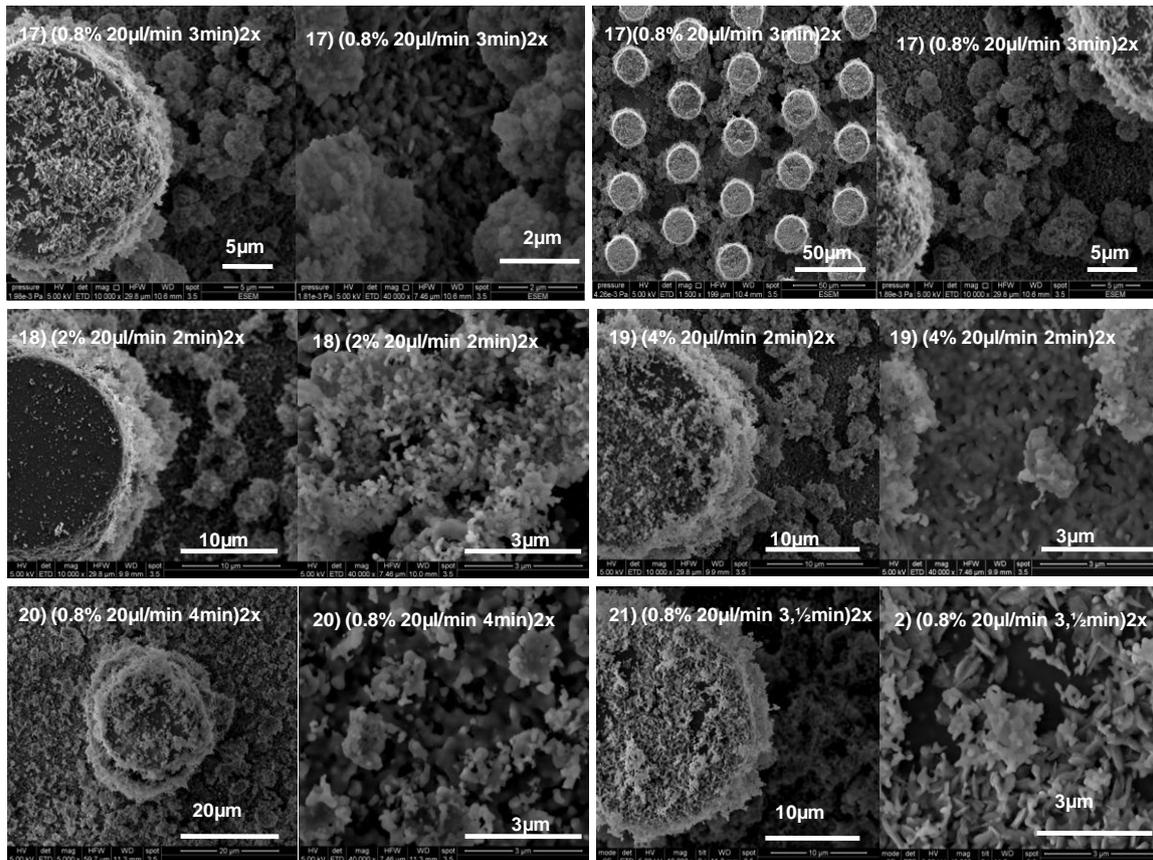


Figura 28: Síntesis rotatoria de muestras con siembras de PDDA/IPA/MOR con variación en las cantidades de semillas de mordenita depositada.

La síntesis id 22 aparece en la Figura 29, a diferencia de las anteriores síntesis, se utiliza un microchip de óxido de silicio, al cambiar el tipo de microchip no modifica el resultado y se demuestra por segunda vez que el microchip de aluminio no es el motivo de que las semillas no cristalicen.

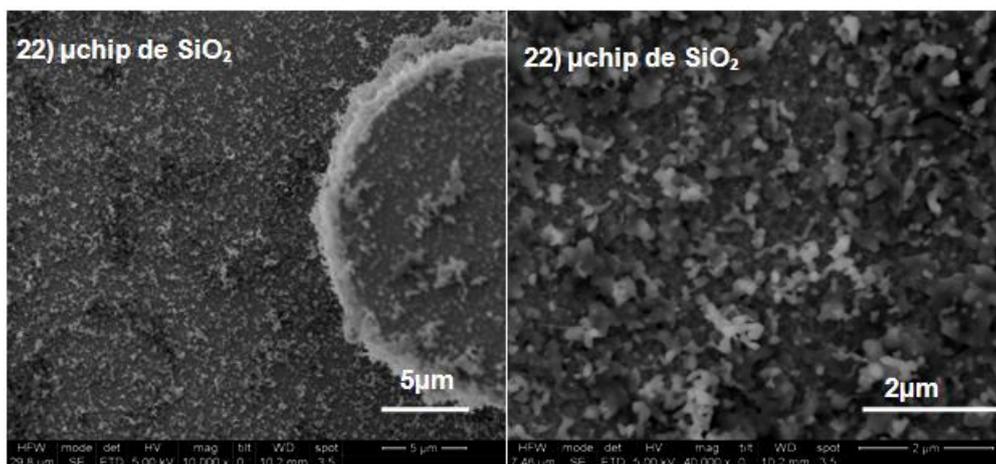


Figura 29: Síntesis rotaria con microchip de oxido de silicio

En la Figura 30, ambos experimentos se realizan a 12h de síntesis, la diferencia está en el método utilizado para la elaboración del gel de síntesis. En la muestra id 23 se prepara el gel de síntesis según el método 1 y se observa que no hay cristalización, mientras que, en la muestra id 24 con el método 2, en el cual se mezclan las disoluciones más despacio y con mayor tiempo de agitación, se logra finalmente una perfecta cristalización de los microchips sembrados con PDDA/IPA/MOR.

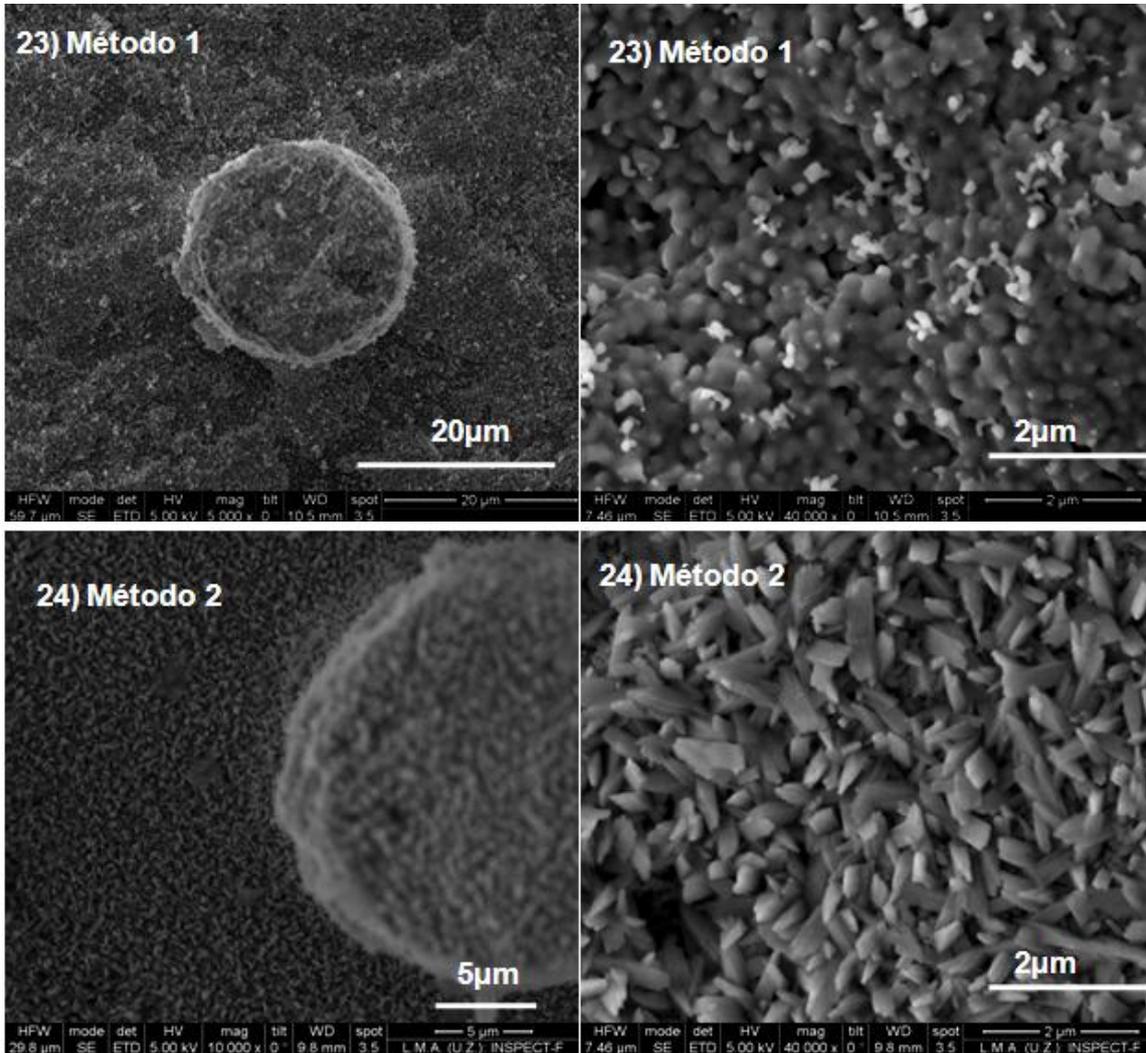


Figura 30: Síntesis rotatoria con distintas preparación del gel se síntesis

Para comprobar si existe reproducibilidad de la síntesis rotatoria id 24, en la Figura 30, se muestran tres síntesis a, b y c preparadas en las mismas condiciones y utilizando los mismos parámetros, los resultados son distintos y no ocurre la cristalización de las semillas.

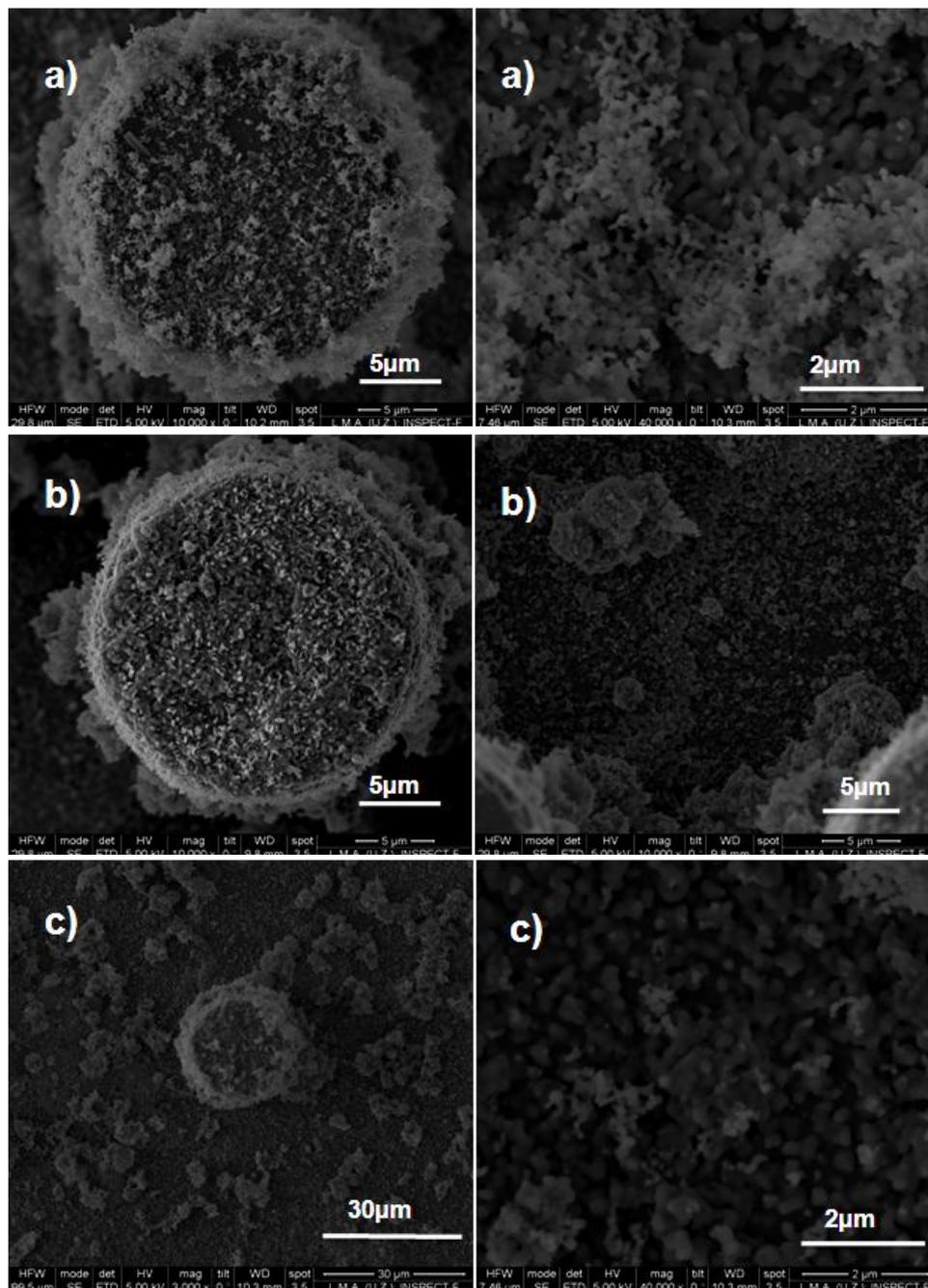


Figura 31: Ilustración de tres síntesis rotatorias repetidas id 24

Igualmente se realiza la repetición del experimento id 14 del microchip 1 sembrado con MOR/IPA, en síntesis estática (a) y rotatoria (b). En síntesis estática se repite la perfecta cristalización de las semillas de mordenita. Los dos experimentos se hacen en las mismas condiciones, de 170°C durante 8h de síntesis. Los resultados aparecen en la Figura 32 y se observa que se consigue una mejor cristalización en síntesis estática que en síntesis rotatoria. Las semillas en síntesis rotatoria necesitan más tiempo para cristalizarse.

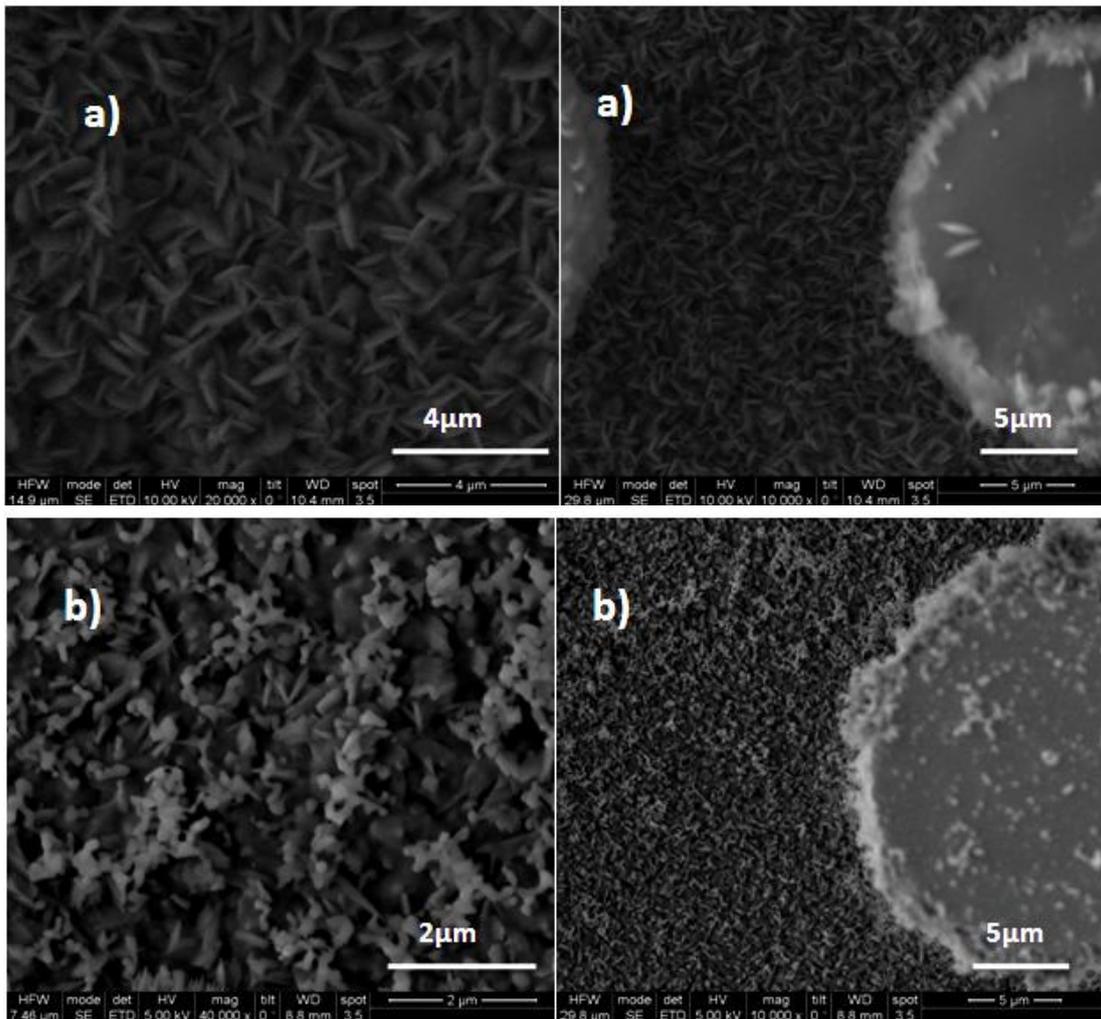


Figura 32: Comparación entre síntesis estática a) y rotatoria b) con mismos parámetros

Con el propósito de tener un método de síntesis controlado y reproducible, se identifican los factores que influyen en la cristalización de las semillas.

- Tipo de Siembra
- Preparación del gel de síntesis
- Tipo de síntesis rotatoria o estática
- Tiempo de síntesis

El tipo de siembra realizada en el microchip influye en la cristalización de las semillas. Las siembras con PDDA/IPA/MOR tienen más dificultad en cristalizarse que las siembras con IPA/MOR, sin embargo cuando logran cristalizarse se obtienen unos cristales de menor tamaño.

También los resultados son modificados por la forma en que se prepara el gel de síntesis. El método 2, que se prepara mezclando las disoluciones más despacio y con más tiempo de agitación, es mejor que el método 1 en síntesis de microchip con siembras del tipo PDDA/IPA/MOR. En las repeticiones de la síntesis id 24, no se logra repetir la perfecta cristalización de las semillas de mordenita, lo que implica que en el método 2 todavía quedan parámetros por optimizar. Se debería mezclar las disoluciones todavía más despacio y/o dejar agitando más tiempo, buscando eliminar el factor que bloquea la cristalización de las semillas en algunos experimentos.

En la síntesis estática ocurre antes la cristalización de las semillas que en la síntesis rotatoria. Esto ocurre porque en la síntesis estática, los nutrientes del gel tienden a depositar en el fondo del autoclave, donde se encuentra el microchip, aumentando la concentración de los nutrientes disponibles para que las semillas se cristalicen. La diferencia entre los resultados de las síntesis estática y rotatoria se soluciona fácilmente aumentando el tiempo en las síntesis rotaria, donde no existe el deterioro del microchip por estar en contacto con disolución muy básica y sin nutrientes en la parte superior gracias a que el autoclave está en constante movimiento, permitiendo realizar síntesis de más de ocho horas.

En la Tabla 16 se muestra un resumen de todos los experimentos de síntesis, se observa que después de varios intentos se logra la perfecta cristalización de las semillas de mordenita en el experimento 24 sembradas con (PDDA/IPA/MOR 0.8% 200nm 20 μ L/min 3,½min)2x. Sin embargo no se ha conseguido la reproducibilidad del experimento.

Tabla 16: Resumen de los experimentos de síntesis estática y rotatoria

id	Síntesis	Microchip	id Siembra	Método de preparación Gel	Tiempo síntesis	Obs.
12	Estática	Aluminio	3	Método 1	8	No cristalizan
13		Níquel				No cristalizan
14		Chip 1	IPA/MOR			Si cristalizan
15				3	Método 2	Poco cristalizado
16						9
17				Rotatoria	Aluminio	2
18	12	No cristalizan				
19	11	No cristalizan				
20	4	No cristalizan				
21	3	Poco cristalizado				
22		Oxido de silicio	No cristalizan			
23		Aluminio	Método 2		48	No cristalizan
24	Si cristalizan					

4.4. INTERCAMBIO IÓNICO

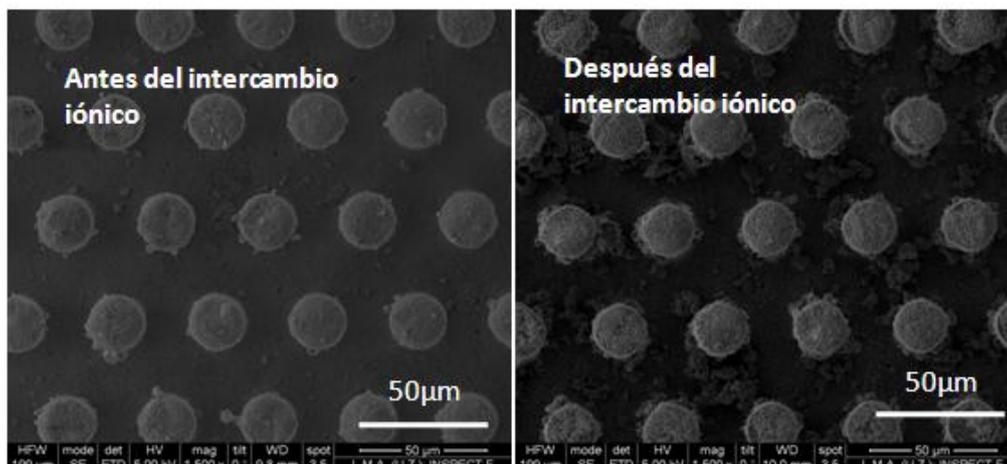


Figura 33: ilustración del aspecto del microchip antes y después del intercambio iónico

Composición del gel de síntesis: **16 Na₂O: Al₂O₃: 43 SiO₂: 3690 H₂O**

Tabla 17: Calculo del porcentaje atómico del gel de síntesis

Átomos	Número de átomos	% átomos	Al/Si
Na	32	0,28	0,05
O	3795	33,73	
Si	43	0,38	
Al	2	0,02	
H	7380	65,59	
TOTAL:	11252	100,00	

Los datos de la tabla 18 son porcentajes atómicos medidos en la parte de arriba de los pilares, se utiliza como muestra la síntesis id 24.

Tabla 18: Resultados del SEM_EDX para analizar la cantidad de rutenio depositado

	Pilar 1	Pilar 2	Pilar 3	Pilar 4	Pilar 5
O	59,9	62,69	28,8	60,55	
Si	35,97	33,39	69,55	47,67	35,09
Al	4,91	2,55	1	3,64	2,34
Na	0,98	1,18	0,32	1,08	0,86
K	0,1	0,08	0,07	0,21	0,1
Ru	0,1	0,13	0,32	1,03	0,8
Al/Si	0,14	0,08	0,01	0,08	0,07

5. CONCLUSIONES

Es posible la construcción del microreactor con catalizador de rutenio soportado en mordenita, en este proyecto se encuentran detalladas todas las etapas necesarias para su construcción.

En todas las etapas de la construcción se logran buenos resultados, en la siembra después de optimizar los parámetros, se consigue una fina capa de semillas de mordenita recubriendo todos los canales y pilares el microchip, sin espacios vacíos ni aglomeraciones, además se consigue reproducibilidad de los experimentos.

En la etapa de Síntesis, que es donde crecen y cristalizan las semillas de mordenita depositadas en la siembra, se consigue una perfecta cristalización en un experimento, sin embargo le falta reproducibilidad. Se necesita seguir estudiando los factores que influyen en la cristalización de las semillas de mordenita, hasta identificar y corregir el factor que bloquea en algunos experimentos la cristalización, para finalmente tener todas las etapas controladas

ANEXO I

Parámetros Dynamic Light Scattering (DLS).

Equipo: Brookhaven 90plus

Se prepara la muestra en una cubeta de plástico añadiendo dos gotas de la disolución y posteriormente se diluye con agua destilada. Se recomienda sonicar la muestra antes del análisis. La disolución nunca debe decantarse.

Tabla 19: Parámetros DLS

Parámetros	valor
Runs	7
Temp	25
Liquid	Water
Viscosity e ref. Index	0.890;1.330
Angle	90
Run duración	3min
Refractive Index of particles	1.440real; 0imaginary
Uniform Spheres	Si
Dust Cutoff	30

Para que los resultados sean aceptados, el valor de la línea base debe estar alrededor de 90%, en la Tabla 20 aparece el resultado de línea base de las distintas disoluciones obtenidas en la síntesis de semillas S1

Tabla 20: Resultado de las síntesis de semillas S1

	Semillas F1, S1	Semillas F2, S1	Semillas F3,S1
Current count rate	430.3 Kcps	390.3 Kpcs	454.6 Kpcs
Base line	99.40%	98.01%	98.90%

Diámetro efectivo: es el valor del diámetro asumiendo que la función de correlación se ajusta a una distribución monomodal de las partículas

Dispersión: Si es menor que 0.1 se trata de una muestra monodispersa. En el caso de que el valor esté entre 0.1- 0.3 en este caso se trata de una muestra polidispersa. Si el valor está por encima de 0.25-0.3 entonces hay muchas poblaciones y en este caso la medida de los distintos runs suele variar y se hace más complejo el ajuste de la función de correlación.

ANEXO II

Parámetros y resultados de la medida del potencial Z

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL Z

Una vez que ya tenemos elegido el medio de disolución hay que pensar en otro factor importante en la etapa de la siembra es la adherencia. Es fundamental que exista atracción entre las partículas de mordenita y la superficie del microreactor para que se depositen, además en la siembra se busca que las partículas se depositen formando una fina capa sin espacios libres ni aglomeraciones en la superficie del microchip.

Para saber la carga de las partículas se realiza un estudio del potencial Z, para ello se añade tres gotas de la muestra de mordenita, en isopropanol y se diluye con cloruro de potasio 1mM hasta llenar la mitad de la cubeta y se procede al análisis.

Con el experimento anterior sabemos la carga de las partículas, pero un inconveniente en el resultado es que el cloruro de potasio utilizado en la muestra para diluir es acuoso, y no representa la realidad de la siembra ya que las semillas se encuentran en isopropanol. La solución estaría en hacer una disolución de cloruro de potasio en isopropanol, pero el cloruro de potasio no es soluble en isopropanol a temperatura ambiente, entonces se realiza otra medida de potencial zeta diluyendo 3 gotas de muestra de mordenita con solo isopropanol, así se logra un resultado más significativo.

Tabla 21: Resultados del potencial Z

	MOR en IPA, KCL	MOR en IPA, IPA	PDDA, KCL
Mobility	-2.63	-0.18	2.86
Rel residual	0.0139	0.0058	0.0104
Conductance	3037 μ S	2 μ S	1028 μ S
Current	8.99mA	0.09mA	3.34mA
Electric fiel	8.03V/cm	10.69V/cm	8.49V/cm
Simple Count Rate	541Kcps	243Kcps	292Kcps
Ref Cunt Rate	1210Kcps	786Kcps	787Kcps

Tabla 22: Parámetros del potencial Z para la muestra de MOR en IPA diluido con KCL y con isopropanol.

Parámetros	Valores
Cycles	80
Runs	5
Temperatura	25
Liquid	Agua/isopropanol
Viscosity	0.89/2.32
Rel index	1.33/1.39
Dielectric constant	78.54/20.1
Auto save results	Si
Batch	5
PH	8/8.16
Concentration	0.8 mg/mL
Particle size	291.0/109.9
User1	0
User2	0
Target Residual	8×10^{-3}
Zeta potencial model	Smoluchowki

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.B. Thakur, R.M. Tiggelaar, Y. Weber, J.G.E. Gardeniers, L. Lefferts, K. Seshan, Ruthenium catalyst on carbon nanofiber support layer for use in silicon-based structured microreactor. Part II: catalytic reduction of bromate contaminants in aqueous phase, *Appl. Catal. B-Environ.*, 102 (2011) 243-250.
- [2] B.O. Hincapie, L.J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, S. L. Suib, Synthesis of mordenite nanocrystals, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 67 (2004) 19-26.
- [3] V. Sebastián, O. de la Iglesia, R. Mallada, L. Casado, G. Kolb, V. Hessel, J. Santamaría, Preparation of zeolite films as catalytic coatings on microreactor channels, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 115 (2008) 147-155.