Control Cambios: **Synthesis of zeolites from kaolinite and metakaolinite in fluoride media under hydrothermal conditions***,*

* Se deben tener en cuenta las normas para la escritura de un resumen para una publicación científica: el cual debe tener como mínimo una introducción de los procedimientos experimentales, el procedimiento para el análisis de resultados y las conclusiones más relevantes, motivando la lectura del artículo.
* Se debe considerar el título, ya que no es el adecuado. Considerando que los resultado son trazas de material zeolítico, sugiero cambiar una parte del título “Synthesis of zeolitas… ” por “Reactivity study…” o similar.
* El resumen sí especifica lo realizado pero la frase última no se corresponde con los productos obtenidos.
* En el Resumen “Los productos de la síntesis son de interés ya que pueden ser utilizados en diversas aplicaciones medioambientales”. Dados que los productos generados son pequeñas cantidades (trazas), la frase no me parece adecuada tal como está expresada. Además, sería aconsejable especificar las aplicaciones medioambientales esperadas ya que si la reacción es en medio fluorizado es de esperar zeolitas silícicas lo que no favorece la capacidad de intercambio iónico si se está pensando en aplicar éstas en dicho proceso.

**Introducción:**

* El objetivo del trabajo debiera explicitarse en la introducción. Llama la atención que aunque los autores mencionan, en la introducción, que el caolín posee baja reactividad y no así el metacaolin el cual es más reactivo, entonces ¿por qué razón (cuál fue el objetivo) de trabajar realizando experimentos con caolín?.
  + **R/A:** Estudios previos habían utilizado caolín y como tal los autores del presente trabajo queríamos comparar los resultados previos.
* Los autores señalan haber usado “autoclaves of 20 ml”. Es aconsejable que el límite en volumen de llenado de una autoclave no debe sobrepasar el 75% de su capacidad total, por tal razón llama la atención los datos de la Tabla 1 en que se atribuye a los “Test” del 4-9 haber utilizado 18.00 ml de agua, volumen demasiado cercano al límite de capacidad máxima de la "autoclave".
  + **R/A:** Es necesario explicar esta información. Efectivamente el peso la gel de reacción fue de 22,61 g, los cuales fueron divididos en 3 autoclaves diferentes con un peso aproximado de 7,64 g.
* Aunque los métodos de síntesis de zeolitas no han cambiado mucho desde el trabajo pionero de Barrer, es necesario que los autores hagan una revisión más exhaustiva de la literatura más reciente, puesto que da una mejor ilustración de los métodos de síntesis y los mecanismos que rigen la síntesis de zeolitas.
  + **R/A:** Existen números métodos de síntesis citados en números artículos científicos y patentes, sin embargo, el trabajo no pretende ser una revisión sobre el tema.
* Sobre los métodos generales de síntesis de zeolitas en la primera parte de la introducción los autores omiten que es necesario agregar una fuente de Si *“The general method of zeolite production involves dissolving an aluminium source (metal or oxide) into an alkaline solution. Most zeolites probably could be obtained at temperatures <100 °C in alkaline solutions. This is generally the case for zeolites with low Si/Al ratios.*” Posteriormente cometen una serie de imprecisiones y tienden a redundar. Por favor corregir.
  + **R/A:** No estamos de acuerdo con el evaluador.
* Acerca del uso de agentes directores de estructura (SDA’s), no dan referencias precisas. Recomiendo la lectura e incorporación del siguiente artículo: Kubota, Y.; Helmkamp, M. M.; Zones, S. I.; Davis, M. E., Properties of organic cations that lead to the structure-direction of high silica molecular sieves. *Microporous Mater.***1996,** 6, (4), 213-229.
* Hacen falta referencias relevantes, como cuando citan: “*When a fluoride medium was used, kaolinite gave zeolite-GIS directly without any intermediate metastable phase; whereas zeolite-FAU was the stable intermediate from metakaolinite*”
* Realizar una edición de la sección introductoria ya que no se ve una declaración explícita de las hipótesis que guían su trabajo ni de los objetivos que se persiguen.

**Experimental:**

* La sección experimental no es explícita en algunas ocasiones. Por ejemplo no mencionan la concentración de la soluciones de las sales fluoradas. Aunque más adelante en la sección de resultados lo mencionan. Esto hace un poco difícil la lectura del manuscrito.
* Debido a que las zeolitas que se obtuvieron son trazas y en mezcla sugiero cambiar “Synthesis of zeolitas… ” por “Reactivity study…” o similar.

**Análisis de resultados:**

* En los difractogramas presentados en la figura 1, aparece señalada una fase cristalina que no es declarada en ninguna parte del texto. La fase en cuestión es la ZSM. Además esta referencia es incompleta puesto que ZSM es una familia de materiales con diferentes topologías, siendo las más conocidas la ZSM-5 y la ZSM-12.
* Adicionalmente se presenta un hecho similar en la figura 2, donde aparece ITQ. La familia ITQ es una familia de materiales sintetizados por el Instituto de Tecnología Química de Valencia, dirigido por el profesor Avelino Corma. Esta familia de materiales está constituida por varias decenas de materiales zeolíticos.
* Estos hechos muestran que el análisis de los difractogramas fue incompleto y no está suficiente justificado. El análisis de los patrones de difracción es una tarea altamente relevante en la identificación y caracterización de zeolitas, y aquí los autores debieron hacer una discusión más amplia.
* Respecto a los análisis de los infrarrojos, los autores hicieron una amplia discusión del estado el arte de la caracterización de la caolinita y la metacaolinita con esta técnica; sin embargo, no queda claro cuál es el aporte que hicieron con sus experimentos; se debe por tanto incluir información que de cuenta del aporte.
  + **R/A:** Los resultados obtenidos revelan que los materiales de partida no mostraron eficiencia con relación a la reactividad en las condiciones experimentales a los que fueron sometidos durante su activación en medio fluorurado, como queda demostrado en la no modificación de las bandas de vibración características de la caolinita y de la metacaolinita, las cuales no sufrieron cambio de intensidad ni fueron desplazadas a otras frecuencias a diferencia de lo reportado en estudios previos.
* Se debe realizar una discusión de sus resultados, es necesario que los autores discutan las implicaciones de sus resultados.
* Adicionalmente, se observa que la rotulación de las bandas no es precisa (En la figura 3 aparece 1819 en vez de 1119).
* Cada una de las micrografías SEM deberían estar mejor identificadas, puesto que en algunos momentos es difícil correlacionarla con el experimento correspondiente.
* Con las observaciones de las micrografías SEM y los DRX los autores se aventuran a concluir que: “*Taking into account the XRD results and the morphology of the synthesis products observed in SEM, we propose that under the hydrothermal conditions in fluoride media, smaller zeolite crystals are produced in the presence of fluoride ions than those in the absence of fluoride ions as suggested by Kim et al. (2004)*.” Los resultados expuestos no conllevan a esta afirmación; sería al menos necesario que discutieran un poco más sus resultados y lo compararan con síntesis similares reportadas en la literatura, puesto que los resultados expuestos en la referencia citada son sólo válidos cuando la síntesis se hace bajo microondas, el cual no es el caso de los autores del manuscrito bajo revisión.
* La discusión de los análisis termogravimétricos comienza mal con la presentación de las figuras 8 y 9. Puesto que rotulan mal las curvas, confundiendo TGA y DTG. La discusión se centra en una revisión bibliográfica, y no es claro el aporte de los autores.

**Conclusiones:**

* Las conclusiones presentadas no están de acuerdo a las observaciones presentadas.
* Hacen afirmaciones que deberían estar expuestas dentro de la introducción o dentro de la discusión, como por ejemplo: “*The authors used fluoride media, taking into account that during the synthesis process the F ions allowed reducing of the level of Na and K ions to only those present in the starting materials*.” Sin mencionar que esta afirmación es una verdad de Perogrullo.
* Los autores, también hacen mención de hechos que no fueron discutidos previamente como la influencia del pH. Lo cual es evidente cuando mencionan en las conclusiones: “*The gel chemistry is completely different here, providing a further opportunity to prepare new zeolites, but the pH of fluoride-containing gels should be neutral-to-acidic, which was not obtained in the experiments (pH = 10.4-12.2) probably because the experimental conditions were not appropriated as revealed by the occurrence of relitic phases of the raw materials along with a poorly crystallized mixture of several zeotypes*.” Es necesario que cualquier conclusión sea soportada por los resultados presentados y la discusión de los mismos.
* Luego de leer el artículo queda la sensación de no claridad con el objetivo del trabajo, limitación que se ve reflejada en el Resumen al especificar "*Los productos de la síntesis son de interés ya que pueden ser utilizados en diversas aplicaciones medioambientales*.", en circunstancias que sólo se obtuvieron trazas y en mezcla.
* No es notoria la novedad en la investigación realizada, se ve más como un trabajo sustentado en una recopilación de la literatura surgida desde el inicio (año 1973) de la síntesis de zeolitas y zeotipos en medio fluorizado hasta el año 2009.
* En las conclusiones los autores mencionan que utilizaron iones de F para reducir los niveles de Na y K. En la caracterización de los materiales de partida (caolin y metacaolin) no se mencionan cuáles son los niveles de Na y K?
* Afirmar en la conclusión: “*This research shows the results of the hydrothermal transformation of kaolinite and metakaolinite in fluoride media, the influence of crystallization time and temperature and SDA addition on the formation process*.” Puede llevar al lector erradamente a pensar en una optimización, lo que no es así.
* Habría sido interesante realizar los experimentos de los “Test” 4-9 también con metacaolin.
* En el punto 1.2 Synthesis of zeotypes. Los autores señalan haber usado “autoclaves of 20 ml”. Es aconsejable que el límite en volumen de llenado de una autoclave no debe sobrepasar el 75% de su capacidad total, por tal razón llama la atención los datos de la Tabla 1 en que se atribuye a los “Test” del 4-9 haber utilizado 18.00 ml de agua?, muy cercano al límite de capacidad máxima.
* Con la idea de homogenizar la información, no hay concordancia entre lo indicado en el espectro (CHA) y lo que aparece en la leyenda de la Fig. 1 “R, chabazite (CHA)”.
* Se debe mencionar que se probaron diferentes condiciones experimentales, sin llegar a un trabajo metódico en busca de las condiciones experimentales óptimas.
* Optimizar pasa por tener un análisis multivariado (Quimiometría o, en inglés, Chemometric) en busca de las condiciones óptimas de reacción, lo que llevaría a una función tipo polinomio, que relaciona todas las variables experimentales, reflejando el peso correspondiente de cada una sobre la obtención de producto. Esto, gráficamente, se representa como una superficie de respuesta.
* Sería conveniente mencionar en el artículo los números de las tarjetas ICDD que permitieron identificar cada una de las zeolitas y sus valores “d” (3 principales).
  + **R/A:** No consideramos relevante mencionarlos.
* Se debe guardar homogeneidad, en la cita de Balek, se ha puesto el año entre paréntesis, a diferencia de las demás citas
* “Balek, V. and Murat, M. (1996). The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals. Thermochimica Acta 282-283, 385–397”
* Es bueno referirse algo más a la técnica hidrotermal. No es necesario sumar más párrafos, pero es útil para el lector interesado saber algo sobre detalles fisicoquímicos involucrados en esta técnica. Para ellos es necesario sumar un par de citas básicas. Agregar las citas: R. Walton, Chem Soc Rev 2002, 31, 230-238.; A. Rabenau, Anyew. Chem. Int. Ed. Engl 1985, 24, 1026-1040.
  + **R/A:** En nuestra opinión, las citas propuestas por el evaluador no son relevantes como quiera que existen numerosos métodos de síntesis pero es suficiente con las citas presentadas en la introducción.