



**HAL**  
open science

# Estudio de las propiedades termo-mecanicas de mezclas poliméricas con adición de residuo sólido obtenido en el proceso de pirolisis

Jonathan Joseph Almirón Baca

► **To cite this version:**

Jonathan Joseph Almirón Baca. Estudio de las propiedades termo-mecanicas de mezclas poliméricas con adición de residuo sólido obtenido en el proceso de pirolisis. Material chemistry. Université de Lille; Universidad Católica de Santa María (Arequipa, Pérou), 2022. Español. NNT : 2022ULILR039 . tel-03998791

**HAL Id: tel-03998791**

**<https://theses.hal.science/tel-03998791>**

Submitted on 21 Feb 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## Thèse en Cotutelle

UNIVERSITÉ DE LILLE

&

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

École Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Unité Matériaux Et Transformation (UMET), UMR CNRS 8207, ENSCL

---

# ETUDE DES PROPRIETES THERMO MECANQUES DES MATERIAUX POLYMERES AVEC ADDITION DU RESIDU SOLIDE DE PYROLYSES

---

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**Spécialité : Chimie des Matériaux**

Par

**Jonathan Joseph ALMIRON BACA**

Thèse dirigée par

**Prof. Sophie DUQUESNE et Prof. Alejandro SILVA VELA**

Soutenue le 15 novembre 2022 devant la Commission d'Examen composée de :

Prof. Jaime CARDENAS GARCIA	UCSM (Pérou)	Rapporteur
Prof. Ahmed ALLAL	UPPA (France)	Rapporteur
Prof. José VILLANUEVA SALAS	UCSM (Pérou)	Examineur
Prof. Sophie DUQUESNE	ENSCL (France)	Directrice de thèse
Prof. Alejandro SILVA VELA	UNSA (Pérou)	Directeur de thèse
Prof. Fernando PEDRAZA DIAZ	ULR (France)	Président du Jury

UCSM-ERP

**UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA**  
**ESCUELA DE POSTGRADO**  
**DICTAMEN APROBACIÓN DE BORRADOR DE TESIS**

Arequipa, 06 de Abril del 2022

**Dictamen: 002068-C-EPG-2022**

Visto el borrador del expediente 002068, presentado por:

**2015010811 - ALMIRON BACA JONATHAN JOSEPH**

Titulado:

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS DE MEZCLAS POLIMÉRICAS CON  
ADICIÓN DE RESIDUO SOLIDO OBTENIDO EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS**

Nuestro dictamen es:

**APROBADO**

**0838 - CARDENAS GARCIA JAIME DANTE  
DICTAMINADOR**



**1051 - VILLANUEVA SALAS JOSE ANTONIO  
DICTAMINADOR**



**6956 - SILVA VELA ALEJANDRO OSCAR  
DICTAMINADOR**



**6973 - ALLAL AHMED MICHEL  
DICTAMINADOR**



**Z005 - PEDRAZA DIAZ FERNANDO  
DICTAMINADOR**



## **CON GRATITUD Y RECONOCIMIENTO**

Este trabajo no hubiera sido posible realizarlo si no hubiera contado con el apoyo de la Embajada de Francia en Perú, la Alianza Francesa de Arequipa y del Gobierno Regional de Arequipa.

Así mismo no hubiera podido seguir adelante sin el apoyo de la Profesora Sophie DUQUESNE por su bienvenida, apoyo en la integración de su grupo de trabajo y por sus consejos para sacar adelante este proyecto. A la profesora Francine ROUDET por su apoyo permanente, por haberme guiado en la redacción de los artículos y al Profesor Alejandro SILVA quien fue la persona que me animó a iniciar esta tarea. Mi gratitud a todos los compañeros del grupo de la UMET que me brindaron su apoyo en cada etapa del proyecto.

Extiendo mi agradecimiento a mi madre y mi familia que, a pesar de la distancia, me apoyan y animan.

Finalmente, todo este reto no hubiera sido posible sin el apoyo inquebrantable de mi esposa, Pamela, quien me alienta a seguir siempre adelante.

## CONTENIDO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	xi
<b>1 RESUMEN</b> .....	xiv
<b>2 ABSTRACT</b> .....	xvi
<b>3 RÉSUMÉ</b> .....	xviii
<b>CAPÍTULO I - ESTADO DEL ARTE</b> .....	1
<b>1. Estado del arte</b> .....	2
<b>1.1. El Polipropileno</b> .....	2
<b>1.1.1. Tipos de polipropileno</b> .....	2
<b>1.1.2. Síntesis del polipropileno: Polimerización</b> .....	4
<b>1.1.3. Propiedades del PP</b> .....	5
<b>1.1.4. Aplicaciones del PP</b> .....	7
<b>1.1.5. Procesamiento del PP</b> .....	8
<b>1.2. Combustión del polímero</b> .....	13
<b>1.2.1. Mecanismos de la conversión de los materiales poliméricos en moléculas orgánicas volátiles</b> .....	15
<b>1.3. Retardantes de llama</b> .....	16
<b>1.3.1. Formas de actuación de los sistemas retardantes de llama</b> .....	16
<b>1.3.1.1. Físicos</b> .....	17
<b>1.3.1.2. Químicos</b> .....	18
<b>1.3.2. Tipos de retardantes de llama</b> .....	19
<b>1.3.2.1. Aditivos de retardantes de llama</b> .....	19
<b>1.3.2.2. Reactivos de retardantes de llama</b> .....	19
<b>1.3.3. Mecanismos específicos de los retardantes de llama</b> .....	21
<b>1.3.3.1. Retardantes de llama basados en minerales</b> .....	21

1.3.3.2. Retardantes de llama halogenados .....	22
1.3.3.3. Retardantes de llama fosforados .....	24
1.3.3.4. Retardantes de llama nitrogenados .....	29
1.3.3.5. Retardantes de llama basados en silicio .....	31
1.3.3.6. Retardantes de llama basados en partículas nanométricas .....	32
1.3.4. Criterios para seleccionar retardantes de llama .....	34
1.3.4.1. Alta dispersión .....	35
1.3.4.2. La tasa de carga .....	35
1.3.4.3. Sinergia .....	35
1.4. Sistemas Intumescentes .....	36
1.4.1. Componentes de un sistema intumescente .....	37
1.4.1.1. Fuente ácida .....	37
1.4.1.2. Agente carbonizante .....	37
1.4.1.3. Agente de expansión .....	37
1.4.1.4. Agente sinérgico .....	37
1.4.2. Mecanismo de la intumescencia .....	37
1.5. Ensayos de fuego .....	40
1.5.1. Índice limitante de oxígeno (ILO) .....	40
1.5.2. Ensayo vertical de llama (UL94) .....	41
1.5.3. Cono calorimétrico .....	43
1.6. Zeolitas .....	44
1.5.1. Estructura de la zeolita .....	45
1.5.2. Tipos de zeolitas .....	48
1.5.2.1. Zeolitas naturales .....	48
1.5.2.2. Zeolitas sintéticas .....	49

1.5.3.	Propiedades de las zeolitas .....	51
1.5.4.	Usos de la zeolita.....	53
1.7.	Pirólisis.....	54
1.7.2.1.	Materia prima .....	56
1.7.2.2.	Tiempo de residencia.....	56
1.7.2.3.	Temperatura .....	56
1.7.2.4.	Uso de catalizador.....	56
1.8.	Conclusiones .....	59
<b>CAPITULO II - RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>		<b>61</b>
2.	Resultados y Discusión .....	62
2.1.	<b>Study of the thermal, mechanical and flammability properties of PP composites with pyrolytic solid residue from vehicle waste .....</b>	<b>62</b>
2.1.1.	Introducción .....	62
2.1.2.	Procedimiento Experimental .....	63
2.1.2.1.	Recolección, segregación y caracterización de muestras .....	63
2.1.2.2.	Proceso de pirólisis térmica .....	64
2.1.2.3.	Caracterización de residuos sólidos pirolíticos .....	64
2.1.2.4.	Preparación de las mezclas poliméricas de PP.....	65
2.1.2.5.	Caracterización termo-mecánica y de inflamabilidad de las mezclas poliméricas .....	65
2.1.3.	Resultados y discusión .....	66
2.1.3.1.	Segregación de plásticos.....	66
2.1.3.2.	Proceso de pirólisis térmica .....	67
2.1.3.3.	Caracterización de residuos sólidos pirolíticos .....	69
2.1.3.4.	Propiedades termo-mecánicas y de inflamabilidad.....	74

2.1.4.	Conclusión .....	77
2.2.	<b>Influence of volcanic ash, rice husk ash and solid residue of catalytic pyrolysis on the flame retardant properties of polypropylene composites. ....</b>	<b>79</b>
2.2.1.	Introduction.....	79
2.2.2.	Experimental .....	80
2.2.2.1.	Materials and process.....	80
2.2.2.2.	Limiting oxygen index (LOI) .....	82
2.2.2.3.	Thermogravimetric analysis (TGA).....	83
2.2.2.4.	Cone calorimetric test (CCT) .....	83
2.2.2.5.	Mechanical properties.....	83
2.2.2.6.	Scanning electron microscope (SEM) .....	83
2.2.3.	Results and discussion .....	83
2.2.3.1.	Material Characterization .....	83
2.2.3.2.	Flammability tests.....	87
2.2.3.3.	Thermal analysis.....	89
2.2.3.4.	Mass loss calorimetry .....	92
2.2.3.5.	Flame Retardant Mechanism .....	95
2.2.3.6.	Mechanical properties .....	96
2.2.3.7.	Morphology of the matrix polymeric .....	97
2.2.4.	Conclusion .....	98
2.3.	<b>Influence of the process of synthesis of zeolites from volcanic ash in its synergistic action as a flame-retardant for polypropylene composites .....</b>	<b>100</b>
2.3.1.	Introduction.....	100
2.3.2.	Experimental .....	100
2.3.2.1.	Materials and process.....	100

2.3.2.2. Characterization of the zeolites .....	101
2.3.2.3. Synthesis of polypropylene composites .....	101
2.3.2.4. Characterization of polypropylene composites .....	103
2.3.3. Results and discussion .....	103
2.3.3.1. Material Characterization .....	104
2.3.3.2. Characterization of polypropylene composites .....	108
2.3.3.3. Flammability tests .....	112
2.3.3.4. Mass loss calorimetry .....	114
2.3.4. Conclusion .....	117
<b>CAPITULO III - CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>118</b>
<b>REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>123</b>

# INDICE DE TABLAS

## Capítulo I

Tabla 1. 1 Propiedades del PP .....	6
Tabla 1. 2 Propiedades típicas del PP según ASTM .....	6
Tabla 1. 3. Uso del PP isostáticos según sus aplicaciones .....	8
Tabla 1. 4. Ventajas y limitaciones del proceso de extrusión.....	11
Tabla 1. 5 Ventajas y limitaciones del proceso de inyección por moldeo.....	12
Tabla 1. 6 Ventajas de los aditivos y reactivos retardantes de llama .....	20
Tabla 1. 7 Desventajas de los aditivos y reactivos retardantes de llama .....	20
Tabla 1. 8. Minerales retardantes de llama y su modo de acción .....	21
Tabla 1. 9 Retardantes de llama halogenados y sus características.....	23
Tabla 1. 10 Tipos y características de retardantes de llama fosforados .....	26
Tabla 1. 11 Ventajas y desventajas de los aditivos retardantes de llama para el PP .....	33
Tabla 1. 12 Clasificación de los valores del ensayo vertical de llama UL94 .....	41
Tabla 1. 13 Clasificación de las zeolitas según sus minerales presentes.....	47
Tabla 1. 14 Zeolitas naturales y relación Si / (Al <sup>3+</sup> + Fe <sup>3+</sup> ).....	49
Tabla 1. 15 Grados de las zeolitas .....	50
Tabla 1. 16 Procesos industriales de producción de zeolitas sintéticas.....	51
Tabla 1. 17 Características de las zeolitas .....	52
Tabla 1. 18 Composición química de distintos tipos de materiales: minerales y zeolitas .....	52
Tabla 1. 19 Propiedades de la gasolina regular y combustible pirolítico de desechos plásticos .....	55
Tabla 1. 20 Efecto del uso o no de catalizador en el proceso de pirólisis .....	57

## Capítulo II

Tabla 2.1- 1 Composición de las mezclas poliméricas de PP .....	65
Tabla 2.1- 2 Clasificación de Materiales Reciclados según su densidad.....	66
Tabla 2.1- 3 Composición de los Materiales Reciclados.....	66
Tabla 2.1- 4 Composición Química de los Residuos Sólidos Pirolíticos .....	70
Tabla 2.1- 5 Composición Química(óxidos) de los Residuos Sólidos Pirolíticos.....	72
Tabla 2.1- 6 Características del termograma del ATG de las probetas .....	75
Tabla 2.1- 7 Propiedades mecánicas de las probetas .....	75
Table 2.2- 1 Sample code for flame retardant material. ....	81
Table 2.2- 2 Composition of samples and the flame retardancy composites .....	82
Table 2.2- 3 Composition by XRF .....	85
Table 2.2- 4 Textural properties .....	87
Table 2.2- 5 Onset and maximum temperature (°C) of samples and residue at 800 °C (%) .....	91
Table 2.2- 6. Mass loss calorimeter data of samples at 5% of concentration.....	94
Table 2.2- 7 Mechanical properties of samples .....	97
Table 2.3- 1 Conditions of zeolite synthesis.....	101
Table 2.3- 2 Composition of samples and the flame retardancy composites .....	102
Table 2.3- 3 Textural properties .....	104
Table 2.3- 4 Onset and maximum temperature (°C) of samples and residue at 800 °C (%) .....	109
Table 2.3- 5 LOI values and UL-94 testing results of PP_FR composites.....	113
Table 2.3- 6 Mass loss calorimeter data of samples at 5% of concentration at 35 kW/m <sup>2</sup> and at 50 kW/m <sup>2</sup> .....	114

# INDICE DE FIGURAS

## Capítulo I

Figura 1. 1 Demanda europea de convertidores de plásticos por segmentos y tipos de polímeros en 2016 .....	2
Figura 1. 2 Fórmula de monómero de propileno .....	3
Figura 1. 3 Principio de Polimerización .....	3
Figura 1. 4 Estructuras básicas del PP .....	5
Figura 1. 5 Partes de una extrusora.....	10
Figura 1. 6 Partes de un equipo de inyección por moldeo.....	12
Figura 1. 7 Triángulo del fuego .....	14
Figura 1. 8 Modo de acción de los retardantes de llama en la combustión de un polímero .....	17
Figura 1. 9 Mecanismos y modo de acción de los retardantes de llama.....	19
Figura 1. 10 Estructura química de los retardantes de llama halogenados más usados .	24
Figura 1. 11 Formación de la estructura del pirofosfato a partir de la condensación del ácido fosfórico .....	25
Figura 1. 12 Formación del enlace doble carbón-carbón después de la deshidratación de los grupos finales alcoholes.....	26
Figura 1. 13 Estructuras química de retardantes de llama basados en fósforos orgánicos .....	27
Figura 1. 14 Estructuras química de los retardantes de llama fosforados orgánicos: BDP y RDP .....	28
Figura 1. 15 Estructura química del APP I y APP II.....	29
Figura 1. 16 Descomposición térmica de la melamina y formación del melam, melem y melon .....	30

Figura 1. 17 Descomposición térmica del fosfato de melamina y formación de la capa protectora.....	31
Figura 1. 18 Formación de estructura entrecruzada a alta temperatura en la mezcla policarbonato-siloxano (a) y reacción de deshidrogenación entre los grupos fenilos de la silicona.....	32
Figura 1. 19 Mecanismo de reacción entre el APP y PER .....	38
Figura 1. 20 Formación de difosfato de pentaeritritol .....	38
Figura 1. 21 Mecanismo de sistemas intumescentes con agentes sinérgicos .....	39
Figura 1. 22 Equipo de ILO y configuración experimental del ensayo de ILO .....	41
Figura 1. 23 Equipo de UL 94 y configuración del experimento de ULV 94.....	42
Figura 1. 24 Equipo del cono calorimétrico (a) y evaluación de la muestra en el cono. ....	44
Figura 1. 25 Estructura de la zeolita .....	45
Figura 1. 26 Estructura de la zeolita LTA mostrando los átomos de Al, Si y O <sub>2</sub> .....	46
Figura 1. 27 Relación Si/Al de las zeolitas LTA, MFI y FAU .....	47

## Capítulo II

Figura 2.1- 1 Muestras de plásticos provenientes de desechos vehiculares. ....	63
Figura 2.1- 2 Sistema pirolítico térmico para DPV .....	64
Figura 2.1- 3 (a) Muestras de DPV antes del proceso pirolítico, (b) residuos sólidos pirolíticos y (c) residuos líquidos pirolíticos. ....	67
Figura 2.1- 4 Rendimiento de residuos sólidos, líquidos y gases obtenidos con materiales plásticos de alta (HDVW) y de baja densidad (LDVW). ....	69
Figura 2.1- 5 Microanálisis por sonda electrónica para LDSR .....	71
Figura 2.1- 6 Microanálisis por sonda electrónica para HDSR.....	72
Figura 2.1- 7 Difractograma de Rayos X de los residuos sólidos pirolíticos .....	73
Figura 2.1- 8 Análisis Termogravimétrico del PP con los aditivos y residuos sólidos, pérdida de peso (superior) y derivada del peso (inferior).....	74

Figura 2.1- 9 Valores de ILO (%) de las probetas del PP con aditivos retardantes y residuos sólidos.....	76
Figure 2.2- 1 Image of the samples in their original state .....	81
Figure 2.2- 2 XRD pattern of RS, RS-T, CR and CV samples .....	86
Figure 2.2- 3 Limiting oxygen index of composites of PP.....	89
Figure 2.2- 4 TGA and DTG thermograms of APP/PER + PP composites with different solid residue loading: (a) RS-T, (b) CR and (c) CV .....	92
Figure 2.2- 5 HRR curves for PP_FR and RS-T, CV and CR composites at 5% of concentration .....	94
Figure 2.2- 6 Flame retardant mechanism of the residues (CV, RS-T and CR) APP-PER-PP.....	96
Figure 2.2- 7 Micrographs of the composites: PP_FR with and without residues (CV, RS-T and CR) .....	98
Figure 2.3- 1. XRD pattern of zeolites: Z1, Z2, Z3 and Z4.....	106
Figure 2.3- 2. Micrographs of volcanic ash (VA) and the zeolites (Z1, Z2, Z3 and Z4). .....	107
Figure 2.3- 3 TGA thermograms of PP, PP_FR and PP_FR_Zeolite composites using the Z1, Z2, Z3 and Z4 zeolites. ....	110
Figure 2.3- 4 Micrographs of the composites of PP_FR at x430 (a) and x4.300 (b). ..	111
Figure 2.3- 5 Micrographs of the composites of PP_FR_Zeolite composites at x4.300 (1 $\mu$ m).....	111
Figure 2.3- 6 HRR curves for PP, PP_FR and zeolites composites at 5% of concentration and at 35 kW/m <sup>2</sup> . ....	116
Figure 2.3- 7 HRR curves for PP, PP_FR and zeolites composites at 5% of concentration and at 50 kW/m <sup>2</sup> . ....	116

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ABS: Acrilonitrilo Butadieno Estireno
- ADEME: Agencia Francesa de Gestión del Medio Ambiente y de la Energía
- APP: Amonio polifosfato
- ATG: Análisis Termogravimétrico
- ATH: Aluminio tri-hidróxido
- BDP: bifenol A bi-difenil fosfato
- BET: Brunauer–Emmett–Teller
- CCT: Cone Calorimetric Test
- CDB: Calorimetría Diferencial de Barrido
- CR: rice husk ash
- CV: volcanic ash
- DPV: Desechos de plásticos de vehículos
- DRX: Difracción de Rayos X
- DTG: Derivative thermo gravimetric
- E: Modulus
- EB: Elongation at break
- ETP: Termoplástico de ingeniería
- FIGRA: Fire Growth Rate Index
- FPI: Fire performance index
- FR: Flame-retardant
- FRX: Fluorescencia de Rayos X
- HBCD: hexabromociclododecano
- HBr: Bromuro de hidrógeno
- HDSR: Residuos sólidos pirolíticos de alta densidad
- HDVW: Desechos de alta densidad
- HZSM-5, HUSY, HMOR y FCC
- IFR: Aditivos retardantes
- ILO: Índice limitante de oxígeno
- IR: Espectroscopia Infrarroja

- IZA: Asociación Internacional de Zeolitas
- LDSR: Residuos sólidos pirolíticos de baja densidad
- LDVW: Desechos de baja densidad
- LOI: Limiting Oxygen Index
- MDH: Magnesio di-hidróxido
- MSE: Microanálisis por sonda electrónica
- PBDE: difenil éteres polibromados
- PE: Polietileno
- PEAD: Polietileno de alta densidad
- PEBD: Polietileno de baja densidad
- PER: Pentaeritritol
- pHHR: Pico de calor liberado
- pHRR: Peak heat release rate
- PMMA: polimetilmetacrilato
- PP/EPDM: Etileno propileno dieno monómero
- PP/EPR: Caucho de etileno propileno
- PP: Polipropileno
- PPA: Polyphosphoric acids
- PS: poliestireno
- PTFE: Politetrafluoroetileno
- PUR: Poliuretano
- PVC: Poli (cloruro de vinilo)
- RDP: Resorcinol bi-difenil fosfato
- RS: Solid waste
- RS-T: thermally treated solid waste
- SAN: Estireno acrilonitrilo
- S.D.: Standard deviation
- SEM: Scanning electron microscope
- TBBPA: Tetrabromobisfenol
- TBPA: Anhídrido tetrabromoftálico
- $t_{\text{Flaming}}$ : time of flaming

- $t_{\text{Fout}}$ : time of flame out
- TGA: Thermogravimetric Analysis
- THR: Total heat release rate
- $t_{\text{ign}}$ : Ignition time
- $T_{\text{max}}$ : Maximum temperature
- $T_{\text{onset}}$ : Initial temperature
- $t_{\text{pHRR}}$ : Time of peak heat release rate
- TPP: Triphenyl phosphate
- TS: Tensile strength
- UL-94: Vertical burning test
- XRD: X-Ray Diffraction
- XRF: X-Ray Fluorescence

## RESUMEN

A nivel internacional, la disposición final de vehículos al final de su vida útil está generando un problema medioambiental. Actualmente, existen en Europa empresas dedicadas al desmontaje y recuperación de aquellos componentes que pueden ser reutilizados, entre los que se encuentran los residuos plásticos. Por lo tanto, en la primera parte del estudio se propuso tratar estos plásticos mediante un proceso pirolítico con el fin de transformarlos en residuos sólidos, para ser utilizados como parte de los aditivos en un sistema retardante de llama en una matriz de polipropileno. Los residuos de vehículos se segregaron mediante su densidad relativa y se caracterizaron. Posteriormente se incorporaron a un proceso de pirólisis térmica obteniendo residuos sólidos pirolíticos (RSP) como resultado. Usando el RSP resultante, se prepararon mezclas poliméricas (polipropileno, polifosfato de amonio y pentaeritritol). Sus propiedades térmicas, mecánicas y de inflamabilidad se evaluaron mediante el análisis termogravimétrico, módulo de elasticidad, resistencia a la tracción, porcentaje de deformación y el índice limitante de oxígeno.

En la segunda parte del estudio se determinó y comparó si los residuos sólidos provenientes de la pirólisis de los desechos plásticos de vehículos y tratados térmicamente (RS-T), la ceniza volcánica (CV) y la ceniza de cáscara de arroz (CR) tienen alguna acción sinérgica cuando se agregan a aditivos retardadores de llama para el polipropileno (como el polifosfato de amonio y pentaeritritol). Estos materiales se caracterizaron mediante el análisis de adsorción de nitrógeno (Brunauer-Emmett-Teller), por el método de fluorescencia de rayos X y por difracción de rayos X. Se determinó la presencia abundante de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los cuales son considerados minerales retardantes de llama. Se prepararon compuestos de matriz polimérica de polipropileno, polifosfato de amonio, pentaeritritol y de los materiales de CV, CR y RS-T en varias concentraciones (del 1% al 9% en peso). Se evaluó la estabilidad térmica y la resistencia al fuego de las mezclas poliméricas sintetizadas a través de los ensayos de índice de oxígeno limitante, análisis termogravimétrico y calorimetría de cono. Se determinó que estos materiales tienen una acción sinérgica con los aditivos retardantes de llama al haberse demostrado un incremento en su resistencia al fuego.

En la parte final de la presente investigación se ha estudiado la influencia de zeolitas naturales obtenidas a partir de cenizas del volcán Ubinas, como agentes sinérgicos en un sistema retardante de llama. Se sintetizaron cuatro zeolitas diferentes a partir de cenizas volcánicas, tanto calcinadas como sin calcinar, luego se colocaron en una solución alcalina a tres temperaturas de síntesis. Las zeolitas se caracterizaron mediante difracción de rayos X, por análisis de adsorción de nitrógeno (Brunauer-Emmett-Teller) y microscopía electrónica de barrido. Se prepararon mezclas poliméricas de polipropileno con polifosfato de amonio, pentaeritritol y las zeolitas al 1, 5 y 9%. Se evaluó su estabilidad térmica y resistencia al fuego mediante el análisis termogravimétrico, índice de oxígeno limitante, prueba de inflamabilidad vertical ULV-94 y calorimetría de cono; su estructura morfológica fue evaluada mediante microscopía electrónica de barrido. Se determinó que la temperatura de síntesis y el uso de cenizas volcánicas calcinadas y sin calcinar influyen en las características de las zeolitas y en su acción sinérgica con los retardantes de llama y por ende, en sus propiedades ignífugas.

***Palabras claves:*** *Pirólisis, residuos, ceniza de cascara de arroz, ceniza volcánica, zeolita, retardante de llama, polipropileno.*

## ABSTRACT

The final disposal of vehicles at their end-of-life is generating a world environmental problem. Nowadays, in Europe there are companies dedicated to the disassembly and recovery of the components that can be reused, being plastic wastes among these components. Thus, in the first part of this research, it was proposed to treat these plastic wastes through a pyrolytic process in order to transform them into solid wastes, to be used as part of the additives in a flame retardant system for a polypropylene matrix. Vehicle residues were segregated according to their densities and characterized. They were subsequently incorporated into a thermal pyrolysis process giving, as a result, a solid pyrolytic residue (RSP). Using the RSP, the polymer blends were prepared composed of polypropylene, ammonium polyphosphate and pentaerythritol. Their thermal, mechanical and flammability properties were evaluated by thermogravimetric analysis, modulus of elasticity, tensile strength, percentage of deformation and the limiting oxygen index.

In the second part of this research, it was determined and compared whether the heat treated solid waste from the pyrolysis of plastic waste of vehicles (RS-T), volcanic ash (CV) and rice husk ash (CR) have any synergistic action when added to polypropylene flame retardant additives (such as ammonium polyphosphate and pentaerythritol). These materials were characterized by nitrogen adsorption analysis (Brunauer-Emmett-Teller method), X-ray fluorescence and X-ray diffraction. The abundant presence of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was determined, which are considered flame-retardant minerals. Polymer matrix composites were synthesized, which were composed of polypropylene, ammonium polyphosphate, pentaerythritol and CV, CR and RS-T materials (at 1% to 9% by wt.). The thermal stability and fire resistance of the synthesized polymer mixtures were evaluated through the limiting oxygen index, thermogravimetric analysis and cone calorimetry. It was determined that these materials have a synergistic action with flame-retardant additives as an increase in their fire resistance has been demonstrated.

In the final part of this research, the influence of natural zeolites obtained from ashes of the Ubinas volcano, as synergistic agents in a flame-retardant system, has been studied. Four different zeolites were synthesized from volcanic ash, including calcined and not calcined ashes, being placed in an alkaline solution at three synthesis temperatures. Zeolites were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption analysis (Brunauer-

Emmett-Teller method) and scanning electron microscopy. Polypropylene polymer blends were prepared with ammonium polyphosphate, pentaerythritol and the zeolites at 1, 5 and 9% (by wt.). Their thermal stability and fire resistance were evaluated by thermogravimetric analysis, limiting oxygen index, ULV-94 vertical flammability test and cone calorimetry. Their morphological structure was tested by scanning electron microscopy. It was determined that the synthesis temperature and the use of calcined and non-calcined volcanic ashes has an influence on the characteristics of zeolites and on their synergistic action with flame retardants and therefore, on their flame-retardant properties.

**Keywords:** *Pyrolysis, waste, rice husk ash, volcanic ash, zeolite, flame- retardant, polypropylene.*

## RÉSUMÉ

L'élimination définitive des véhicules hors d'usage constitue une problématique environnementale mondiale. Il existe en Europe des entreprises dédiées au démontage et à la récupération de leurs composants qui peuvent alors être réutilisés, parmi lesquels on trouve notamment les déchets plastiques.

Dans la première partie de cette recherche, il a été proposé de traiter ces déchets plastiques par un procédé pyrolytique afin de les transformer en déchets solides, à utiliser dans le cadre des additifs dans un système ignifuge dans une matrice polypropylène.

Les résidus de véhicule ont ainsi été séparés en utilisant les méthodes d'essai standard pour la densité et la gravité spécifique, puis ont été caractérisés et enfin incorporés dans un processus de pyrolyse thermique aboutissant à la formation d'un résidu pyrolytique solide (RSP). Le RSP fut ensuite incorporé à un mélange de polymères (polypropylène, polyphosphate d'ammonium et pentaérythritol).

Les propriétés thermiques, mécaniques et d'inflammabilité ont alors été évaluées par analyse thermogravimétrique, module d'élasticité, résistance à la traction, pourcentage de déformation et indice limite d'oxygène.

Dans la deuxième partie de cette recherche, il a été déterminé et comparé si les déchets solides traités thermiquement (RS-T), issus de la pyrolyse des déchets plastiques, les cendres volcaniques (CV) et les cendres de balle de riz (CR) ont une action synergique lorsqu'ils sont ajoutés aux additifs ignifuges de polypropylène (tels que le polyphosphate d'ammonium et le pentaérythritol). Ces matériaux ont été caractérisés par analyse d'adsorption d'azote (méthode de Brunauer-Emmett-Teller), fluorescence X et diffraction des rayons X. La présence abondante de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui sont considérés comme des minéraux ignifuges, a été déterminée.

Des composites à matrice polymère composés de polypropylène, de polyphosphate d'ammonium, de pentaérythritol et de matériaux CV, CR et RS-T (à 1% à 9% de concentration) ont été synthétisés. La stabilité thermique et la résistance au feu des mélanges de polymères obtenus ont été évaluées par l'indice limite d'oxygène, l'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie à cône. Il a été constaté que ces matériaux ont une

action synergique avec les additifs ignifuges au vu de l'augmentation de la résistance au feu mesurée.

Dans la dernière partie de cette recherche, l'influence des zéolithes naturelles obtenues à partir des cendres du volcan Ubinas, en tant qu'agents synergiques dans un système ignifuge, a été étudiée. Quatre zéolithes ont été synthétisées à partir de cendres volcaniques calcinées et non calcinées, puis ont été placées dans une solution alcaline à trois températures de synthèse. Les zéolithes ont ensuite été caractérisées par diffraction des rayons X, analyse par adsorption d'azote (méthode Brunauer-Emmett-Teller) et microscopie électronique à balayage.

Des mélanges de polymères de polypropylène ont alors été préparés avec du polyphosphate d'ammonium, du pentaérythritol et les zéolites à 1, 5 et 9%. Leur stabilité thermique et leur résistance au feu ont été évaluées par analyse thermogravimétrique, indice limite d'oxygène, test d'inflammabilité verticale ULV-94 et calorimétrie à cône, leur structure morphologique a été testée par microscopie électronique à balayage. Nous avons observé que la température de synthèse et l'utilisation de cendres volcaniques calcinées et non calcinées ont une influence sur les caractéristiques des zéolithes et sur leur action synergique avec les retardateurs de flamme et donc, sur leurs propriétés ignifuges.

**Mots clés:** *Pyrolyse, déchets, cendres de balle de riz, cendres volcaniques, zéolite, ignifugation, polypropylène.*

# **CAPÍTULO I - ESTADO DEL ARTE**

## 1. Estado del arte

### 1.1. El Polipropileno

El polipropileno (PP), el polietileno (PE), el poli (cloruro de vinilo) (PVC) y el poliestireno (PS) son termoplásticos ampliamente utilizados. El PP representa casi 1/5 de todos los plásticos, seguido de polietileno, dividido en dos subfamilias (Polietileno de baja densidad (PEBD): 17.5% y Polietileno de alta densidad (PEAD): 12.3%), PVC con 10% de producción, PET con 7,4% y el PS que alcanza el 6,7% (1) . Su aplicación en las últimas décadas se debe a una mejora constante en los procesos de fabricación industrial, a sus propiedades interesantes como su temperatura de fusión (130 a 170°C), a la posibilidad de poder variar sus propiedades en la copolimerización de diferentes maneras y agregando rellenos y refuerzos (2). El polipropileno es un material ampliamente aplicado en las industrias de la construcción, la electrónica y el transporte debido a sus excelentes propiedades y características (3), estas aplicaciones pueden verse en la Figura 1. 1.

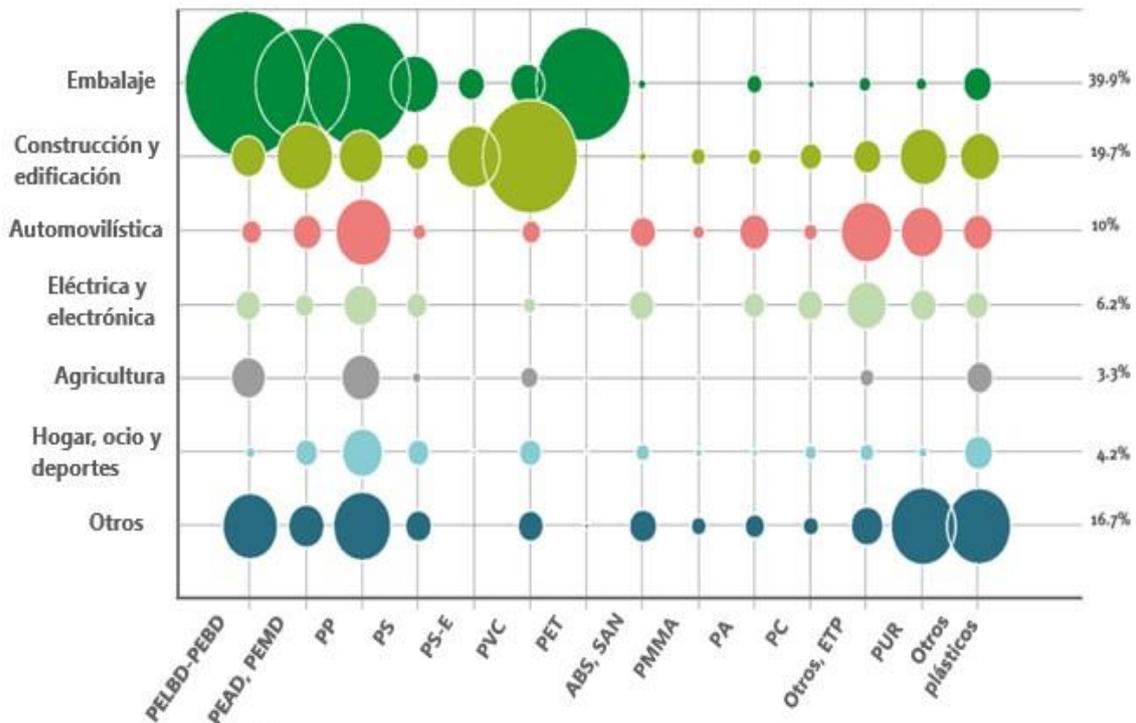


Figura 1. 1 Demanda europea de convertidores de plásticos por segmentos y tipos de polímeros en 2016

Fuente: Extraído de *Plastics Europe - Les producteurs de matières plastiques (1)*

#### 1.1.1. Tipos de polipropileno

Bajo el nombre de polipropileno se esconde en realidad todo un conjunto de materiales. Al menos podemos distinguir homopolímeros, copolímeros y compuestos.

**1.1.1.1. Homopolímero:** Se obtiene mediante la polimerización Ziegler Natta de un solo monómero, en este caso propileno (Figura 1. 2). Este último es gaseoso a temperatura ambiente, muy soluble en ácido acético e insoluble en agua. En la familia de los homopolímeros, hay polímeros con encadenamiento regular (caso del PP comercial) y aquellos con irregularidades en el encadenamiento. Esta propiedad está vinculada a la polimerización, que consiste en "abrir" el doble enlace C=C para provocar una cadena de enlaces (Figura 1. 3). El PP es menos denso que el PEAD y, por lo tanto, es más ligero y tiene mejor resistencia a la flexión y la compresión (4).

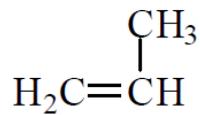


Figura 1. 2 Fórmula de monómero de propileno

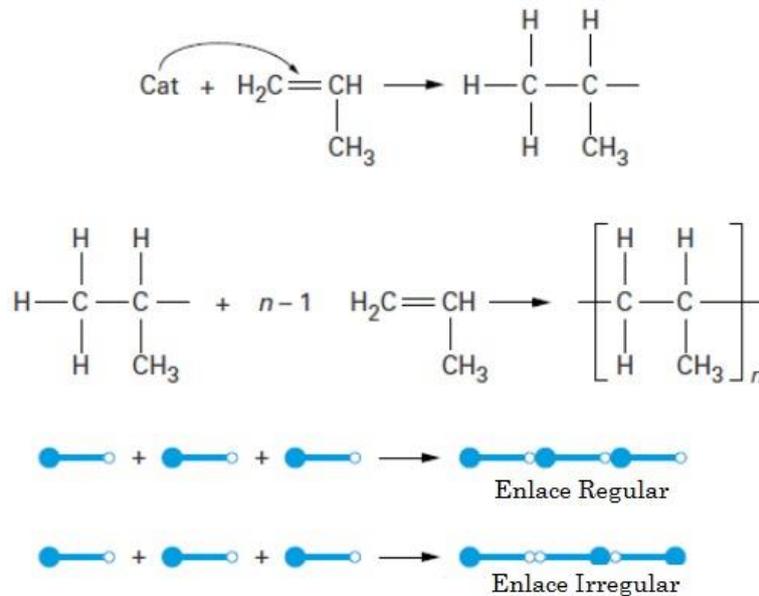


Figura 1. 3 Principio de Polimerización

**1.1.1.2. Copolímero:** Es un conjunto aleatorio u ordenado de al menos dos monómeros. En el caso del polipropileno, este es obtenido por copolimerización de propileno y etileno. La estructura que forman estos copolímeros es similar a la de los

homopolímeros con una distribución aleatoria de unidades etilénicas. Se estima que el 20% de la producción de materiales clasificados como PP son en realidad copolímeros.

Un copolímero puede ser subdividido en copolímeros aleatorios y en bloques.

- Los **copolímeros aleatorios** son producidos por la polimerización del polipropileno, eteno y propeno, se caracteriza por ser flexible y transparente lo que lo hace adecuado para productos que requieran una excelente apariencia.
- Los **copolímeros en bloques** contienen mayor cantidad de eteno y tienen unidades de monómeros ordenados en forma de bloques lo que hace que sea un termoplástico más resistente y menos frágil que el anterior. Se usa generalmente para aplicaciones industriales donde se requiere una alta resistencia.

**1.1.1.3. Compuestos:** Son mezclas de PP y aditivos minerales o mezclas de PP/elastómero. Estos aditivos resultan en el mejoramiento de las propiedades físicas y/o mecánicas del PP ya que forman enlaces químicos con el polímero (5). Entre las cargas minerales utilizadas en la composición de compuestos a base de PP, tenemos las fibras de vidrio (6), fibras de mica y compuestos como el talco o el carbonato de calcio (7). El contenido de estos compuestos incorporados en el PP no supera el 40%. Su incorporación al PP mejora las propiedades térmicas y/o mecánicas de este último (resistencia térmica, rigidez, resistencia a choque, entre otros). Los compuestos de PP/elastómero se caracterizan por una mayor resistencia al impacto a temperatura ambiente y hasta temperaturas de hasta -40 °C. Sin embargo, su rigidez y la resistencia térmica es menor que la de los PP no modificados. Los ejemplos incluyen mezclas PP/EPR (Etileno-Propileno-Caucho) o mezclas PP/EPDM (etileno propileno dieno monómero).

### **1.1.2. Síntesis del polipropileno: Polimerización**

La polimerización es el proceso para la síntesis de polímeros como es el PP, el cual se realiza en presencia de un catalizador bajo condiciones de calor y presión (5).

La polimerización consiste en que pequeñas moléculas o monómeros son combinados químicamente con la finalidad de crear moléculas más grandes denominadas macromoléculas y varias macromoléculas constituyen un polímero (8).

En las reacciones de polimerización ocurren tres pasos (8), (9):

- **Iniciación de la cadena:** Participa un iniciador externo el cual crea sitios activos. Estos iniciadores pueden ser radicales libres, cationes, aniones y complejos organometálicos, éstos últimos son los más usados, y los catalizadores usados son Ziegler-Natta y los Metalocenos, estos últimos desarrollados para uso industrial.
- **Propagación de la cadena:** Los monómeros o unidades repetitivas se unen a la cadena molecular ocasionando la propagación del largo de la cadena.
- **Terminación de la cadena:** En esta etapa ocurre la terminación de la propagación de la cadena a través de la neutralización del centro reactivo.

Como resultado de la reacción de polimerización se puede obtener tres estructuras básicas que se diferencian en la posición del grupo metilo (Figura 1. 4):

- **Polímero isotático:** Posee los grupos metilo ubicados en un mismo lado de la cadena.
- **Polímero atáctico:** Los grupos metilo se ubican de forma aleatorio o sin orden en particular a lo largo de la cadena.
- **Polímero sindiotático:** Los grupos metilos se ubican de forma ordenada y repetible.

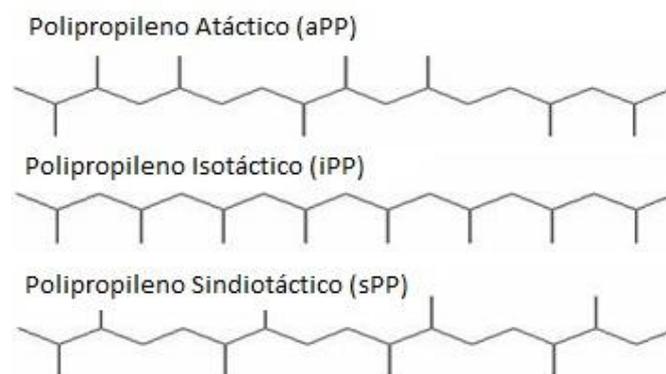


Figura 1. 4 Estructuras básicas del PP

### 1.1.3. Propiedades del PP

Las propiedades del PP dependen de su estructura y estereoquímica ya sea atáctico, sindiotático e isotático (5). Cuando poseen una estructura isotáctica el PP posee una alta cristalinidad lo que genera una mejora en sus propiedades mecánicas (rigidez y fuerza de tensión), el PP sindiotático es menos rígido que el PP isotático; sin embargo, tiene mejor resistencia al impacto y claridad (5). Mientras que el atáctico posee baja

crystalinidad, lo que resulta en un material pegajoso y amorfo que suele ser utilizado principalmente como adhesivos y alquitranes (5).

La variedad de grados de PP disponibles es más amplia que la de la mayoría de los otros materiales plásticos cuyas propiedades se encuentran descritos en la Tabla 1. 1.

*Tabla 1. 1 Propiedades del PP*

<b>Propiedades</b>	<b>Descripción</b>
<b>Punto de fusión</b>	
Homopolimero	160 - 165 °C
Copolimero	135 - 159°C
<b>Densidad</b>	
Homopolimero	0.904 – 0.908 g/cm <sup>3</sup>
Copolimero aleatorio	0.904 – 0.908 g/cm <sup>3</sup>
Copolimero impacto	0.898 – 0.900 g/cm <sup>3</sup>
Resistencia química	Excelente resistencia a ácidos, alcoholes y bases diluidas y concentradas
	Buena resistencia a aldehídos, esteres, hidrocarburos alifáticos, cetonas
	Resistencia limitada a hidrocarburos aromáticos y halogenados y agentes oxidantes
Inflamabilidad	Altamente inflamable
Propiedades mecánicas y eléctricas	Mantiene sus propiedades a elevadas temperaturas, en condiciones húmedas y sumergidas en agua.
Peso molecular	200,000-700,000 g/mol.

*Fuente: Extraído de Maier et al. (5) y Omnexus (9)*

En la Tabla 1. 2 se detalla el rango de los valores típicos de las propiedades físicas, térmicas y mecánicas del polipropileno según la norma ASTM (10).

*Tabla 1. 2 Propiedades típicas del PP según ASTM*

<b>ASTM o Ensayo UL</b>	<b>PROPIEDAD</b>	<b>HPP*</b>	<b>HPP (lleno)</b>	<b>CPP**</b>	<b>CPP (lleno)</b>
D792	Gravedad específica	0.90- 0.91	0.97-1.27	0.89- 0.91	0.98- 1.24

D570	Absorción de agua (%)	0.01-0.03	0.01-0.09	0.03	0.01-0.02
D638	Resistencia a la tracción (psi)	4,500-6,000	3,500-16,000	4,000-5,500	2,500-10,000
D638	Alargamiento en la rotura (%)	100-600	1.5-80	200-500	2.2-50
D638	Módulo de tracción (psi)	16,500-22,500	37,500-100,000	13,000-18,000	5,000-35,000
D790	Módulo de flexión (psi)	17,000-25,000	21,000-100,000	13,000-20,000	21,000-96,000
D256	Resistencia al impacto, Izod (ft-lb / in de muesca)	0.4-1.4	0.6-12	1.1-14	0.6-4.0
D785	Dureza, Rockwell R	80-102	75-117	65-96	81-105
C177	Conductividad térmica (10 <sup>-4</sup> cal-cm/sec-cm <sup>2</sup> -°C)	2.8	2.4-9	3.5-4.0	3-9
D696	Expansión de Coeficiente térmico (10 <sup>-5</sup> in/in-°C)	8-10	1.5-5	6-10	2-6
D648	Temperatura de deflexión (°F) a 264 psi A 66 psi	120-140	130-330	120-140	116-280
UL 94	UL grado de inflamabilidad ***	HB	HB	HB	HB

\* Homopolímero de polipropileno. \*\* Copolímero de polipropileno. \*\*\* V-2, V-1, V-0, V-5 grados disponibles

Fuente: Extraído de IAPD (10).

#### 1.1.4. Aplicaciones del PP

Los plásticos commodities, que se caracterizan por ser fabricados y empleados a gran escala, como el PP, PE, PS y PVC poseen bajos costos operativos, son fáciles de procesar y son económicos, además de que debido a sus propiedades éstas poseen una amplia aplicación siendo su consumo anual alrededor de un 80 a 85% del total del consumo anual de los plásticos (11). El consumo del polipropileno en el año 2010 fue aproximadamente 48.4 millones de toneladas métricas, este consume se ha ido incrementado en un 5.4% por año del 2012 al 2015 y disminuyó en un 4.5% por año del 2015 al 2020, y de los

commodities el PP es el segundo plástico más vendido en el mercado después del PEBD (12).

De acuerdo a las propiedades del polipropileno, el PP isostático es el que tiene una mayor aplicación, las cuales se indican en la Tabla 1. 3 (13):

*Tabla 1. 3. Uso del PP isostáticos según sus aplicaciones*

<b>Usos del PP isostático</b>	<b>Porcentaje de uso (%)</b>
Fibras y fábricas	26
Embalaje rígido	21
Embalaje flexible (films)	17
Bienes de consumo	11
Automóviles	10
Electrodomésticos	5
Mueblería	4
Industria / Construcción	3

*Fuente: Extraído de Schimanski et al. (13)*

Entre otras aplicaciones se tiene su uso médico como en instrumentos médicos, empaques de medicamentos, empaques de equipos médicos y otras aplicaciones. El PP sindiotáctico es usado para bolsas de sangre y vestimentas estériles debido a que es más transparente al polipropileno isostático y más resistente a la esterilización gamma (5).

#### **1.1.5. Procesamiento del PP**

El PP así como los demás polímeros para ser usados como materia prima en la elaboración de productos plásticos se requiere que sean procesados. Entre los distintos métodos usados para procesar los polímeros se tiene (9), (14):

- Moldeo por inyección
- Extrusión
- Moldeo por soplado
- Extrusión de uso general

- Moldeo por compresión
- Moldeo rotacional
- Moldeo de soplado por inyección
- Moldeo de soplado por extrusión
- Moldeo por inyección estirado soplado

El PP puede ser procesado principalmente por moldeo por inyección y extrusión, los cuales se detallan a continuación:

#### **1.1.5.1. Extrusión:**

La extrusión es considerado en uno de los métodos más usados en el proceso de fabricación de la industria de plásticos para formar tubos, tuberías de plomería, fibras ópticas y sintéticas, películas, láminas, cables, monofilamentos y para recubrir metal, papel o telas (14), (15).

La extrusión consiste en derretir el polímero y hacerlo pasar a través de un dado, el polímero derretido adquiere la forma del dado utilizado. Luego el polímero es enfriado y envasado.

Los principales mecanismos involucrados en la extrusión son el transporte sólido, fusión o plastificación homogénea y bombeo de masa fundida (14).

Los polímeros que se van a extruir requieren ser materiales de alta viscosidad y con mayor rigidez o resistencia debido a que son más fáciles de darles forma y mantienen dicha forma (14). Es así que, durante la extrusión, los parámetros a aplicar presentan variaciones que van a depender de la viscosidad del material que pueden llegar a aguantar materiales de alta y sin una lubricación de superficie en comparación con la inyección donde el material debe ser menos viscoso (15). La razón de esta alta viscosidad del material fundido es para evitar que el perfil extruido colapse antes de llegar al baño de calibración (15).

En la Figura 1. 5 se muestra el principio del diseño de una extrusora (15). El cilindro contiene un tornillo o tornillos gemelos y es accionado por un motor y antes de éste están

los dados. El material plástico se alimenta en la parte posterior del cilindro a través de una tolva o un alimentador automático, esta tolva se conecta con el cilindro que contiene al tornillo.

El tornillo gira todo el tiempo y alimenta el plástico a través del cilindro mientras se calienta y derrite. El calor se obtiene mediante el uso de bandas de calentamiento y por el calor de fricción generado entre el cilindro y los tramos del tornillo. En la parte delantera del cilindro hay una placa de cribado que hace que la masa fundida sea más homogénea. Los dados se encuentran después de la placa de cribado y es donde se da la forma al polímero.

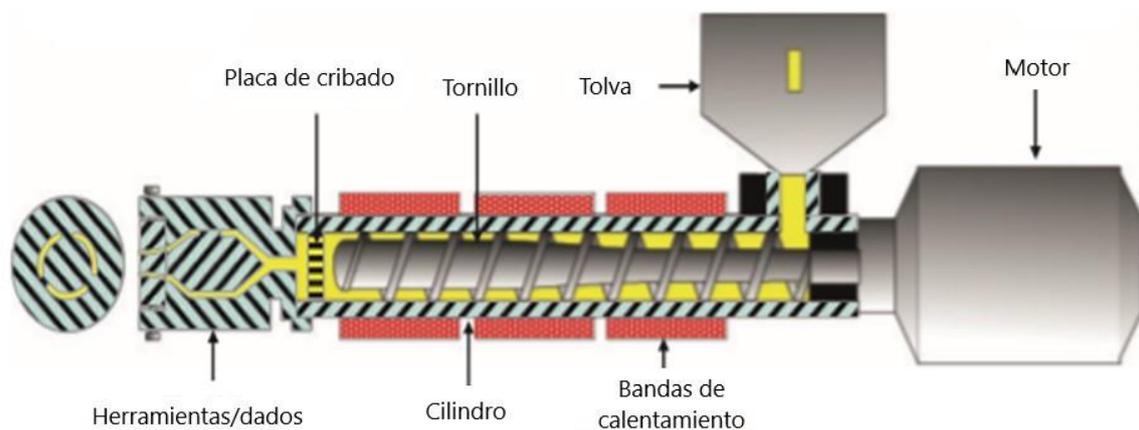


Figura 1. 5 Partes de una extrusora

Fuente: Extraído de Bruder et al. (15)

Dependiendo del tipo de herramienta que se usa después del extrusor se puede dividir el proceso de extrusión en diferentes categorías:

- Extrusión recta
- Extrusión con herramienta en ángulo (para casos de revestimiento)
- Extrusión de placas y láminas
- Coextrusión
- Soplado de película
- Producción de cables
- Producción de monofilamentos
- Compuestos

En la Tabla 1. 4 se indican las ventajas y limitaciones del proceso de extrusión:

*Tabla 1. 4. Ventajas y limitaciones del proceso de extrusión*

<b>Ventajas</b>	<b>Limitaciones</b>
Se puede usar en una amplia gama de termoplásticos	Se requiere de espacio en longitud para las líneas de equipos de extrusión
Las herramientas son significativamente más baratas que en el moldeo por inyección	
Permite elaborar productos espumados	
Permite obtener una buena apariencia de la superficie del material	

*Fuente: Extraído de Shrivastava et al. (14)*

#### **1.1.5.2. Moldeo por inyección:**

El proceso de inyección es ampliamente usado para la manufacturación de productos plásticos que incluyen a los termoplásticos, algunos termoestables y algunos elastómeros; sin embargo, es considerado el más usado para los termoplásticos debido a que posee la ventaja de costos más económicos frente a otros métodos y máquinas (14), (16).

Los productos elaborados que usan el moldeo por inyección son bolsas, cubos, contenedores, bridas, tazas, tapas, tapas de botellas, tenedores y cuchillos de plástico, botones, conectores eléctricos, paneles de carrocería de automóviles, tableros de instrumentos automotrices, componentes de computadoras, accesorios para tuberías, carcasas de plástico, herramientas eléctricas y jeringas, otros (14).

En cuanto al PP, las calidades de este para el moldeo por inyección cubren una amplia gama de requisitos que van desde resistentes a altas temperaturas, rígidas y resistentes a impactos a baja temperatura.

En la Figura 1. 6 se muestra las partes de un equipo para el proceso de inyección por moldeo, esta consiste en una tolva o unidad de dosificación en la parte posterior del cilindro que es calentada por bandas de calentamiento, dentro del cilindro se tiene un tornillo y luego el molde.

Cuando el polímero ingresa por la tolva, llega al cilindro y el tornillo gira y dosifica el polímero para el siguiente disparo hacia el molde. Al final del tornillo hay una punta con una válvula de reflujo para evitar que el polímero sea empujado hacia atrás cuando se llena el molde. En el molde el material toma la forma de la cavidad, se enfría y solidifica para formar la pieza. Después de la solidificación, el molde se abre, las piezas se expulsan de las cavidades del molde y se repite el ciclo (14), (16).

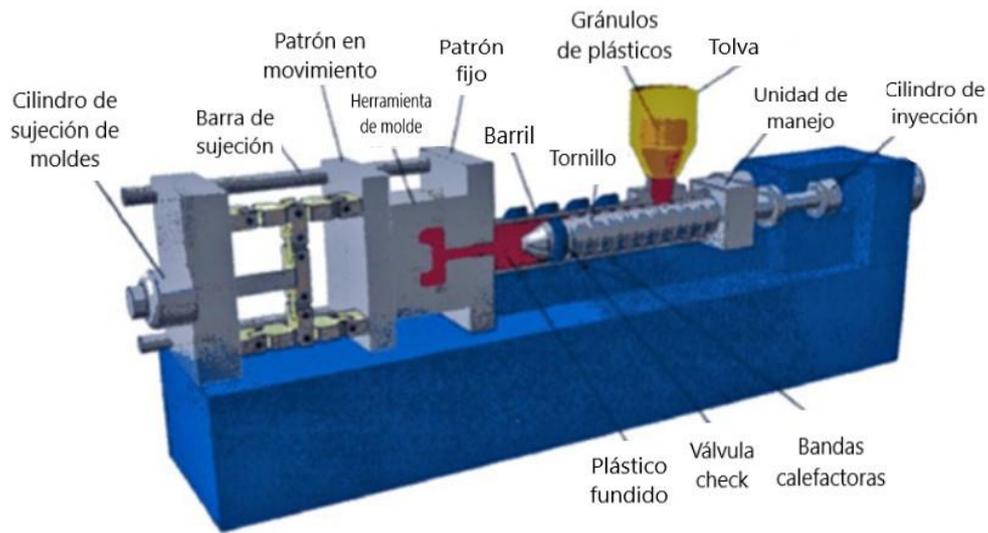


Figura 1. 6 Partes de un equipo de inyección por moldeo

Fuente: Extraído de Shrivastava et al. (14)

En Tabla 1. 5 la se muestran las ventajas y limitaciones del proceso de inyección por moldeo.

Tabla 1. 5 Ventajas y limitaciones del proceso de inyección por moldeo

Ventajas	Limitaciones
Se utiliza para termoplásticos, termoestables y elastómeros.	Posee un alto costo inicial de herramientas y maquinaria.
Es completamente automatizado por lo que produce generalmente productos terminados en un solo proceso.	Se requiere que las piezas se diseñen, principalmente las piezas complejas

---

Permite obtener un buen control dimensional, altas tolerancias repetibles, pudiendo requerir prototipos y herramientas más costosas.

buena eficiencia, se pueden moldear varios materiales al mismo tiempo, flexibilidad de color, decoración de moldes, flexibilidad de diseño, bajo costo de mano de obra, bajo desperdicio, requisitos reducidos de acabado y capacidad de incluir inserto.

---

Los componentes pueden tener una forma muy compleja sin necesidad de operaciones posteriores. Las tensiones generadas podrían deformar la pieza.

---

Tiene una tasa alta de producción.

---

Permite fabricar todo, desde piezas de precisión de tamaño milimétrico (por ejemplo, engranajes en relojes) a partes de carrocería grandes para camiones, con longitudes de más de 2 m.

El proceso también requiere ángulos de salida de 0.5 a 1 ° para facilitar la expulsión de las piezas del molde.

---

Se pueden combinar diferentes materiales plásticos mediante co-inyección en un mismo disparo.

---

*Fuente: Extraído de Shrivastava et al. (14) y Bruder et al. (16).*

## **1.2. Combustión del polímero**

Una de las características de los polímeros es su alta inflamabilidad debido a que están conformados principalmente por carbono e hidrógeno, además que cuando están en combustión tienden a esparcir las llamas lejos de la fuente del fuego ya que se derriten y tienden a producir gotas o llamas inflamables (17), (18).

En la reacción de combustión intervienen dos factores las cuales están en presencia de una fuente de energía: los combustibles (agentes reductores) y el comburente (agente

oxidante que suele ser agentes oxidantes) (17), (19). El combustible, comburente y la fuente de energía o calor constituyen el triángulo del fuego (Figura 1. 7).

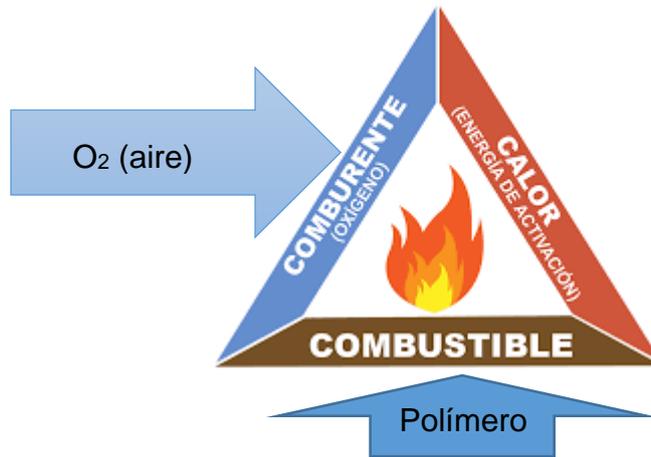


Figura 1. 7 Triángulo del fuego

La reacción de combustión de un polímero inicia con un incremento de la temperatura del polímero debido al contacto de este con una fuente de calor ocasionando que el polímero termoplástico tienda a deformarse o derretirse para posteriormente iniciar la llama (20).

El calor llega a un punto que ocasiona que se inicie la degradación del polímero por rotura de los enlaces del polímero (cadenas moleculares lineales), luego la fracción volátil se difunde en el aire generándose una mezcla gaseosa combustible que cuando llega a la temperatura de auto-ignición se libera calor (temperatura a la cual la energía de activación de la combustión es alcanzada); sin embargo, a bajas temperaturas también puede arder y a este punto se le denomina punto de inflamabilidad (17).

A mayor fuente energética el polímero sufre una descomposición térmica antes de llegar a la vaporización, donde las moléculas de mayor peso molecular se desintegran en moléculas más pequeñas ocasionando que a mayor cantidad de moléculas ligeras más rápida sea la vaporización y la combustión en la fase gaseosa. Mientras que los fragmentos más pesados permanecen en la fase condensada hasta que sufren una mayor descomposición en fragmentos más ligeros que se vaporizan fácilmente (20).

Para el caso de los polímeros termoestables su estructura reticulada (crosslinked) previene su derretimiento en caso de estar en contacto con una fuente de calor (20), lo que ocasiona que estos sean más resistentes a las temperaturas elevadas.

Por lo tanto, el proceso de combustión para generarse el fuego tiene 4 etapas (19):

- 1) **El calentamiento:** Exposición del polímero a la fuente de calor que inicia la etapa de calentamiento.
- 2) **La degradación térmica (pirólisis):** Cuando la temperatura se eleva llega a un punto donde los enlaces más débiles del polímero comienzan a romperse generando componentes sólidos, líquidos y gaseosos (principalmente gases combustibles).
- 3) **La ignición:** Los gases combustibles se mezclan con el oxígeno presente en el aire y conducen a una fase gaseosa inflamable. La inflamación o ignición se produce por la presencia de una llama o una chispa, o porque la temperatura de autoignición se alcanzó debido a la exotermicidad de las reacciones de oxidación química.
- 4) **La propagación:** Ésta ocurre por fenómenos de conducción, convección y/o radiación que da lugar a un incendio.

Cuando uno de los tres elementos del triángulo de fuego se interrumpe, el fuego disminuye y finalmente se extingue.

#### 1.2.1. Mecanismos de la conversión de los materiales poliméricos en moléculas orgánicas volátiles

La combustión es una reacción exotérmica con la capacidad de acelerarse, involucra cuatro mecanismos principales (18), (20):

- 1) **Escisión de la cadena final:** Llamado también descompresión y que consiste en que la cadena libera los grupos de su extremo ocasionando que se generen fragmentos más pequeños.
- 2) **Escisión de la cadena aleatoria:** La cadena se rompe en puntos aleatorios a lo largo de su longitud.
- 3) **Desforre de la cadena:** Consiste en la eliminación de grupos de la cadena unida a la cadena principal sin llegar a romper dicha cadena.
- 4) **Formación de carbón:** Las cadenas sufren carbonización que resultan en la formación de carbón a expensas de volátiles combustibles.

En términos de inflamabilidad, los polímeros que tienden a descomponerse por escisión de cadena aleatoria (como el polipropileno) o a someterse a despolimerización o descompresión (metacrilato de metilo, poliestireno) suelen ser más inflamables que los polímeros que reticulan y forman carbón (poliacrilonitrilo) o de aquellos que realizan un desforre de la cadena (cloruro de polivinilo).

### **1.3. Retardantes de llama**

Los sistemas retardantes de llama son aquellos utilizados para inhibir o detener el proceso de combustión (17). El uso de retardantes de llama tiene la finalidad de aumentar el tiempo de ignición, disminuir la cantidad de calor generado, mejorar la capacidad de auto-extinción del polímero, para evitar la formación de gotas inflamables, para reducir significativamente las cantidades de humo y gases tóxicos liberados durante su combustión (19).

En principio, los retardantes de llama en el polímero pueden ocasionar (20):

- Promover la formación de carbón y, por lo tanto, disminuir la concentración de combustible.
- Ralentizar las reacciones de propagación en cadena en la llama por envenenamiento por llama.
- Disminuir la concentración de oxígeno en el proceso de combustión del polímero ocasionando que uno de los 3 componentes del fuego se extinga lo que a su vez genera que la llama se apague o se modifique las características del flujo de fusión para permitir que el goteo generado elimine parte del flujo de calor que se acumula en la superficie del polímero.

#### **1.3.1. Formas de actuación de los sistemas retardantes de llama**

Los retardantes de llama presentan dos mecanismos, físicos y químicos, con la finalidad de interferir en el proceso de combustión, lo cual lo pueden realizar en una fase gaseosa, condensada o en ambas.

En la Figura 1. 8 se muestra el ciclo de combustión del polímero y las etapas donde se puede interrumpir la combustión por los retardantes de llama a través de modos de acción físicas o químicas.

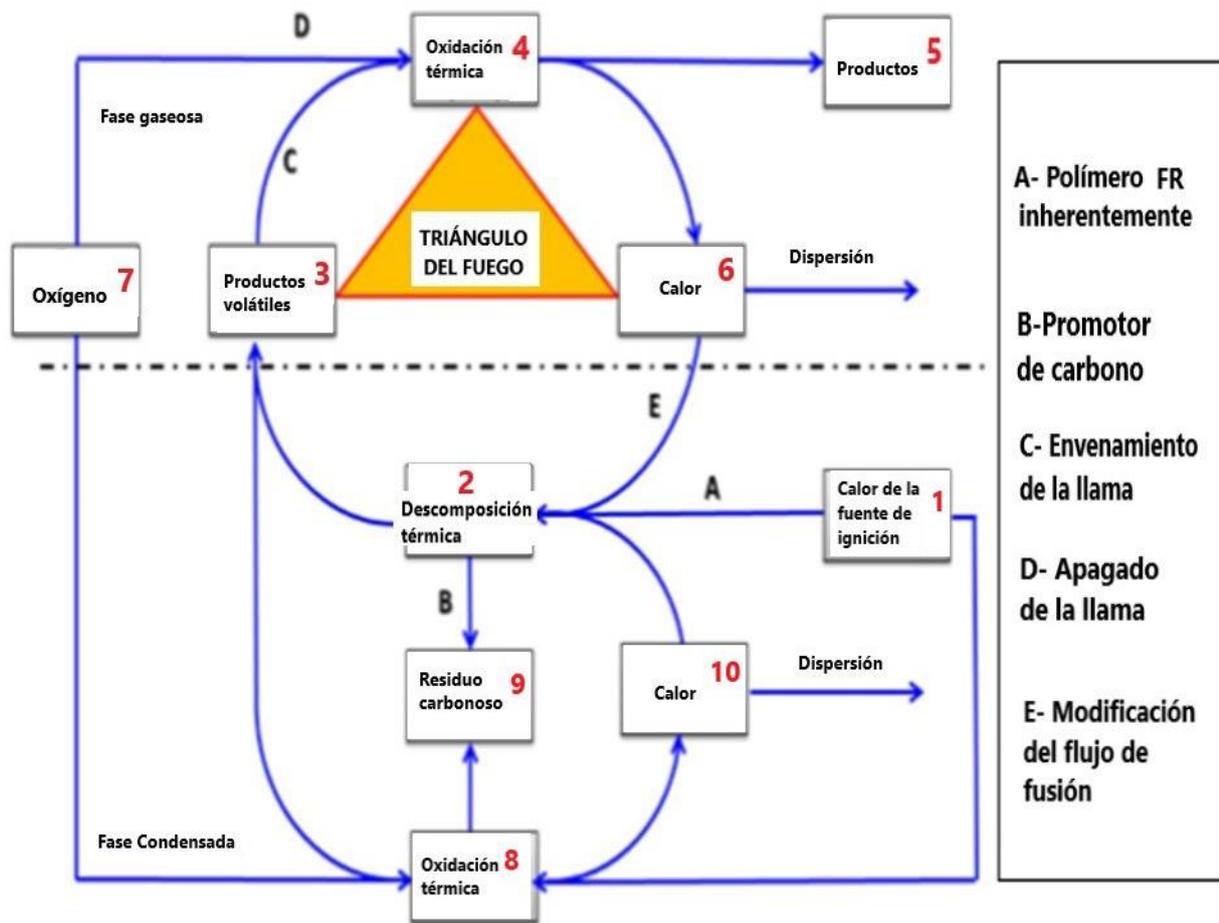


Figura 1. 8 Modo de acción de los retardantes de llama en la combustión de un polímero

Fuente: Extraído de Pawelec (20).

### 1.3.1.1. Físicos

Este puede ser por enfriamiento, formación de una capa protectora o dilución de combustible.

- **Enfriamiento:** Se caracteriza por ser una descomposición endotérmica lo que conlleva a la disminución de la temperatura por el consumo del calor. En este caso los aditivos retardantes de llama liberan vapor de agua para enfriar el medio de la reacción y disminuir así la temperatura del polímero en combustión, como por ejemplo se tiene a la tri-alumina hidratada y el hidróxido de magnesio que eliminan vapor de agua a los 200 °C y 300 °C, respectivamente (17), (19).
- **Dilución del combustible en fase gaseosa:** Se produce cuando los retardantes de llama se descomponen y generan gases no combustibles o gases inertes los cuales

se mezclan con los gases combustibles generados en la reacción de combustión, ocasionando su disolución ya sea por una disociación endotérmica o absorción del calor, trayendo como consecuencia la disminución de la temperatura (17), (18). Se usa sustancias inertes y aditivos retardantes como hidróxidos de metal o carbonato de calcio, entre otros (20).

- **Formación de una capa protectora:** El adicionar aditivos retardantes de llama generan la formación de una capa sólida o gaseosa entre la fase gaseosa donde la combustión ocurre y la fase sólida donde la degradación térmica se lleva a cabo (17). La presencia de esta capa sólida limita la cantidad de oxígeno que se requiere y la cantidad de calor, lo que genera la disminución de la velocidad de degradación del polímero (19). Un ejemplo de estos aditivos son los fosforados o a base de ácido bórico y de boratos inorgánicos.

#### 1.3.1.2. Químicos

La acción retardante de llama química, como su nombre lo indica, es a través de una modificación química del proceso de llama la cual puede ocurrir en una fase gaseosa o condensada (17), (19).

- **Reacción en fase gaseosa:** Los retardantes de llama o sus productos de descomposición térmica liberan radicales libres que interactúan con especies altamente reactivas como el H y OH que son los responsables de la propagación de la flama, transformándolos en moléculas menos reactivas o hasta inertes (17), (19).

Las moléculas reactivas o inertes ocasionan que los procesos exotérmicos que ocurren en la combustión sean detenidos con el posterior enfriamiento del sistema y la generación de gases inflamables es reducida o totalmente suprimida (20). Un ejemplo de este tipo de acción son los retardantes de llama halogenados (Cl y Br).

- **Reacción en fase condensada:** Los retardantes de llama en esta fase realizan dos tipos de reacciones químicas, la primera es la aceleración de la ruptura de la cadena polimérica generando que el polímero gotee y que se aleje de la fuente de calor provocando la extinción de la llama. La otra reacción es que el retardante de llama puede causar la formación de la capa carbonizada o capa vítrea a causa de

la transformación química de la degradación de las cadenas del polímero (17), (19).

A continuación, en la Figura 1. 9 se muestra los dos mecanismos de acción en la fase gaseosa y condensada:

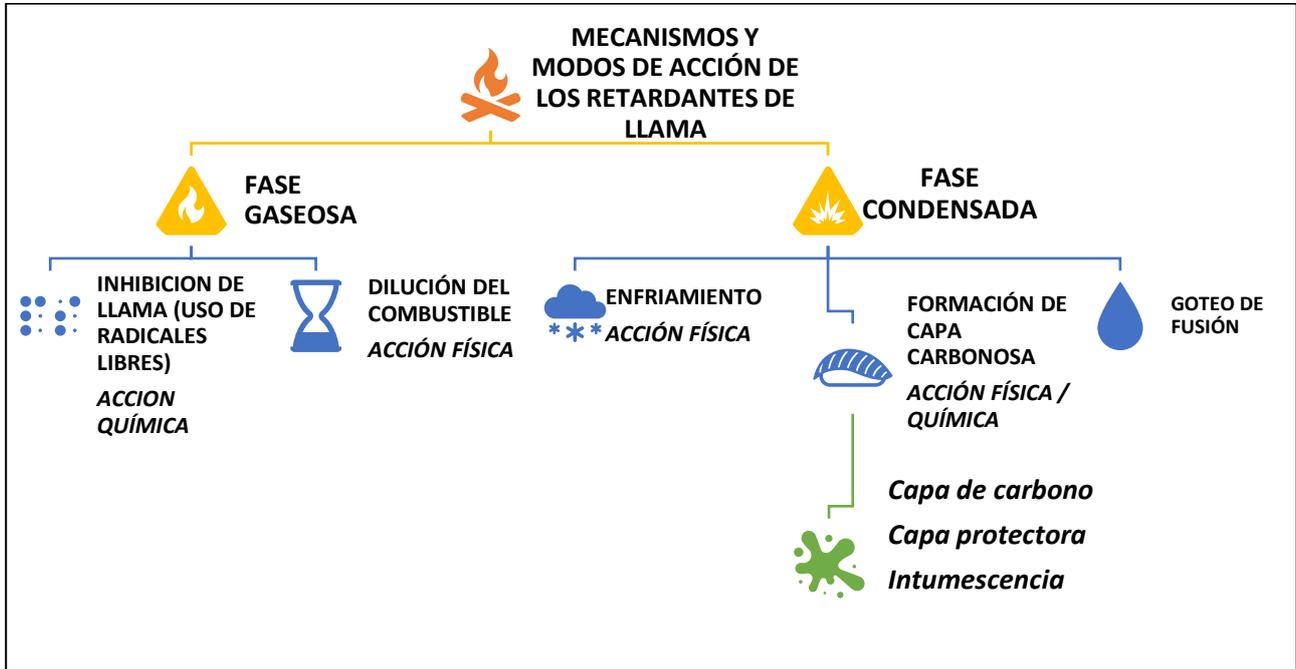


Figura 1. 9 Mecanismos y modo de acción de los retardantes de llama

### 1.3.2. Tipos de retardantes de llama

Los retardantes de llama pueden clasificarse en dos categorías, según como puedan ser incorporados en el polímero:

#### 1.3.2.1. Aditivos de retardantes de llama

Son aquellos que son incorporados a través de un proceso físico, es decir, durante o después de la polimerización. Estos son mezclados con el polímero sin que ocurran reacciones químicas por lo que no se genera uniones químicas del retardante de llama en la estructura del polímero (17), (20). Cabe indicar que solo reaccionan con el polímero únicamente a altas temperaturas como al inicio de un incendio (17). Estos suelen ser minerales, compuestos híbridos u orgánicos.

#### 1.3.2.2. Reactivos de retardantes de llama

El retardante de llama reacciona químicamente con el polímero integrándose en su estructura, esto ocurre usualmente durante la síntesis ya sea agregado como un monómero o un precursor del polímero o en un proceso de post reacción (17), (19). El material

retardante de llama al reaccionar químicamente con el polímero no conserva su estructura química inicial (19).

En la Tabla 1. 6 y Tabla 1. 67 se muestran las ventajas e inconvenientes del uso de aditivos y reactivos retardantes de llama.

*Tabla 1. 6 Ventajas de los aditivos y reactivos retardantes de llama*

<b>Aditivos retardantes de llama</b>	<b>Reactivos de retardantes de llama</b>
Precio de costo económico y puede ser usado a nivel industrial.	No presentan problemas de migración. El material se mantiene homogéneo y se conservan las propiedades físicas y mecánicas por lo que se usa para poliéster, poliuretanos, polimetacrilatos o resinas epóxicas.

*Fuente: Extraído de Matar (19) y Pawelec (20).*

*Tabla 1. 7 Desventajas de los aditivos y reactivos retardantes de llama*

<b>Aditivos retardantes de llama</b>	<b>Reactivos de retardantes de llama</b>
Posiblemente se da la emisión al medio ambiente por migración a la superficie, volatilización, solubilización en agua, desgaste del material lo que puede ser negativo en las propiedades mecánicas.	Precio de alto costo.
Los aditivos pueden tener defectos debido a su falta de compatibilidad con la matriz de polímero.	Modificación del proceso de síntesis que puede llegar a ser complicado.
Puede haber problemas de lixiviación y altas cargas que pueden causar cambios negativos en las propiedades físicas o mecánicas.	Difícil de ser usado a nivel industrial.

*Fuente: Extraído de Matar (19) y Pawelec (20).*

### 1.3.3. Mecanismos específicos de los retardantes de llama

Los aditivos retardantes de llama pueden tener distinta naturaleza lo que influye en sus mecanismos de acción como retardantes de llama.

#### 1.3.3.1. Retardantes de llama basados en minerales

Los minerales comúnmente usados como aditivos retardantes de llama son los hidróxidos de metales, hidroxicarbonatos y boratos de zinc (17).

- **Modo de acción:** Los rellenos inorgánicos o minerales tienen una acción física. Cuando se incrementa la temperatura los minerales se descomponen endotérmicamente y absorben la energía, además de liberar moléculas no inflamables como H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub>, lo que diluye a los gases combustibles y finalmente generan una capa protectora cerámica o vítrea (17).

En la Tabla 1. 8 se detallan los minerales retardantes de llama, ejemplos y modo de acción.

*Tabla 1. 8. Minerales retardantes de llama y su modo de acción*

Minerales	Ejemplos	Modo de acción
Hidróxidos de metal	Aluminio tri-hidróxido (ATH)	Descomposición endotérmica entre 180-200 °C, se libera agua (enfriamiento) y alúmina (forma la capa protectora).
	Magnesio di-hidróxido (MDH)	Descomposición endotérmica a temperaturas >300 °C y acción retardante exotérmica a 400°C se libera agua (enfriamiento) y óxido de magnesio (forma la capa protectora).
Hidroxicarbonatos	Magnesita	Liberan CO <sub>2</sub> a altas temperaturas, el carbonato de Mg y Ca lo liberan debajo de 1000 °C
	Hidromagnesita	Libera CO <sub>2</sub> y agua entre 200-550 °C
Boratos	Boratos de zinc son los más	Descomposición endotérmica entre 290-450 °C, libera agua, ácido bórico y óxido de boro. A 350°C se derrite el B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y se diluye por encima de 500 °C formando una capa

---

frecuentes para protectora vítrea. Los polímeros que contienen O<sub>2</sub>, el ácido termoplásticos. bórico ocasiona deshidratación formando una capa carbonizada.

---

*Fuente: Extraído de Laoutid et al. (17).*

Los hidróxidos de metales están usados comúnmente como retardantes de llama libre de halógenos; sin embargo, para que ellos obtengan un valor de UL94- 0 en el polipropileno se requiere el uso de importantes cantidades de estos (20). Es así que se ha visto en el caso de la matriz de PP/MDH se requirió usar un 57 % p/p de MDH para que tenga un valor de UL94 - 0 pero la fuerza de compresión y flexural disminuyó radicalmente. Por lo que se le agregó óxidos de metal como el óxido de níquel y se bajó a 10 % p/p de MDH de modo que se consiguió un sinergismo del óxido de níquel con el MDH, pero a pesar de esta modificación se tiende a reducir la viscosidad del polímero y se incrementa la producción del goteo (20).

El ATH de los minerales retardantes de llama es el más usado debido a su bajo costo y menos producción de smoke en la combustión, pero posee una baja estabilidad térmica y no puede ser utilizada para ser procesada con el propileno (18), (20). Es por lo que se ha buscado realizar combinaciones sinérgicas de los minerales inorgánicos con fosforo rojo, silicio, nanoarcillas o agentes de carga o realizar tratamientos en la superficie de los hidróxidos de metal con la finalidad de mejorar sus propiedades físicas (18).

### **1.3.3.2. Retardantes de llama halogenados**

El tipo de halógeno utilizado influye en la efectividad de su acción retardante de llama (17). Los retardantes halogenados para ser efectivos liberan el halógeno en forma de radical o haluro a la misma temperatura o debajo de la temperatura de descomposición del polímero (18).

- **Modo de acción:** Cuando la descomposición del polímero se inicia, éstos son inducidos térmicamente a liberar especies de radicales libres (como H y OH), especies que mantienen la combustión por un mecanismo de cadena en cascada en la fase gaseosa. Los componentes halogenados reaccionan con los radicales H

y OH para retrasar el proceso de combustión por inhibición de las reacciones de ramificación de la cadena (17), (20).

En la Tabla 1. 9 se muestran las características de los retardantes de llama halogenados.

De ellos la efectividad de estos retardantes es el siguiente: I > Br > Cl > F. Los más usados son el Cl y Br (20). Además de que el yodo y el flúor son más caros que el cloro y bromo lo que limita el desarrollo de estos metales como retardantes de llama (18).

La estabilidad térmica de los compuestos a base de halógeno disminuye de la siguiente manera: aromático bromado > alifático clorado > alifático bromado (20).

Debido a que se requiere una alta carga de los retardantes halogenados se han desarrollado formulaciones sinérgicas del bromo con metales como al antimonio, zinc, estaño, óxidos de hierro, parafinas cloradas y sistemas intumescentes basados en nitrógeno y fosforo (20).

Los retardantes de llama halogenados fueron ampliamente usados debido a su alta eficiencia y bajo costo pero existe áreas donde no pudo ser aplicado debido a sus limitaciones de actuación y preferencias de los clientes ya que se generaron subproductos potencialmente dañinos y con problemas de corrosión durante las etapas de descomposición y reciclado de los compuestos halogenados, por lo que se ha buscado nuevas alternativas en la industria de retardantes de llama que sean libre de halógenos (20).

*Tabla 1. 9 Retardantes de llama halogenados y sus características*

<b>Halogenados</b>	<b>Ejemplos</b>	<b>Características</b>
Fluor	Fluorados orgánicos	Son más estables que otros polímeros y no liberan radicales de fluor o fluoruro de hidrógeno ya que se descomponen muy tarde.
Cloro	Productos aromáticos clorados	Son relativamente estables, pero no muy eficientes.
	Productos alifáticos clorados	Ambos requieren ser usados a elevadas cargas (40-70%) para tener una elevada eficiencia como retardantes de llama.

	cicloalifáticos clorados	
Bromo	Productos bromados	El bromo posee una unión más débil con el carbono que el cloro, haciendo al Br más eficaz y puede interferir en una etapa anterior de la combustión. Por lo tanto, el bromuro de hidrógeno (HBr) se libera en un rango de temperatura estrecho por el cual se liberan concentraciones más altas de captadores de radicales en la zona de la llama que en el caso de los compuestos clorados.
Yodo	Iodados orgánicos	Poseen poca estabilidad térmica por lo que no pueden ser procesados con los polímeros más comerciales. Son raramente usados

Fuente: Extraído de Laoutid et al (17) y Pawelec (20).

En la Figura 1. 10 se muestra la estructura química de los retardantes de llama halogenados más comunes: el tetrabromobisfenol (TBBPA), difenil éteres polibromados (PBDE), hexabromociclododecano (HBCD) y anhídrido tetrabromoftálico (TBPA).

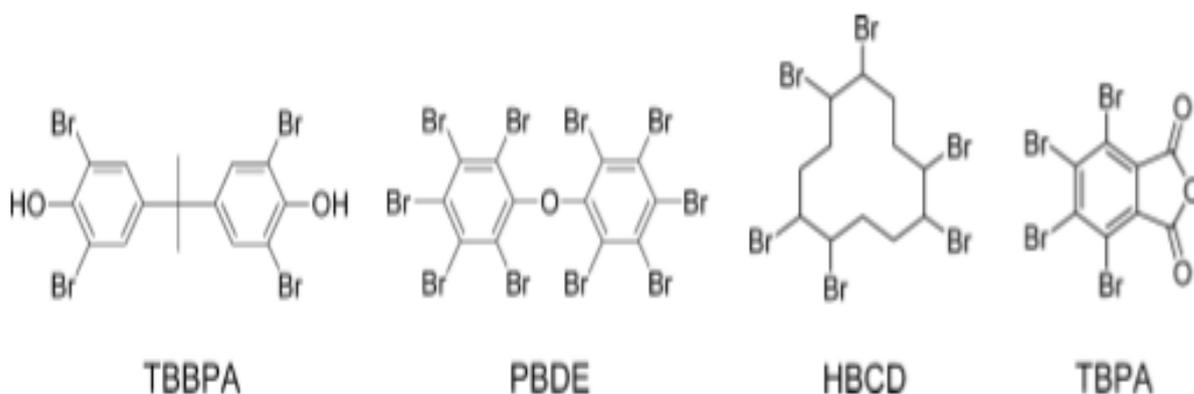


Figura 1. 10 Estructura química de los retardantes de llama halogenados más usados

### 1.3.3.3. Retardantes de llama fosforados

Los retardantes de llama fosforados son los segundos más ampliamente usados. Estos agentes retardantes fosforados pueden ser usados como aditivos o ser incorporados en la cadena polimérica durante su síntesis y son activos en fase condensada y/o vapor (18).

- **Modo de acción:** Uno de sus mecanismos de acción es cuando el retardante fosforado reacciona con el polímero y forman una capa protectora (17). Para el cual en la fase condensada los retardantes de llama fosforados son sometidos a la descomposición térmica liberando ácido fosfórico, el cual se condensa rápidamente para producir estructuras de pirofosfatos y liberan agua (Figura 1. 11). El agua liberada diluye la fase gaseosa oxidada, adicionalmente, el ácido fosfórico y pirofosfórico pueden catalizar la reacción de deshidratación conduciendo a la formación de carbocationes y enlaces doble carbón – carbón (Figura 1. 12), que a altas temperaturas resulta en la formación de estructuras carbonizadas (17).

Otra forma es que los retardantes de llama fosforados se pueden volatizar en una fase gaseosa para formar radicales activos ( $\text{PO}_2^*$ ,  $\text{PO}^*$  y  $\text{HPO}^*$ ) y reaccionar con los radicales H y OH, estos componentes fosforados volátiles son los inhibidores de combustión más efectivos siendo cinco veces más efectivo que el bromo y 10 veces más efectivo que el cloro (17), (18).

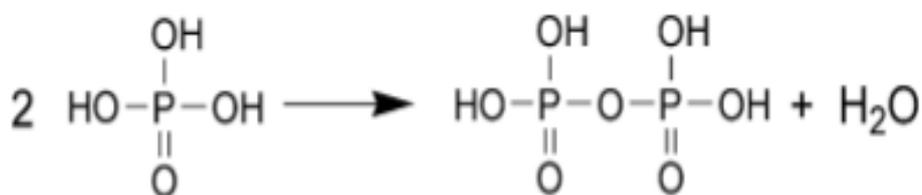


Figura 1. 11 Formación de la estructura del pirofosfato a partir de la condensación del ácido fosfórico

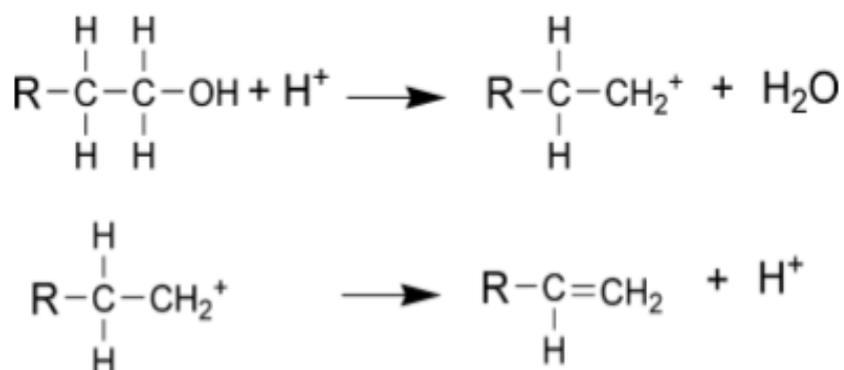


Figura 1. 12 Formación del enlace doble carbón-carbón después de la deshidratación de los grupos finales alcoholes

En la Tabla 1. 10 se muestran los subtipos de retardantes de llama basados en el fosforo y sus características.

Tabla 1. 10 Tipos y características de retardantes de llama fosforados

Fosforados	Ejemplos	Características
Fosforo rojo	Fosforo rojo	Es la fuente más concentrada de fosforo lo que permite su uso en pequeñas cantidades (<10%). Usado en poliésteres, poliamidas y poliuretano. Se encontró que este retardante es también activo en polímeros no oxigenados como el polietileno, por lo que tiene otra forma de acción. El fosforo rojo se despolimeriza en fosforo blanco (P4), que se volatiliza a alta temperatura y actúa en la fase gaseosa o se difunde en la superficie donde se oxida a ácido fosfórico, que actúa como un agente formador de la capa carbonosa.
Fosfatos inorgánicos	Amonio polifosfato (APP)	Son estables y no volátiles, a temperaturas >300 °C el APP se descompone en ácido polifosfórico y amonio y a 150°C se descomponen las cadenas cortas de APP, por lo que se debe adaptar la forma cristalina del APP con la temperatura de descomposición del polímero. El ácido polifosfórico reacciona con el O <sub>2</sub> o N <sub>2</sub> (de los polímeros) y cataliza la reacción de deshidratación y formación de carbono.

	Fosfatos de ésteres, fosfonatos, fosfinatos	Su aplicación comercial es limitada por la temperatura de procesamiento y según el polímero a modificar ya que poseen alta volatilidad y una eficiencia retardante de llama relativamente baja.
Basado en fósforos orgánicos	Resorcinol bi-difenil fosfato (RDP) y bifenol A bi-difenil fosfato (BDP)	Poseen una baja volatilidad y alta estabilidad térmica lo que si favorece a su incorporación en el polímero. La combinación del RDP y Politetrafluoroetileno (PTFE) han mostrado un efecto sinérgico pero la cantidad de carbono formada es menos que el generado por el BDP. Se ha visto que el uso de estos fósforos inorgánicos es más efectivo combinándolos con otros o entre ellos.

Fuente: Extraido de Laoutid et al. (17)

En la Figura 1. 13 y Figura 1. 14 se muestran las estructuras químicas de los retardantes de llama fosforados orgánicos.

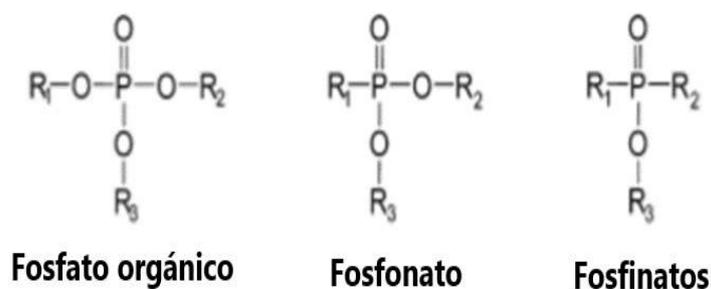


Figura 1. 13 Estructuras química de retardantes de llama basados en fósforos orgánicos

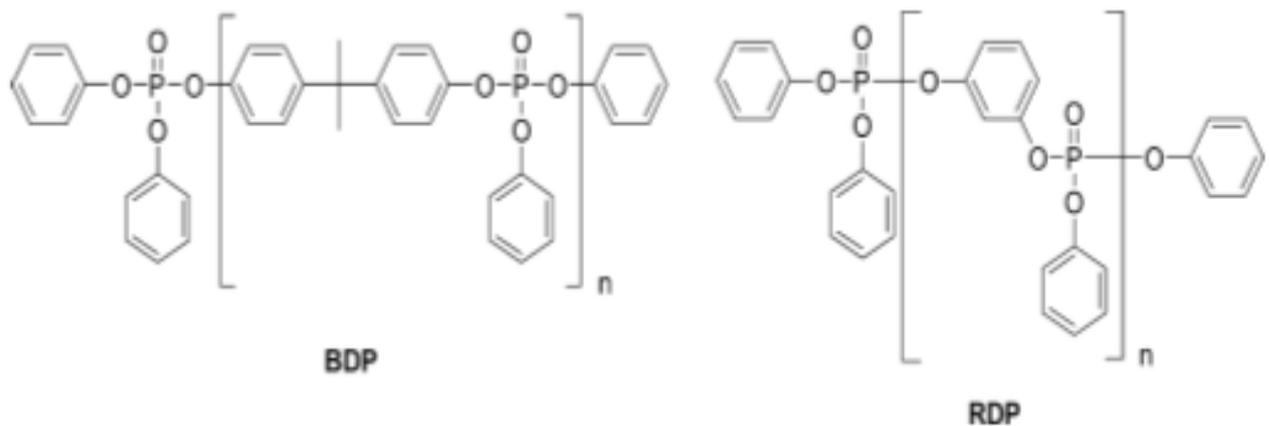


Figura 1. 14 Estructuras química de los retardantes de llama fosforados orgánicos: BDP y RDP

Los retardantes de llama fosforados son más efectivos que los retardantes de llama halogenados para determinados polímeros, esto debido a que los retardantes basados en fósforo reaccionan con el polímero mediante un mecanismo en fase condensada y se forma la capa protectora. (18).

De los retardantes de llama fosforados, el fósforo rojo tiene la mayor efectividad; sin embargo, tiene como inconveniente su color rojizo que hace que se limite sus aplicaciones razón por la cual se está investigando el uso de otros retardantes de llama fosforados (20).

Asimismo, se sabe que los retardantes de llama fosforados son más efectivos en los polímeros que contengan nitrógeno y oxígeno en su estructura como son los poliésteres, poliamidas, celulosa, etc. (17). Razón por la cual cuando no hay presencia de estos grupos reactivos ( $N_2$  y  $O_2$ ) se requiere combinar al retardante de llama fosforado con un coaditivo carbonizador que suele ser un poliol como el pentaeritritol (PER) (18). También se usa como agentes carbonizantes a los polímeros como las poliamidas o poliuretanos (17).

Para el caso específico del polipropileno los componentes fosforados no son muy efectivos por lo que se suele combinar con otros aditivos como por ejemplo el APP con el PER, conformando así a los sistemas intumescentes (20).

El amonio polifosfato (APP) es una sal inorgánica de ácido polifosfórico y amonio, se puede tener dos tipos (17):

- APP I: Su cadena es pequeña y lineal, posee una forma cristalina I ( $n < 100$ ). Se caracteriza por ser más sensible a sufrir hidrólisis y es menos estable térmicamente que el APP II.
- APP II: Es de cadena larga ( $n > 1000$ ), posee una forma cristalina II y a diferencia del APP I tiene una baja solubilidad en el agua ( $< 0.1$  g/100 ml) y mayor estabilidad térmica.

En la Figura 1. 15 se muestran las estructuras químicas de los dos tipos de amonio polifosfato (APP I y APP II).

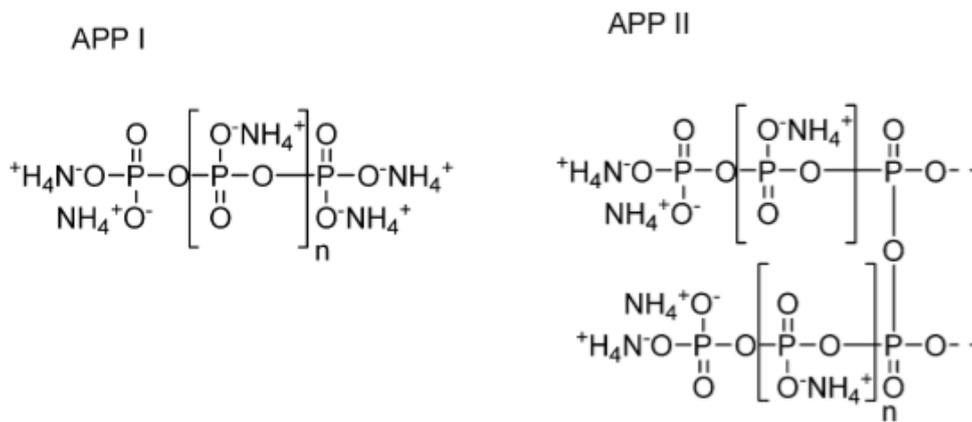


Figura 1. 15 Estructura química del APP I y APP II

#### 1.3.3.4. Retardantes de llama nitrogenados

Como retardante de llama nitrogenado se tiene a la melamina que es el único producto que posee un 67% de nitrógeno (18) con un alto punto de fusión (345 °C) (17).

La melamina forma sales estables térmicamente con ácidos fuertes y su mecanismo es diferente al de la melamina actuando por si sola (18).

Los ejemplos de retardantes de llama nitrogenados más comerciales son: la melamina, el cianurato de melamina, el fosfato de melamina, el pirofosfato de melamina y el polifosfato de melamina (18).

- **Modo de acción:** La melamina se sublima alrededor de los 350 °C, por debajo de ésta se inicia su volatilización y por encima de esta temperatura empieza a absorber energía generando la disminución de la temperatura. Además, que a altas temperaturas la melamina se descompone con la eliminación de amonio, el cual diluye a los gases combustibles y al oxígeno formando condensados estables

térmicamente que son conocidos como *melam*, *melem* y *melon* (mostrado en la Figura 1. 16) cuya reacción compite con la volatilización de la melamina que llega a ser interrumpida por la capa protectora carbonosa formada (17), (18).

Para el caso de las melaminas basadas en sales disociadas y melamina formada nuevamente, presentan un modo de acción muy similar a la melamina pura. Sin embargo, a diferencia de la melamina pura en el caso de la sal de melamina una porción grande de la melamina sufre una condensación progresiva dando como resultado de dicha condensación una mayor cantidad de sales generadas. Como es el caso de usar la melamina con el fosforo (polifosfato de melamina), donde se libera el ácido fosfórico que fosforila a los polímeros y ocasiona un efecto similar a los retardantes de llama fosforados (18). La descomposición termal del polifosfato de melamina conduce a la formación de melan ultrafosfato y amonio polifosfato con liberación de melamina, cuya melamina puede llegar a formar estructuras carbonosas (Figura 1. 17) de una manera similar al APP (17).

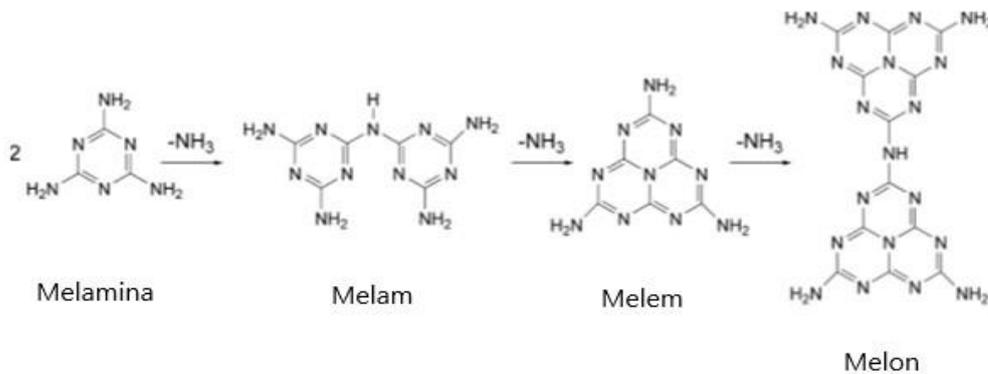


Figura 1. 16 Descomposición térmica de la melamina y formación del melam, melem y melon

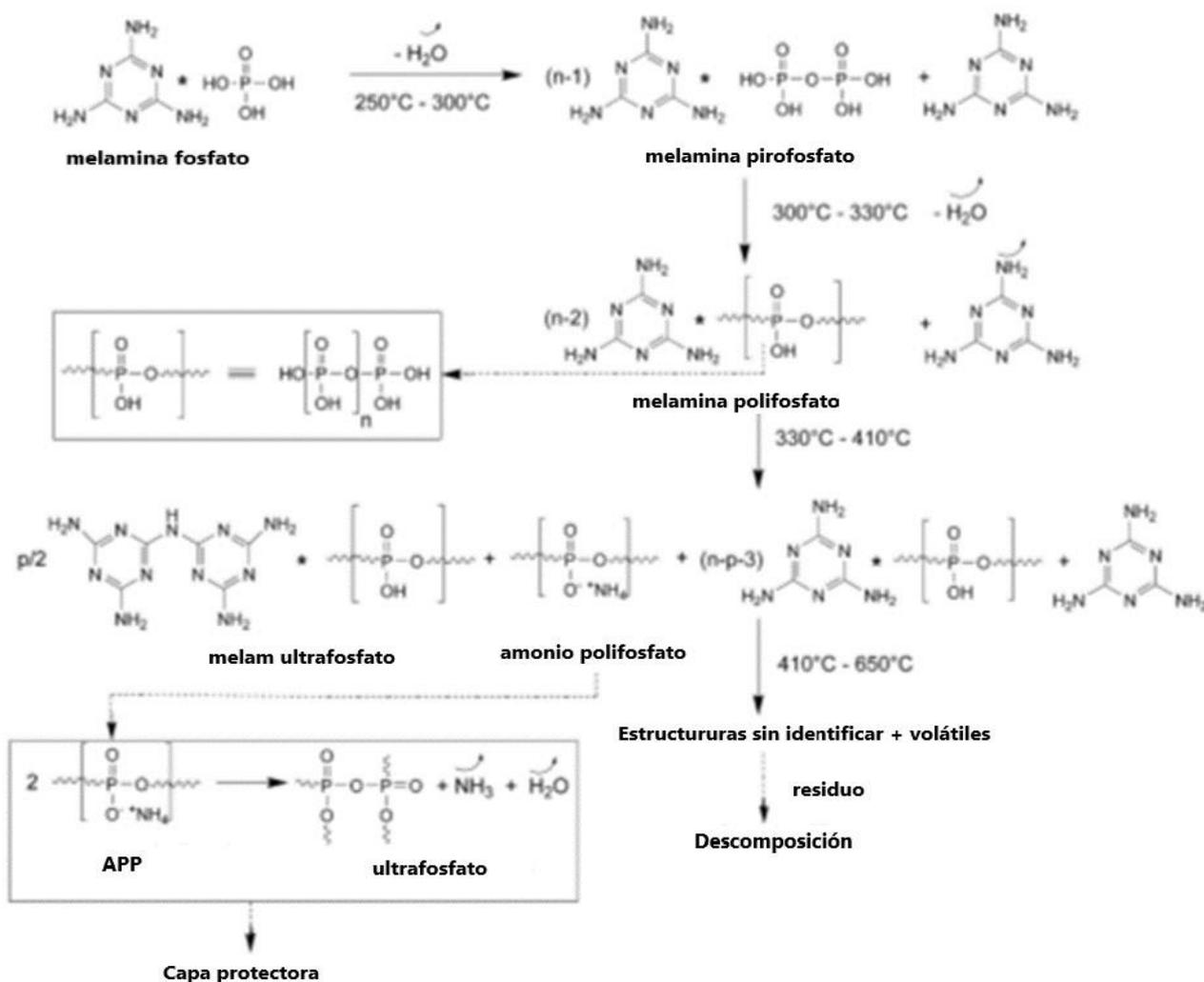


Figura 1. 17 Descomposición térmica del fosfato de melamina y formación de la capa protectora  
Fuente: Extraído de Laoutid et al. (17)

### 1.3.3.5. Retardantes de llama basados en silicio

Los retardantes de llama basados en silicio comparados con los retardantes de llama halogenados son considerados más amigables con el medio ambiente y además de que presentan mejores propiedades dieléctricas y de brillo, su moldeabilidad ha sido mejorada, poseen propiedades antigoteo, son procesables y con resistencia al impacto, estabilidad térmica y genera humos no corrosivos (20).

Se ha determinado que las variables estructurales de los polímeros con la silicona, como es el tipo de cadena, grupos radicales en la cadena y la naturaleza de los grupos al final de la cadena intervienen en las propiedades retardantes de llama (17). De ellos los polímeros con silicona de cadena ramificada con grupo metilos y fenilos a lo largo de la

cadena y como grupo final al metilo han demostrado ser los más eficientes en la mejora de la obtención de los valores en el ensayo de LOI (17).

Ejemplos de retardantes de llama basados en silicio se tiene al talco que ha sido usado en poliolefinas, la sílice pirógena que es usada en las resinas epóxicas para la encapsulación de aparatos electrónicos, el octafenilciclotetrasilosano para el policarbonato, entre otros (18).

- Modo de acción:** El mecanismo reductor de la inflamabilidad está basado en procesos físicos llevados a cabo en la fase condensada, en vez de que ocurran reacciones químicas. La viscosidad del polímero derretido es un factor clave a controlar para que se lleve a cabo la formación de la capa protectora, siendo la densidad y área superficial del aditivo factores importantes para que el aditivo se acumule en la superficie o a través de la capa del polímero. En ambos casos el silicio actúa como un aislante térmico y reduce la concentración del polímero que este cerca de la superficie en contacto con la llama (17).

En la Figura 1. 18 se muestra como es la descomposición térmica del policarbonato, donde sus grupos hidroxilos reaccionan con los enlaces carbono-silicio y forman una estructura entrecruzada y las reacciones de deshidrogenación entre los grupos fenilos forman estructuras aromáticas condensadas.

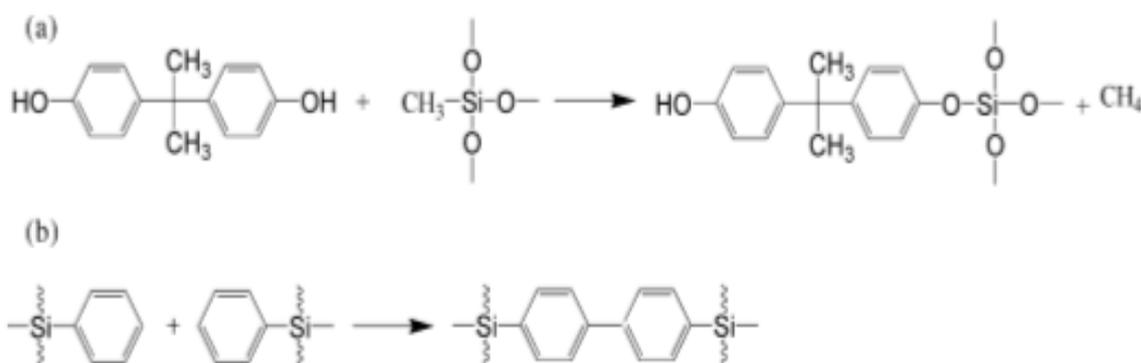


Figura 1. 18 Formación de estructura entrecruzada a alta temperatura en la mezcla policarbonato-siloxano (a) y reacción de deshidrogenación entre los grupos fenilos de la sílica

### 1.3.3.6. Retardantes de llama basados en partículas nanométricas

Son retardantes de llama basados en nanopartículas los silicatos en capas, nanotubos de carbono y silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS) (20). Para el caso del polipropileno se ha venido usando arcillas como la montmorillonita, bentonita de sodio, carbonato de calcio o borosiloxanos; sin embargo, se ha determinado que estas nanoarcillas requieren ser modificados usando cationes que van a generar nanoarcillas organomodificadas (17). Esta modificación ha ocasionado un incremento alto en sus propiedades mecánicas y retardante de llamas (20).

Las nanopartículas impiden el goteo, promueven la formación de capa protectora y pueden actuar de forma sinérgica con otros retardantes de llama, pero reducen su estabilidad a un largo periodo por lo que su comercialización se ha visto limitada (20).

- **Modo de acción:** El principal mecanismo para el caso de las nanoarcillas es la formación de una capa protectora durante la combustión. Al incrementarse la temperatura, la viscosidad de la matriz del polímero con el nanocompuesto se reduce, facilitando la migración de las nanocapas de la arcilla hacia la superficie. A su vez la transferencia de calor promueve la descomposición térmica de los organomodificadores y crea sitios protónicos catalíticos en la superficie de la arcilla, lo que genera la formación de residuos carbonosos estables que va a actuar como una barrera protectora (17).

En la Tabla 1. 11 se muestran las ventajas y desventajas de los retardantes de llama específicamente para el polipropileno:

*Tabla 1. 11 Ventajas y desventajas de los aditivos retardantes de llama para el PP*

Aditivo		Ventaja	Desventaja
Basados en halógenos	en	Barato	Emisiones de smoke y gases tóxicos. Bajo calor y ligera estabilidad. Emisiones corrosivas.
		Es comúnmente usado	
		Eficiente a bajas cargas con agentes sinérgicos	
		Fácil de procesar	
Basados en hidróxidos de metal	de	No emite gases ácidos	Se requiere una alta carga necesaria. Disminuye las propiedades mecánicas.
		Efectiva reducción de smoke	
		No toxico	
		Bajo precio	

Componentes nitrogenados	Libres de halógenos Buena actividad retardante a bajas cargas Ligera estabilidad	Efectividad limitada. No es posible conseguir UL94 V2 o V0.
Fosforo rojo	Efectivo a bajas cargas Excelentes propiedades mecánicas	Decoloración del polímero
Intumescente	Libre de halógenos Baja generación de smoke Baja toxicidad	Pobre procesabilidad Alto precio Problema de volatilidad
Basados en silicio	Amigable ambientalmente Propiedades antigoteo Buena procesabilidad	Pocas estructuras efectivas en el polipropileno.
Nanopartículas	Efecto sinérgico con otros retardantes. Reduce el goteo Mejoramiento de la calidad del carbono Reduce el pico de calor liberado	Poca estabilidad térmica Dificultad en su incorporación Alto costo.

*Fuente: Extraído de Pawelec (20).*

#### **1.3.4. Criterios para seleccionar retardantes de llama**

Los criterios para seleccionar retardantes de llama generalmente deben cumplir con lo siguiente (18), (19):

- La eficiencia del retardante de llama en un sistema polimérico particular.
- Las condiciones del procesamiento del polímero.
- La compatibilidad y la capacidad de preservar las propiedades físicas y mecánicas del polímero.
- La compensación costo-rendimiento.
- Facilidad de uso y estabilidad del retardante de llama con el polímero.
- El retardante de llama debe tener, si es posible, una baja producción de humo y de los productos de combustión.
- Limitar el impacto sobre el envejecimiento.
- Debe limitarse el impacto medioambiental durante la combustión o el reciclaje del plástico.

Sin embargo, hay 3 factores principales que contribuyen al mejoramiento en la eficacia de un retardante de llama en la matriz polimérica:

#### **1.3.4.1. Alta dispersión**

Es importante que el retardante de llama utilizado realice una dispersión homogénea de las cargas en la matriz polimérica, de manera que haya una mejora en las propiedades mecánicas y de fuego (19). Ya que se ha visto que la presencia de aglomerados mal dispersados ocasiona la presencia de zonas frágiles que genera una disminución en las propiedades mecánicas y de fuego del polímero (19).

En la dispersión de los retardantes de llama en la matriz influyen dos fuerzas, la fuerza hidrodinámica (que es la que interviene para que las cargas se dispersen dentro de la matriz) y la fuerza cohesiva (que asegura que los aglomerados se mantengan a través de interacciones de los enlaces de Van der Waals). Por lo que se espera que la fuerza hidrodinámica debe ser lo suficientemente grande como para romper los aglomerados. La dispersión está relacionada al tamaño de la partícula por lo que se espera que los retardantes de llama con partículas submicrométricas deberían tener una ventaja sobre los retardantes con tamaño mayor; sin embargo esto depende del tipo de carga (18), (19).

Además, la dispersión también depende de la viscosidad (a mayor viscosidad menor dispersión) y de los parámetros utilizados durante la síntesis de las matrices poliméricas como es la temperatura de procesamiento, el tiempo de mezcla, la velocidad de corte y la velocidad de carga. Para evitar la reaglomeración de las cargas, se suelen utilizar agentes de acoplamiento para mejorar la interfaz entre la carga y la matriz (19).

#### **1.3.4.2. La tasa de carga**

La tasa de carga de los aditivos retardantes de llama a utilizar en la matriz polimérica va a depender del tipo de retardante de llama, del polímero y del uso final que tendrá la matriz polimérica (19), y no necesariamente cargas elevadas obtienen una alta acción retardante de llama, por lo tanto, es importante determinar la tasa de carga adecuada.

#### **1.3.4.3. Sinergia**

Se ha visto que el utilizar y combinar más de un retardante de llama, ha mejorado el rendimiento y acción de los mismos en la matriz polimérica. Por lo tanto, cuando se habla de sinergia se refiere a optimizar las formulaciones mezclando dos o más aditivos de

modo que se ha conseguido una mejora en sus propiedades de llama como es el incremento del tiempo de ignición, la habilidad de la auto extinción de la llama, disminuir el valor del pico de calor liberado (pHHR) y la formación de gotas inflamables durante la combustión (17), (19). Para conseguir lo mencionado anteriormente es necesario formular y desarrollar un Sistema Retardante de Llama y determinar las tasas de carga de los aditivos retardantes que conforman el sistema.

Los fenómenos sinérgicos pueden ser llevados a cabo a través de mecanismos físicos y/o químicos ya sea en una fase condensada o gaseosa (17). Como resultado de estos fenómenos sinérgicos puede ocurrir la combinación de mecanismos retardantes de llama como es la formación de una capa carbonosa (en la fase condensada) usando un retardador de llama de fósforo combinado con un retardador de llama halogenado que está activo en la fase gaseosa, o por la combinación de retardantes de llama como las nanoarcillas que refuerzan el mismo mecanismo (19). Sin embargo, esta combinación de retardantes de llama halogenados con retardantes basados en fósforo tiene la desventaja de que los compuestos halogenados ocasionan impactos ambientales y toxicológicos, por lo tanto, se está investigando el desarrollo de sistemas retardantes de llama libre de compuestos halogenados para ser combinados con aditivos retardantes de llama tradicionales (17).

Se ha visto que los aditivos nitrogenados combinados con los retardantes de llama fosforados poseen un efecto sinérgico interesante, sin embargo, su efectividad depende de la naturaleza de ambos retardantes de llama y de la estructura química del polímero (17).

También se ha visto que las partículas nanométricas por sí solas poseen una acción retardante de llama pobre, pero al ser combinados con retardantes de llama fosforados se ha promovido su acción retardante de llama (17). Otro caso de sinergismo son los sistemas intumescentes detallados en el inciso 1.4.

#### **1.4. Sistemas Intumescentes**

Los sistemas intumescentes inicialmente se desarrollaron para proteger del fuego a los productos de la empresa textil, maderera y de revestimientos (17).

Los sistemas intumescentes son sistemas conformados por compuestos que van a permitir la formación de una capa expandida carbonizada en la superficie del polímero durante la degradación térmica del polímero (17), (19). La finalidad de la formación de la capa

carbonizada es actuar como una barrera aislante que reduce la transferencia de calor entre la fuente de calor y la superficie del polímero, también limita la transferencia de combustible del polímero hacia la llama, así como la difusión del oxígeno dentro del material de modo que ralentiza la degradación del polímero (17).

#### **1.4.1. Componentes de un sistema intumescente**

Generalmente se requieren de tres componentes:

##### **1.4.1.1. Fuente ácida**

La fuente ácida es aquella que promueve la deshidratación del agente carbonizante y pueden ser ácidos inorgánicos, sales ácidas u otros ácidos como los ácidos sulfúricos, fosfóricos y bóricos y sus derivados orgánicos como es el polifosfato de amonio (17), (19).

##### **1.4.1.2. Agente carbonizante**

Es un carbohidrato, el cual es deshidratado por la fuente ácido para formar carbono (17). Son agentes carbonizantes el pentaeritritol (PER), los azúcares, polisacáridos macromoleculares (como la celulosa y el almidón) (19).

##### **1.4.1.3. Agente de expansión**

Es aquel agente que se descompone y libera gas durante la descomposición del agente carbonizante, para desencadenar la expansión de la capa carbonizada (17). Son agentes de expansión la melamina, guanidina, urea, parafinas cloradas (19).

Ciertos compuestos que pertenecen a formulaciones intumescentes pueden cumplir varias funciones como es el polifosfato de amonio que puede actuar como fuente de ácido y como agente de expansión con la liberación de amoníaco y agua (19).

##### **1.4.1.4. Agente sinérgico**

Adicionalmente a los tres componentes mencionados anteriormente, se viene realizando investigaciones donde se utiliza agentes sinérgicos, los cuales al incluirse en la formulación de los aditivos retardantes de llama optimiza la actuación de estos aditivos (17); sin embargo, puede ocasionar efectos secundarios.

#### **1.4.2. Mecanismo de la intumescencia**

Cuando se inicia el proceso de combustión la fuente ácida es liberada (como por ejemplo el amonio polifosfato o APP), pero es importante que ésta sea liberada a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del agente carbonizante (como el pentaeritritol o PER) (17). Cuando la fuente ácida es liberada ocurren las reacciones de deshidratación del agente carbonizante, la cual ocurre a una temperatura cercana a la del polímero.

Las primeras etapas de la reacción entre el polifosfato de amonio y el pentaeritritol se dan al liberar agua alrededor de 210 °C (19). El agente carbonizante como producto de la reacción genera carbonos cuyo número está en función de sus grupos hidroxilo presentes que contienen a las fuentes de carbono, además estos grupos hidroxilos van a determinar la velocidad de reacción de deshidratación y en consecuencia la velocidad de formación de la estructura carbonizada (17).

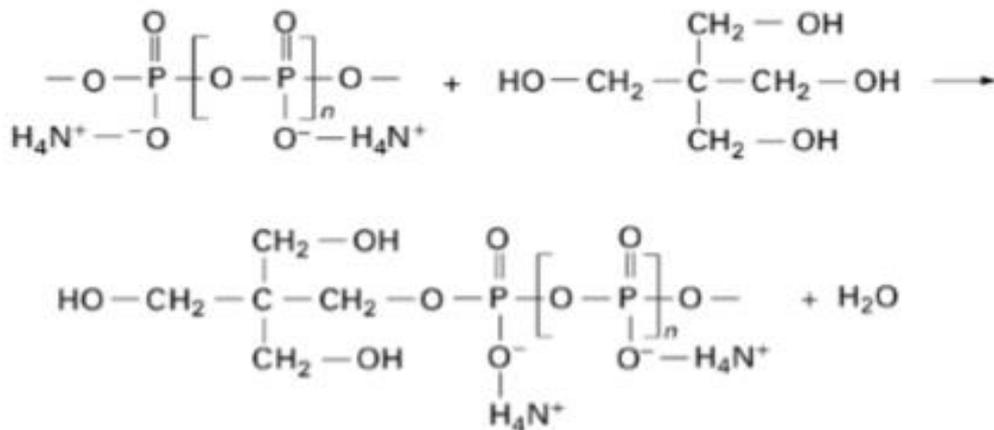


Figura 1. 19 Mecanismo de reacción entre el APP y PER

Como producto de las reacciones entre el APP y PER en fase condensada se genera estructuras cíclicas (ésteres de polifosfato cíclicos) con liberación de agua y amoníaco (Figura 1. 19), que a su vez forman estructuras de difosfato de pentaeritritol (Figura 1. 20).

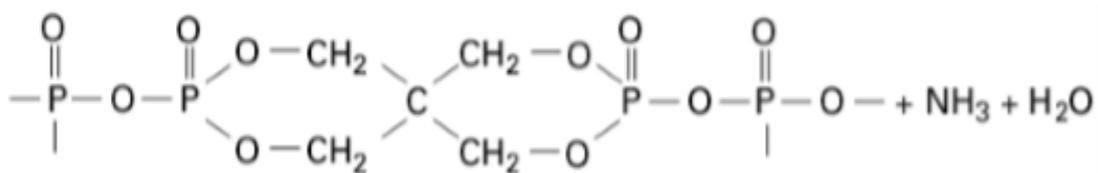


Figura 1. 20 Formación de difosfato de pentaeritritol

El incremento de la temperatura permite que el agente de expansión libere gases mientras que la viscosidad de la muestra aumenta después de las reacciones secundarias de Diels-Alder que dan lugar a la reticulación. Las reacciones de ciclación conducen a la carbonización y la capa se solidifica para dar finalmente al carbón.

La estructura expandida debe ser provista por un aglutinante (el polímero mismo, los productos de degradación u otros), lo que lleva a la formación de una piel que cubre la espuma y evita que los gases escapen durante la expansión.

En la Figura 1. 21 se muestra el mecanismo de los aditivos retardantes de llama con un agente sinérgico, este fenómeno sinérgico puede llevarse a través de mecanismos físicos y/o químicos llevados a cabo en la fase gaseosa o condensada dando como resultado la formación de una capa protectora (17).



Figura 1. 21 Mecanismo de sistemas intumescentes con agentes sinérgicos

Entre los sinergismos observados se tiene a:

- Compuestos nitrogenados combinados con retardantes de llama fosforados, donde los intermediarios fosforo-nitrógeno aceleran la producción del ácido fosfórico y en consecuencia la fosforilación del polímero, esto debido a que las uniones P-N son más reactivos que las uniones P-O en el proceso de fosforilación.

- Los boratos y borato de zinc han sido agentes sinérgicos en matrices poliméricas de poliolefinas con hidróxidos de metal, asimismo también se ha combinado a la montmorillonita organomodificada con talco y el hidróxido de magnesio consiguiéndose buenos resultados.
- La alúmina promueve buenos efectos retardantes de llama en el polimetilmetacrilato (PMMA), se ha visto que la combinación entre alúmina y fosfinato genera una capa vítrea promovida por el aditivo fosforado y reforzada por las partículas de alúmina.

### **1.5. Ensayos de fuego**

Para analizar la actuación de distintos materiales frente a incendios se realizan las siguientes pruebas:

#### **1.5.1. Índice limitante de oxígeno (ILO)**

El ensayo del índice limitante de oxígeno (ILO) mide la concentración mínima de oxígeno en la mezcla de los gases de oxígeno y nitrógeno que se requiere para que el material entre en combustión.

El valor de ILO es considerado una propiedad básica del polímero, pero no necesariamente predice cómo reaccionará el plástico al fuego en una atmósfera abierta; sin embargo, es una de las pruebas de inflamabilidad más precisas a escala de laboratorio debido a que es simple, barata y reproducible (20).

En la Figura 1. 22 se muestra el equipo de ILO y la forma de funcionamiento del equipo consiste en colocar la muestra en el portador de muestras, luego se apertura el ingreso de la mezcla de los gases de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> y se procede a encender la muestra. Se va regulando el porcentaje de O<sub>2</sub> que ingresa hasta que la muestra entre en combustión y se obtiene el valor de ILO que corresponderá a un valor antes de que la muestra entre en combustión.

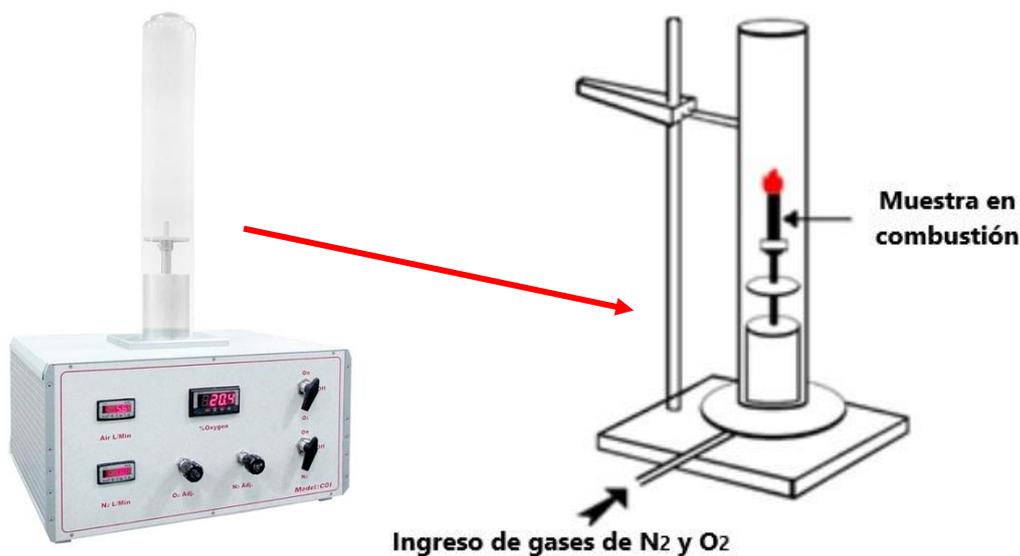


Figura 1. 22 Equipo de ILO y configuración experimental del ensayo de ILO  
Fuente: Extraído de y Laoutid et al. (17)

### 1.5.2. Ensayo vertical de llama (UL94)

El ensayo vertical de llama UL94 es una de las seis pruebas de llama UL94 que pueden ser:

- Vertical (94 V, 94 VTM, 94 5V)
- Horizontal (94 HB, 94 HBF, 94 HF)

Para el UL94 V, se requiere una muestra estándar ( $125 \pm 5 \text{ mm} \times 13 \pm 5 \text{ mm}$ ) con un espesor máximo de 13 mm, la cual se coloca verticalmente en una cámara de prueba y se sostiene desde su parte superior. Se coloca una capa delgada de algodón a 30 cm por debajo de la muestra y se aplica una llama de gas metano de 20 mm a 10 mm del borde inferior de la muestra durante 10 segundos y luego se retira. Se anota el tiempo posterior a la llama  $t_1$  (tiempo de llama requerido para que el fuego se extinga). La segunda aplicación de llama tiene lugar inmediatamente cuando la llama causada por la primera aplicación se extingue. Se anota el tiempo posterior a la llama  $t_2$  con el tiempo posterior al brillo  $t_3$  (tiempo requerido para que desaparezca el brillo del fuego). Además, se observa la presencia de gotas ardientes y la ignición del algodón ubicado debajo de la muestra (20).

En la Tabla 1. 12 se muestra la clasificación de los resultados posibles a obtener.

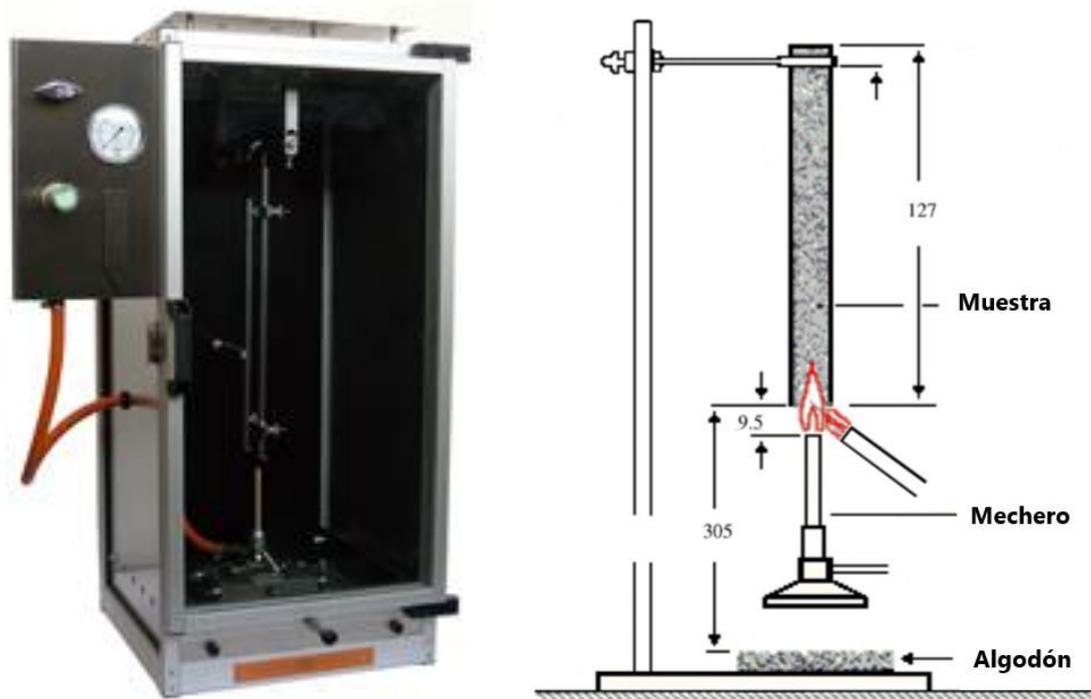
Tabla 1. 12 Clasificación de los valores del ensayo vertical de llama UL94

<b>Criterios</b>	<b>V0</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>
Tiempo de post-llama para cada muestra individual $t_1$ o $t_2$	$\leq 10$ s	$\leq 30$ s	$\leq 30$ s
Tiempo total de post-llama para cualquier condición establecida $t_1 + t_2$ para 5 muestras	$\leq 50$ s	$\leq 250$ s	$\leq 250$ s
Tiempo de post-llama y post-brillo para cada muestra individual después de la segunda aplicación de llama $t_2 + t_3$ para cualquier muestra	$\leq 30$ s	$\leq 60$ s	$\leq 60$ s
Llama o resplandeciente hasta la abrazadera	No	No	No
Encendido de algodón	No	No	Sí

*Fuente: Extraído de Pawelec (20)*

V0 es considerado ser el menos inflamable; sin embargo, el V2 suele ser aceptado para ciertas aplicaciones.

En la Figura 1. 23 se muestra el equipo de ULV 94 y la configuración del experimento.



*Figura 1. 23 Equipo de UL 94 y configuración del experimento de ULV 94  
Fuente: Extraído de JBA (21) y Laoutid et al. (17)*

### 1.5.3. Cono calorimétrico

El cono calorimétrico es uno de los ensayos usados para evaluar la reacción de distintos materiales frente al fuego, es un método estandarizado (ISO 5660) (17), (20). Su principio consiste en medir la disminución de la concentración de oxígeno en los gases combustibles de una muestra que está sometida a una fuente de calor (de 10 a 100 kW/m<sup>2</sup>) (17).

La muestra suele ser de 100 mm × 100 mm con un espesor máximo de 50 mm, es expuesta horizontalmente a un nivel constante de irradiación térmica de un calentador cónico. Los gases volátiles de la muestra expuesta al calor son encendidos por un encendedor de chispa eléctrica cuyos gases producto de la combustión son recogidos por una campana extractora y analizados.

Figura 1. 24 se muestra el equipo del cono calorimétrico (a) y como la muestra es evaluada sometiénola a combustión (b).

En la prueba del cono se miden los datos como la tasa de liberación de calor (HRR), el calor de combustión (HC), el tiempo de ignición ( $t_{ign}$ ), la liberación total de humo, el tiempo de combustión ( $t_{flaming}$ ) y la tasa de pérdida de masa (MLR) (20). Los cálculos de las mediciones del calorímetro de cono se basan en el principio de consumo de oxígeno, que supone que la cantidad de calor liberado del material es proporcional a la cantidad de oxígeno consumido durante la combustión (se liberan 13,1 MJ de calor por kg de oxígeno consumido) (17).



Figura 1. 24 Equipo del cono calorimétrico (a) y evaluación de la muestra en el cono  
Fuente: Extraído de INELTEC (22)

## 1.6. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos, en forma de cristales cúbicos (23), se caracterizan por ser una red tridimensional de tetraedros interconectados que poseen generalmente átomos de aluminio, silicio y oxígeno (Figura 1. 25).

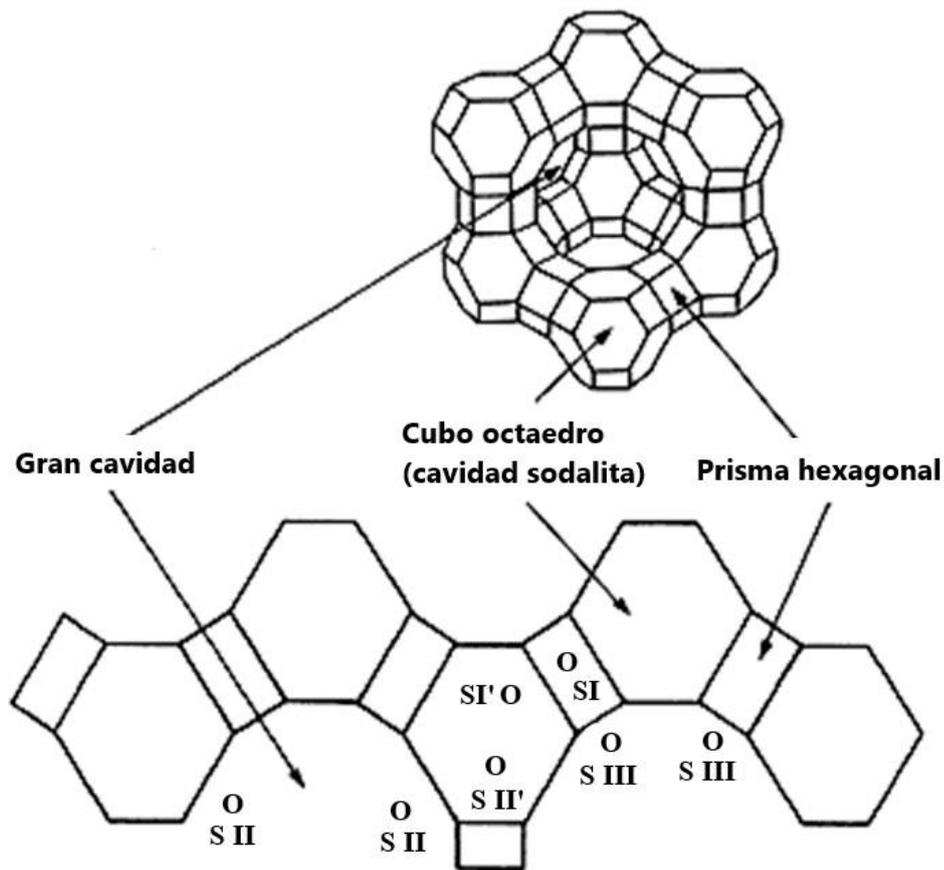


Figura 1. 25 Estructura de la zeolita

La fórmula química de las zeolitas es:



Donde:

- $M_e$ : Es cualquier átomo alcalino o alcalinotérreo
- $n$ : Es la carga en ese átomo ( $M_e$ )
- $x$ : Es el número de tetraedro de Si que varía de 2 a 10
- $y$ : Es el número de moléculas de agua que varían de 2 a 7

### 1.5.1. Estructura de la zeolita

Las zeolitas poseen una estructura cristalina constituidas por aluminatos y silicatos que se unen de tal forma que hay 4 moléculas de oxígeno localizadas en la esquina de cada

tetraedro los cuales se comparten con cristales tetraédricos adyacentes como se muestra en la Figura 1. 26 (24).

**Zeolite LTA, Si/Al = 1**

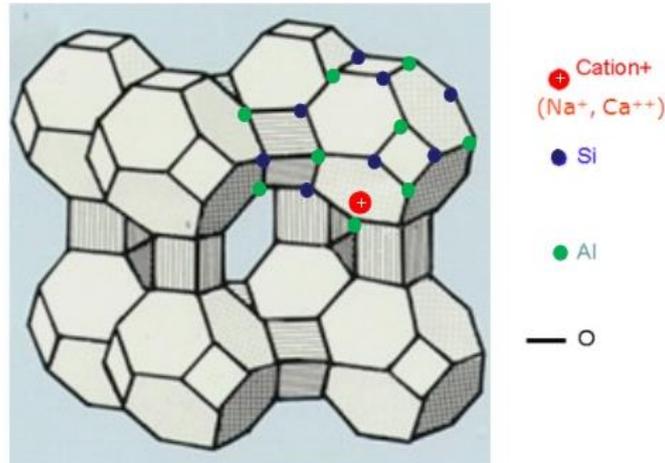


Figura 1. 26 Estructura de la zeolita LTA mostrando los átomos de Al, Si y O<sub>2</sub>

Las posiciones del silicio en el tetraedro determinan la carga de la zeolita, es así que, si cada tetraedro en el marco contiene silicio como su átomo central, la estructura general se vuelve eléctricamente neutra (como es el caso del cuarzo, SiO<sub>2</sub>). En el caso de la estructura de las zeolitas, algunos de los cationes de silicio con carga cuádruple son reemplazados por aluminio con carga triple, lo que da lugar a una deficiencia de carga positiva. Esta carga desarrollada se equilibra con la presencia de cationes de carga individual y/o doble, como son el sodio (Na<sup>+</sup>), potasio (K<sup>+</sup>), calcio (Ca<sup>2+</sup>) y magnesio (Mg<sup>2+</sup>) localizados en otra parte de la estructura, con poros o anillos espaciosos (24).

La relación Si/Al de las zeolitas determinan sus canales y números de anillos como se observa en la Figura 1. 27, como por ejemplo la zeolita sódica baja en sílice (Si/Al = 1, Na/Al = 1, es decir, la zeolita 4A) posee una jaula abierta dentro de la red y una vasta red de canales abiertos cargados negativamente debido a la presencia de un átomo de oxígeno entre tetraedros de Si y Al (24).

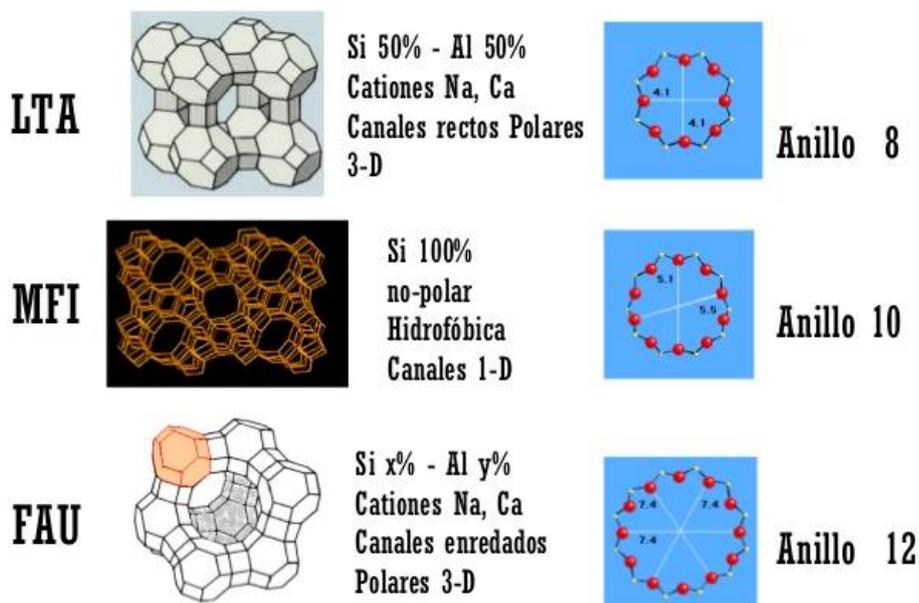


Figura 1. 27 Relación Si/Al de las zeolitas LTA, MFI y FAU

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos con poros y cavidades de un tamaño y forma uniforme ( $\sim 3\text{--}15 \text{ \AA}$ ) (25). Los poros o canales al ser de tamaño microscópico son también conocidos como "tamices moleculares" ya que facilitan el intercambio catiónico en los procesos de adsorción (24). La estructura reticular cristalina de las zeolitas consiste en que poseen una alta estabilidad reticular lo que facilitan considerablemente el intercambio iónico y la deshidratación reversible sin llegar a afectar la estructura de las zeolitas (24). Además, las zeolitas poseen una alta área superficial, alta estabilidad hidrotérmica y una rica estructura porosa (23), lo que hace que posean diversas aplicaciones como son en procesos de separación y filtración en distintas industrias.

Cabe indicar que las propiedades de la zeolita van a depender de la composición química y las estructuras cristalinas de las zeolitas, por lo que en la Tabla 1. 13 se muestra la clasificación de la familia de los minerales de zeolitas.

Tabla 1. 13 Clasificación de las zeolitas según sus minerales presentes

Familia de zeolitas	Minerales	Forma
---------------------	-----------	-------

Analcima	Analcima, polucita, wairakita, bellbergita, bikitaita, boggsita, brewsterita	Cúbico / tetraédrico
Chabacita	Chabacita, willhendersonita, cowlesita, dachiardita, edingtonita, epistilbita, erionita, faujasita, ferrierita	Romboédrica
Gismondina	Amicita, garronita, gismondina, gobbinsita, gmelinita, gonnardita, gansocrita	Monoclínica / ortogonal
Harmotome	Harmotome, phillipsite, wellsite	Monoclínica
Heulandita	Clinoptilolite, heulandite, laumontite, levyne, mazzite, merlinoite, montesommaite, mordenite	Monoclínica / ortogonal
Natrolita	Mesolita, natrolita, escolecita, offretita, paranatrolita, paulingita, perliialita	Ortogonal /
Stilbite	Barrerite, stilbite, stellerita, thomsonita, tschernichita, yugawaralita	Monoclínica

Fuente: Extraído de Jha et al. (24)

## 1.5.2. Tipos de zeolitas

Las zeolitas pueden ser zeolitas naturales y zeolitas sintéticas.

### 1.5.2.1. Zeolitas naturales

Las zeolitas presentes en la naturaleza generalmente se encuentran en forma de cristales depositadas a lo largo de varios años sobre pequeñas cavidades de rocas basálticas o como tobas volcánicas o vidrio alterado por la interacción con agua salina, se depositan en desiertos alcalinos, sedimentos lacustres, estanques de cenizas y sedimentos marinos a niveles relativamente bajos de temperatura, en condiciones naturales (24).

Las zeolitas naturales han sido consideradas materiales de baja calidad por su composición mineral heterogénea y propiedades físicas y químicas distintas; sin embargo, han sido empleadas como material de construcción, en procesos de contingencia ambiental y actualmente en la agricultura, medicina e industria farmacéutica. Es así que se han realizado investigaciones donde se han modificado a las zeolitas naturales para mejorar sus propiedades y se ha demostrado que puede ser un material de bajo costo, ampliamente disponible, posee buenas propiedades mecánicas y térmicas y principalmente una alta capacidad de adsorción (26). En la Tabla 1. 614 se muestran las zeolitas naturales más abundantes en las rocas sedimentarias.

*Tabla 1. 14 Zeolitas naturales y relación Si / (Al<sup>3+</sup> + Fe<sup>3+</sup>)*

<b>Zeolita</b>	<b>Si/ (Al<sup>3+</sup> + Fe<sup>3+</sup>)</b>	<b>Cationes predominantes</b>
Clinoptilolita	4.0 – 5.1	K > Na
Mordenita	4.3 – 5.3	Na > K
Heulandita	2.9 – 4.0	Ca, Na
Erionita	3.0 – 3.6	Na, K
Chabacita	1.7 – 3.8	Ca, Na
Philipsita	1.3 – 3.4	K, Na, Ca
Analcima	1.7 – 2.9	Na
Laumontita	2.0	Ca
Wairakita	2.0	Ca
Natrilita	1.5	Na

*Fuente: Extraído de Rodríguez (26)*

Según la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) existen alrededor de 50 tipos de zeolitas naturales y en su mayoría abundan en rocas sedimentarias, las zeolitas analcima, clinoptilolita, heulandita, laumontita y philipsita (26).

De estas la clinoptilolita o zeolitas clino y la chabacita tienen aplicaciones en varios campos como es en el tratamiento del agua, su aplicación como fertilizantes para la recuperación de suelos y para el crecimiento de las plantas mediante el mejoramiento de retención de nutrientes (24).

#### **1.5.2.2. Zeolitas sintéticas**

Estas zeolitas son sintetizadas por procesos químicos lo que genera que sean más uniformes y más puras comparadas a las zeolitas naturales en términos de su red de estructuras, tamaños de poros y cavidades en sus estructuras (24).

Para su síntesis se usa productos químicos puros ricos en sílice y alúmina, minerales disponibles en la tierra o subproductos de industrias como son las cenizas volantes, vidrio volcánico, cenizas volcánicas, perlita, caolín y zeolitas naturales (26).

El tipo de zeolita formada va a depender de la temperatura, presión, concentración de las soluciones reactivas, pH, proceso de activación y período de envejecimiento, contenido de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de las materias primas (24).

La relación molar Si/Al en las cenizas volantes activadas, clasifica a las zeolitas en los siguientes grados Tabla 1.15 (24), (26).

Cabe mencionar que el parámetro de la relación Si/Al es mayor de 0.5, puede resultar significativamente en el aumento de la resistividad ácida, estabilidad térmica e hidrofobicidad excepto en algunos parámetros como es la hidrofilia, densidad del sitio ácido y concentración de cationes (24). Las zeolitas sintéticas tipo A, X, Y, P y Na-P1 son bien conocidas como zeolitas sintetizadas a partir de las cenizas volantes las que poseen mayor aplicación industrial que las zeolitas naturales (24).

*Tabla 1. 15 Grados de las zeolitas*

<b>Grado de la zeolita</b>	<b>Si/Al</b>	<b>Ejemplos de minerales</b>
Bajo en sílice	≤ 2	Analcima (ANA), cancrinita (CAN), Na-X (FAU), natrolita (NAT), philipsita (PHI), sodalita (SOD)
Intermedio sílice	2-5	Chabacita (CHA), faujasita (FAU), mordenita (MOR), Na-Y (FAU)
Alta sílice	> 5	ZSM-5 (MFI), zeolita-β (BEA)

*Fuente: Extraído de Jha et al. (24)*

Tabla 1. 16 Procesos industriales de producción de zeolitas sintéticas

Proceso	Reactivos	Productos
Hidrogel	Óxidos Silicatos solubles Aluminatos solubles Caústicos	Polvos de alta pureza Gel preformado Zeolita en matriz de gel
Conversión de arcillas	Caolín Meta-caolín Caolín calcinado Arcilla con tratamiento ácido Silicato soluble Caústicos Cloruro de sodio	Polvos de alta y baja pureza, preformas de alta pureza sin aglomerar, zeolita en matriz de arcilla
Conversión de otras materias primas	SiO <sub>2</sub> natural Minerales amorfos Vidrio volcánico Caústicos	Polvos de baja y alta pureza, zeolita o soporte cerámico, preformas sin aglomerar

Fuente: Extraído de Rodríguez (26).

Para la síntesis de zeolitas sintéticas a nivel industrial se suele realizar por hidrogel, conversión de arcillas y conversión de otras materias primas cuyas características se indican en la Tabla 1. 16.

### 1.5.3. Propiedades de las zeolitas

La estructura de la zeolita, la cual posee canales y cavidades de dimensiones moleculares donde se encuentran cationes de compensación, moléculas de agua, sales u otros adsorbatos, lo que a su vez origina que presenten una superficie interna bastante grande con valores entre 500 y 1000 m<sup>2</sup>/g (26). En la Tabla 1. 17 se indican las características generales de las zeolitas.

Tabla 1. 17 Características de las zeolitas

Propiedad	Valor
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500 a 1000 m <sup>2</sup> /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100 g
Capacidad de adsorción	< 0.35 cm <sup>3</sup> /g
Estabilidad térmica	Desde 200 °C hasta más de 1000 °C

Fuente: Extraído de Rodríguez (26)

- **Propiedades físicas:**

La densidad y la gravedad específica están relacionadas con la porosidad y la capacidad de intercambio catiónico cuyos valores varían entre los distintos tipos de zeolitas (24).

- **Propiedades químicas:**

Las zeolitas presentan en su composición química el óxido de aluminio, óxido de calcio, óxido de hierro, óxido de magnesio, óxido de potasio, óxido de silicio y óxido de sodio dentro de su estructura con moléculas de agua y/o cationes en los poros y sus cavidades (24). En la Tabla 1. 18 se muestra la composición química de los distintos tipos de zeolitas donde se observa claramente la variación en la composición de los metales.

Tabla 1. 18 Composición química de distintos tipos de materiales: minerales y zeolitas

Material	Óxido (%)						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Ceniza volante	52.1	32.1	5.5	2.1	0.75	1.9	1.3
Mullita	27.8	71.5	-	-	-	-	-
Cuarzo	>99	-	-	-	-	-	-
Zeolita de ceniza volante	43.6	29.5	3.6	1.9	0.7	20.5	0.91
Zeolita 13X	48.26	31.85	3.2	0.08	0.38	15.7	0.07
Zeolita natural	64.0	16.1	2.8	0.3	0.2	3.5	3.7

Fuente: Extraído de Jha et al. (24)

- **Propiedades térmicas:**

Para el caso de las zeolitas se ha visto que sus propiedades térmicas como es resistencia a altas temperaturas, estabilidad térmica, conductividad térmica y capacidad de calor, se incrementan con (24):

- ✓ A mayor cristalinidad
- ✓ A mayor ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
- ✓ A mayor capacidad de intercambio catiónico

También se ha visto que la conductividad térmica y capacidad de calor de las zeolitas se ve incrementado por un incremento de Al en su composición química (24).

#### **1.5.4. Usos de la zeolita**

Las propiedades y características de la estructura de las zeolitas han hecho que tenga gran versatilidad en diversas aplicaciones industriales como es (23), (25), (26):

- Adsorción y separación de gases
- En procesos de filtración
- Conversión de petróleo
- Craqueo catalítico e hidro craqueo
- Petroquímica
- En la preparación de productos químicos y productos químicos finos
- Se ha sintetizado zeolitas para fines ambientales
- Agentes sinérgicos en sistemas intumescentes
- Industrias de detergentes
- Como adsorbentes de agentes bacterianos
- Extracción de aceites de desechos plásticos
- Reducción de aromáticos en el diésel

## **1.7.Pirólisis**

La pirólisis es un proceso de degradación térmica y para el caso de los polímeros, se degrada a altas temperaturas. Los polímeros de cadenas largas son transformados a cadenas más pequeñas bajo la presencia de un gas inerte y en ausencia de oxígeno (27).

El proceso de pirolisis no ocasiona contaminación del agua por lo que es considerado una tecnología verde ya que a pesar de que genera gases, los cuales poseen un alto valor calorífico que puede ser reutilizado para proporcionar energía en la planta pirolítica (27).

Cuando se habla de pirólisis de plásticos cabe indicar que los distintos tipos de plásticos poseen diferentes composiciones que pueden afectar en la calidad y rendimiento de los productos pirolíticos. La pirólisis usando a los polímeros como materia prima es una técnica que permite tratar a los materiales no biodegradables y estudios han determinado que la pirólisis de dichos materiales pueden ser llevados a cabo, lo que trae una ventaja para la pirólisis (28).

Las propiedades químicas para considerar y medir en los residuos plásticos son: materia volátil, humedad, carbono fijo y contenido de ceniza.

De éstos, la materia volátil y contenido de ceniza son los factores más importantes ya que la materia volátil favorece la producción de líquidos pirolíticos mientras que un alto contenido de ceniza disminuye la producción de los líquidos y en consecuencia se incrementa el rendimiento gaseoso y formación de carbono (27).

### **1.7.1. Tipo de pirólisis**

La pirólisis puede ser de dos tipos:

#### **1.7.1.1. Pirolisis térmica**

Es el proceso endotérmico que se lleva a cabo a alta temperaturas entre 350 a 500 °C, la cual va a depender del polímero a degradar inclusive se ha llegado a usar entre 700 a 900

°C (29), (30). La pirólisis térmica suele producir aceite de largas cadenas con bajos octanos el cual suele ser comparable a los combustibles convencionales (30).

### 1.7.1.2. Pirólisis catalítica

Este proceso consiste en la utilización de un catalizador el cual mejora la conversión y la calidad de los distintos productos pirolíticos, entre las ventajas de usar la pirólisis catalítica se tiene (29), (30):

- Disminución de la temperatura de reacción y del tiempo de la pirólisis.
- Mejora la selectividad y distribución de los productos pirolíticos a obtener.
- Incrementa el rendimiento de los productos gaseosos pirolíticos.

Es en la Tabla 1.19 se muestra las características de la gasolina regular y del combustible obtenido a partir de la pirólisis catalítica de desechos plásticos.

*Tabla 1. 19 Propiedades de la gasolina regular y combustible pirolítico de desechos plásticos*

<b>Propiedades</b>	<b>Gasolina regular</b>	<b>Combustible de Desecho Plástico Color</b>
<b>Color, visual</b>	Naranja	Amarillo pálido
<b>Gravedad Específica a 28°C</b>	0.7423	0.7254
<b>Poder Calorífico Bruto (cal/g)</b>	11 210	11 262
<b>Gravedad API</b>	56.46	60.65
<b>Contenido de Sulfuro (por masa)</b>	0.1	<0.002
<b>Punto de Ignición (Abel) (°C)</b>	23	22
<b>Punto de Fluidez (°C)</b>	< -20	< -20
<b>Punto Nube (°C)</b>	< -20	< -20
<b>Reactividad con Acero Inoxidable</b>	No	No

*Fuente: Extraído de Contreras (29)*

## **1.7.2. Parámetros del proceso de pirólisis**

En el proceso de pirólisis intervienen los siguientes factores:

### **1.7.2.1. Materia prima**

La materia prima o material que ingrese al proceso de pirólisis afecta en la distribución de los productos pirolíticos, así como también influye en el tiempo de residencia requerido. Adicionalmente, la pureza también influye en los tipos y distribución de los productos pirolíticos a obtener (30).

### **1.7.2.2. Tiempo de residencia**

Es aquel tiempo que se requiere para que las partículas permanezcan en el reactor, este parámetro influye en la distribución. Tiempos más largos incrementa la conversión de los productos primarios por lo tanto se obtiene productos más estables térmicamente (27). Sin embargo, a altas temperaturas se ha visto que la temperatura tiene una mayor influencia en la distribución de los productos pirolíticos.

### **1.7.2.3. Temperatura**

Es uno de los parámetros más significativos ya que controla la reacción de craqueo de la cadena de polímeros (27) y el comportamiento de descomposición del material (30). Inclusive ha llegado a ser considerado el factor más importante, obteniéndose que a bajas temperaturas predomina los residuos sólidos carbonosos mientras que a altas temperaturas el principal producto son los gases pirolíticos (29), (30). Debido que a altas temperaturas ocasiona que las ceras se conviertan a aceites y finalmente a gases (30).

### **1.7.2.4. Uso de catalizador**

El uso de un catalizador define si será un proceso catalítico. Los catalizadores pueden ser homogéneos o heterogéneos, de ellos los heterogéneos son los más empleados (30). Esto debido a que este tipo de catalizadores pueden ser separados fácilmente del residuo sólido carbonoso, el cual puede ser recuperado, regenerado y luego reutilizado (30).

Entre los catalizadores usados se ha reportado el uso de las zeolitas, catalizadores en base a silicio-alúmina, zeolita sintética HZSM-5, HUSY, HMOR y FCC (27).

En la Tabla 1. 20 se observa las diferencias obtenidas al usar o no el catalizador, donde claramente se ve que el tipo de plástico y el uso de un catalizador ocasiona diferencias en la distribución y rendimiento de los productos pirolíticos.

*Tabla 1. 20 Efecto del uso o no de catalizador en el proceso de pirólisis*

<b>Tipo de plástico</b>	<b>Pirólisis térmica</b>		<b>Pirólisis catalítica</b>	
	<b>PE</b>	<b>PP</b>	<b>PE</b>	<b>PP</b>
<b>Rendimiento (%)</b>				
<b>Cera</b>	80	-	-	-
<b>Líquido</b>	-	85.5	71	82
<b>Sólido</b>	-	-	2.2	1.2
<b>Gas</b>	20	14.5	26.8	16.8
<b>Tiempo de reacción (min)</b>	120	80	50	45

*Fuente: Extraído de Kassargya et al. (31)*

### **1.7.3. Productos del proceso de pirólisis**

Los productos del proceso pirolítico son:

- **Líquidos pirolíticos:**

Los líquidos pirolíticos son los hidrocarburos que corresponden a cadenas entre el rango de C7- C21 (32), estos se suelen generar en mayor cantidad cuando se trabajan a bajas temperaturas (29). Los catalizadores y principalmente la forma de sus poros influyen en la distribución de los productos pirolíticos es así que cuando el tamaño del poro limita y ocasiona que la velocidad de difusión sea menor, se beneficia la formación de hidrocarburos de menor tamaño, por el otro lado a mayor velocidad de difusión y menor acidez se produce un mayor rendimiento en la producción de líquidos (32).

- **Ceras pirolíticas:**

Son los residuos cerosos que se depositaron dentro del tubo en dirección hacia la salida del reactor, y que corresponden a cadenas por encima de los C21 (32).

Según Poblete observó que la generación de ceras pirolíticas está relacionada a la carga del catalizador, es así que al incrementarse la carga del catalizador se disminuyó el rendimiento de las ceras debido a que a mayor cantidad de catalizador existe mayores

sitios disponibles para el craqueo (32), (29). A temperaturas altas se disminuye la generación de ceras y se incrementa el de los gases (29).

- **Gases pirolíticos:**

Los gases pirolíticos producidos a partir de plásticos generalmente son hidrocarburos con cadenas entre C1 – C7 como son el metano, etano, propano, propeno, buteno, butano y gases de hidrogeno y su composición del gas depende de la composición de la materia prima usada en el proceso de pirólisis (27).

El uso de altas temperaturas y largos tiempos de residencia son los factores que maximizan la producción de gases pirolíticos y al generarse mayor cantidad de gases automáticamente la producción de líquidos pirolíticos disminuye (29) , (27).

- **Residuos sólidos carbonosos pirolíticos**

Los residuos sólidos carbonosos suelen ser una mezcla de anillos aromáticos mono y policíclicos que están conectados por fragmentos de los reactantes, catalizadores, las condiciones de la reacción, tiempo de la reacción. Su estructura puede ser un carbono pseudo-grafítico en su mayoría y el resto son sistemas aromáticos polinucleares arreglados de forma desorganizada (29).

Los residuos carbonosos generalmente se generan a baja velocidad de calentamiento del horno y a bajas temperaturas (27). La formación de residuos carbonosos también depende de la materia prima (polímero) que ingresa al horno, el uso o no de un catalizador además de la temperatura.

Los sólidos corresponden a polímeros que no reaccionaron como son los compuestos de mayor peso molecular como es el coque o carbón, el inconveniente de estos solidos es que en la pirolisis catalítica pueden llegar a obstruir físicamente los poros del catalizador debido a reacciones secundarias (29).

## 1.8. Conclusiones

En la actualidad el uso de los materiales plásticos se viene incrementando y uno de los plásticos más utilizados es el PP, su aplicación se da en todo tipo de industrias, desafortunadamente, este polímero no es inherentemente ignífugo, una propiedad requerida para ciertas áreas (transporte, construcción, entre otros).

Debido a la amplia aplicación de los plásticos, los problemas de contaminación que se generan se han incrementado por su disposición final inadecuada y para combatirlo existen diversas alternativas. Entre las alternativas se encuentra en estudio el reciclaje químico, técnica estudiada ampliamente que permite transformar el desecho plástico en un nuevo compuesto o materia prima (como combustibles o monómeros), este proceso no genera emisiones tóxicas o ambientalmente dañinas en su operación. Esta técnica incluye diversos procesos como la pirólisis. La pirólisis se realiza a altas temperaturas ( $T^{\circ} > 450^{\circ}\text{C}$ ) ya que es necesario poder romper el enlace carbono-carbono. Este proceso se puede realizar con o sin catalizador, estos catalizadores son denominados zeolitas, las que han demostrado ser más eficientes en la degradación de polímeros, sin embargo, estas son costosas y vienen a ser un residuo de la pirólisis. Por lo tanto, el objetivo del proyecto de tesis es: Estudiar de las propiedades termo-mecánicas de mezclas poliméricas con adición de residuo sólido obtenido en el proceso de pirólisis.

El punto de partida en la investigación fue trabajar con los residuos de los desechos plásticos vehiculares (DPV), proporcionados por la empresa del grupo COMET ubicada en Bélgica, para lo cual se propuso el método de pirólisis térmica para tratar estos desechos y transformarlos en residuos sólidos pirolíticos. La composición de los residuos sólidos obtenidos en el proceso de pirólisis permite presumir su acción retardante de llama, considerando que no se identificó investigaciones previas donde los residuos sólidos pirolíticos se utilizaran como aditivos retardantes de llama. Para lo cual se recuperaron los residuos sólidos pirolíticos para posteriormente incorporarlos en una mezcla polimérica de polipropileno con los aditivos retardantes de llama como el amonio polifosfato (APP) y el pentaeritritol (PER). Las propiedades mecánicas y térmicas de mezclas las poliméricas obtenidas fueron caracterizadas para poder conocer su comportamiento.

Como segunda parte de la investigación se trabajó con los desechos sólidos obtenidos de la pirólisis, pero estos fueron tratados térmicamente. Adicionalmente se trabajó con las cenizas volcánicas (CV) y cenizas de cáscara de arroz (CR), con el objetivo de saber si tienen algún efecto ignífugo cuando se agregan a los aditivos ignífugos de polipropileno. La estabilidad térmica y la resistencia al fuego de los compuestos sintetizados se investigaron en función del índice limitante de oxígeno, el análisis termogravimétrico y el cono calorimétrico. Las propiedades mecánicas se determinaron mediante pruebas de tracción.

Para finalizar la investigación se estudió la influencia de las zeolitas naturales obtenidas de las cenizas volcánicas, como agentes sinérgicos en un sistema ignífugo. Se sintetizarán cuatro zeolitas a partir de cenizas volcánicas que se usaron calcinadas y sin calcinación, luego fueron colocadas en una solución alcalina a tres temperaturas de síntesis. Las zeolitas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, el área superficial mediante el análisis de adsorción de nitrógeno (Brunauer-Emmett-Teller) y microscopía electrónica de barrido. Los compuestos de matriz de polipropileno se prepararon con APP y PER. Su estabilidad térmica y resistencia al fuego se evaluaron mediante análisis termogravimétrico, índice limitante de oxígeno, el ensayo vertical de llama y el cono calorimétrico y su estructura morfológica mediante microscopía electrónica de barrido.

# **CAPITULO II - RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## **2. Resultados y Discusión**

### **2.1. Study of the thermal, mechanical and flammability properties of PP composites with pyrolytic solid residue from vehicle waste**

#### **2.1.1. Introducción**

Este artículo fue presentado en el 17th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: “Industry, Innovation, And Infrastructure for Sustainable Cities and Communities”, la cual se realizó del 24 al 26 de Julio del 2019, en Jamaica. El artículo fue indexado en SCOPUS.

En esta primera parte de la investigación se estudiaron las propiedades termo-mecánicas y de inflamabilidad de mezclas poliméricas de PP con residuos sólidos pirolíticos de desechos vehiculares. Para poder desarrollar este estudio, se trabajó en tres etapas:

La primera etapa de la investigación comenzó con la recolección, segregación y caracterización de las muestras, las cuales fueron proporcionadas por la empresa del Grupo Galloo Recycling situada en Bélgica y la empresa del Grupo Baudelet Environnement situada en la región Nord-Pas de Calais, Francia. Para poder conocer la composición de las muestras en estudio se procedió a realizar la caracterización mediante la técnica de densidades relativa aplicando la norma ASTM D-792, Espectroscopia Infrarroja, Análisis Termogravimétrico y Calorimetría diferencial de barrido. Con estos resultados se procedió a clasificar a los desechos vehiculares en dos categorías, los de baja y alta densidad.

La segunda etapa de la investigación fue realizar el proceso de pirolisis térmica a 600°C en ambiente controlado con nitrógeno para evitar que el oxígeno genere la combustión, a las muestras de baja y alta densidad. Al finalizar el proceso de pirolisis se obtuvo el porcentaje de generación de gases, aceites y residuos sólidos para los desechos de baja y alta densidad. De los desechos obtenidos en el proceso de pirolisis, nuestro estudio se centró en los residuos sólidos. Para conocer la composición de los residuos sólidos se utilizó dos técnicas, la de Microanálisis por Sonda Electrónica y la de Fluorescencia de Rayos X. Estos resultados nos dieron a conocer que los componentes principales en los residuos sólidos obtenidos de los desechos vehiculares de baja y alta densidad era el SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO. Así mismo se evaluó las fases estructurales de los residuos sólidos mediante la Difracción de Rayos X.

La tercera etapa de la investigación fue recuperar los residuos sólidos pirolíticos, cuya composición permite presumir su acción retardante de llama, bajo esta premisa estos residuos fueron incorporados en una mezcla polimérica de polipropileno con los aditivos retardantes de llama como el amonio polifosfato (APP) y el pentaeritritol (PER). Se compararon las propiedades mecánicas (máxima resistencia a la tracción, módulo de elasticidad y porcentaje de deformación), propiedades térmicas (ATG) y de inflamabilidad (ILO) de las matrices de polipropileno con los aditivos retardantes y con los residuos sólidos pirolíticos.

El procedimiento experimental realizado en la investigación se presenta a continuación.

## **2.1.2. Procedimiento Experimental**

### **2.1.2.1. Recolección, segregación y caracterización de muestras**

Las muestras provienen de vehículos fuera de uso, las cuales fueron proporcionadas por la empresa del Grupo COMET (Figura 2.1- 1).



*Figura 2.1- 1 Muestras de plásticos provenientes de desechos vehiculares.*

Posteriormente las muestras fueron segregadas según el método de ensayo ASTM D 792–08 (densidad relativa) usando como medio al agua. Seguidamente fueron caracterizadas con la finalidad de identificar su composición, a través de los ensayos de: Espectroscopia Infrarroja (IR) usando un equipo Nicolet Impact FTIR modelo 400D en modo ATR (análisis de sólidos); por Análisis Termogravimétrico (ATG) en un equipo ATG Q5000 de TA Instruments de 50 a 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera inerte de nitrógeno y por Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) en un equipo DSC Q100 de TA Instruments bajo una atmósfera inerte de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 50 °C/min.

### 2.1.2.2. Proceso de pirolisis térmica

Los DPV fueron agrupados en dos grupos, los desechos de alta densidad (HDVW) y los desechos de baja densidad (LDVW). El proceso de pirolisis térmica para ambos grupos se llevó a cabo en un horno tubular a una temperatura de reacción de 600 °C bajo una atmosfera libre de oxígeno con circulación de gas nitrógeno y con un tiempo de residencia de 20 minutos. Finalizado el ensayo se recuperó y pesó el residuo sólido obtenido. En la Figura 2.1- 2 se muestra el sistema pirolítico térmico para DPV.

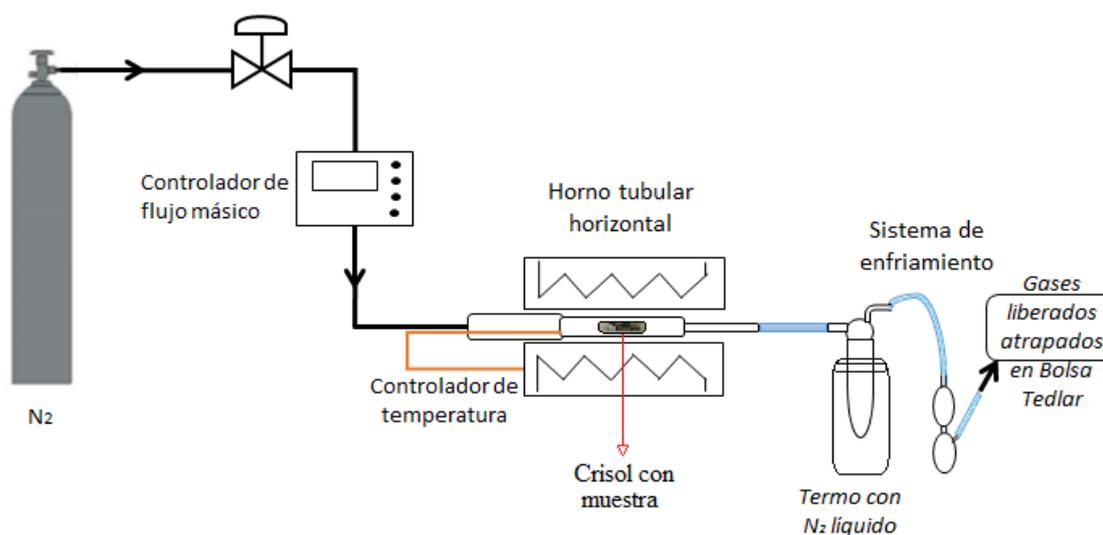


Figura 2.1- 2 Sistema pirolítico térmico para DPV

### 2.1.2.3. Caracterización de residuos sólidos pirolíticos

La composición química elemental y un mapeo microquímico de los residuos sólidos pirolíticos se realizó por microanálisis por sonda electrónica (MSE) en un sistema Cameca SX100 bajo una tensión de aceleración de 15 kV y una corriente de sonda de 40 nA equipado con cristales (PC2, LiF, PET y TAP).

La cuantificación de la composición química de los precursores se determinó utilizando un Fluorescencia de Rayos X (FRX) que se llevó a cabo en un espectrómetro NexQC QuantEZ.

Las fases estructurales de los precursores se obtuvieron por Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Bruker (D8 Avance Davinci) con radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$

nm) operada a 40 kV, 40 mA con un rango de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  y un  $0,6^\circ/\text{min}$  de tasa de escaneo.

#### 2.1.2.4. Preparación de las mezclas poliméricas de PP

La mezcla polimérica estuvo compuesta por polipropileno (PP) el cual fue un producto comercial (PPH 7060 – homopolimero) con un Índice de Flujo de Fusión de 12 g/10 min; los aditivos retardantes (IFR) que se utilizaron fueron el Exolit 422 amonio polifosfato (APP) que fue proporcionado por Clariant y el pentaeritritol (PER) con un tamaño de partícula debajo de  $15\ \mu\text{m}$  adquirido de Perstorp. El Grupo COMET proporcionó las muestras de desechos vehiculares.

Para su preparación se utilizó una Microextrusora modelo DSM Research micro 15 bi-vis a una temperatura de  $185^\circ\text{C}$ . El PP se mezcló primero durante 4 minutos, después el PER durante 1 minuto, luego el APP durante 2 minutos y finalmente los residuos sólidos pirolíticos durante 5 minutos. La velocidad de mezclado se ajustó a 50 rpm. Finalmente, el material extruido se colocó en la prensa de inyección del sistema de transferencia (modelo DSM) a  $90^\circ\text{C}$  para el molde y a  $185^\circ\text{C}$  para el sistema de transferencia con una presión de 6 bar. La composición de cada muestra se indica en la Tabla 2.1- 1

Tabla 2.1- 1 Composición de las mezclas poliméricas de PP

MUESTRAS	PP	APP	PER	LDSR	HDSR
PP	100.00	-	-	-	-
PP – IFR	66.50	20.00	10.00	-	-
PP - IFR - LDSR	66.50	19.00	9.50	5.00	-
PP - IFR - HDSR	66.50	19.00	9.50	-	5.00

#### 2.1.2.5. Caracterización termo-mecánica y de inflamabilidad de las mezclas poliméricas

La caracterización térmica se realizó a través del Análisis Termogravimétrico (ATG) en un equipo ATG Q5000 de TA Instruments de  $50$  a  $800^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  bajo una atmosfera inerte de nitrógeno.

La caracterización mecánica de las probetas se realizó por ensayos de tracción en una maquina Instron (modelo 4302) a través del cual se determinó la resistencia máxima a la tracción, porcentaje de deformación y módulo de elasticidad. Las muestras se elaboraron según la norma ISO 527-2 (Tipo 1BA).

Las propiedades de inflamabilidad se determinaron por el índice límite de oxígeno (ILO) que es el porcentaje de concentración mínima de oxígeno que se requiere para que una muestra se mantenga en combustión. Se realizó en función de la norma ASTM D2863 (33). La medición de ILO se realizó en un instrumento de equipo Fire Testing Technology con probetas de dimensiones 100 x 10 x 3 mm<sup>3</sup>.

### 2.1.3. Resultados y discusión

#### 2.1.3.1. Segregación de plásticos

En la Tabla 2.1- 2 se muestran la cantidad de plásticos separados por su densidad, donde existe mayor cantidad de HDVW.

Tabla 2.1- 2 Clasificación de Materiales Reciclados según su densidad

Clasificación de muestras	Cantidad (g)	Porcentaje (%)
HDVW (densidad >1)	2619.48	82.97
LDVW (densidad <1)	537.71	17.03
Total	3157.19	100.00

Estos materiales fueron caracterizados por los ensayos de IR, ATG y CDB cuyos resultados permitieron diferir su composición polimérica mostrada en la Tabla 2.1- 3

Tabla 2.1- 3 Composición de los Materiales Reciclados

LDVW	Composición (%)	HDVW	Composición (%)
Polipropileno	63.34	Caucho	48.87
Madera	20.82	Caucho con fibras	17.97

Polietileno de baja densidad	9.02	Cables de cobre	11.9
		Poliamida	11.59
Poliuretano	6.58	Acrilonitrilo	7.23
		Butadieno Estireno	
Polietileno de alta densidad	0.24	Otros	2.44
TOTAL	100	TOTAL	100

Según la Tabla 2.1- 3, el componente más abundante presente en los HDVW son el caucho, caucho con fibras de vidrio y los cables de cobre; mientras que para los LDVW abunda el polipropileno y la madera. Es importante indicar que la madera fue retirada de la muestra antes de realizar el proceso de pirólisis.

### 2.1.3.2. Proceso de pirólisis térmica

En la Figura 2.1- 3 se observa las muestras colocadas en el crisol antes de ser llevadas al horno tubular (a), los residuos sólidos (b) y residuos líquidos (c) después del proceso de pirólisis.



Figura 2.1- 3 (a) Muestras de DPV antes del proceso pirolítico, (b) residuos sólidos pirolíticos y (c) residuos líquidos pirolíticos.

Cabe indicar que se observó diferencias en los productos pirolíticos obtenidos al usar materiales de HDVW y LDVW como se observa en la Figura 2.1- 4. Los LDVW permitieron obtener mayor cantidad de gases y líquidos, mientras que con los HDVW se obtuvieron mayor cantidad de materiales sólidos y gases.

La proporción del tipo de residuos pirolíticos a obtener depende de la composición de los DPV, este comportamiento también fue indicado en la Ref. (34) quienes obtuvieron distintas proporciones de residuos pirolíticos a partir de desechos plásticos municipales no reciclados de los países de Inglaterra y EEUU; cuyas concentraciones según los tipos de plásticos presentes varió entre ambos países, y para ambas muestras se retiró al PVC y PET. Las muestras recolectadas de Inglaterra estuvieron conformadas por PP (22.2%), PEBD (25%), PEAD (13.5%) y PS (4%) y se obtuvieron residuos líquidos en un 44%, gases en un 39% y sólidos en un 16%; mientras que la muestra proveniente de EEUU estuvo compuesta por PP (13.9 %), PEBD (19.6%), PEAD (17.8%) y PS (8.7%) dando como resultado del proceso de pirólisis 26.33% de líquidos, 19.17% de gases y 54.5% de sólidos carbonosos.

Asimismo, en la Ref. (35) realizaron la pirolisis térmica a residuos sólidos municipales donde los metales presentes en las muestras se quedaron depositados en los residuos sólidos y no migraron hacia los líquidos, así como ocurrió en el presente trabajo. Además, a 550 °C obtuvieron 39% de residuos líquidos, 7.3% de sólidos y 53.8% de gases. Cabe indicar que según la Ref. (35) el rendimiento de residuos sólidos, líquidos y gases se encuentran también en función de la temperatura de reacción.

Según la Ref. (36) en el proceso de pirólisis de desechos plásticos municipales a 400°C obtuvieron mayor cantidad de líquidos (76.38%), gases (23.22%) y ceras (0.4%), mas no reportan la obtención de residuos sólidos. Por lo que se podría diferir que la distribución de los productos pirolíticos va a depender de la composición de la materia prima y la temperatura de reacción.

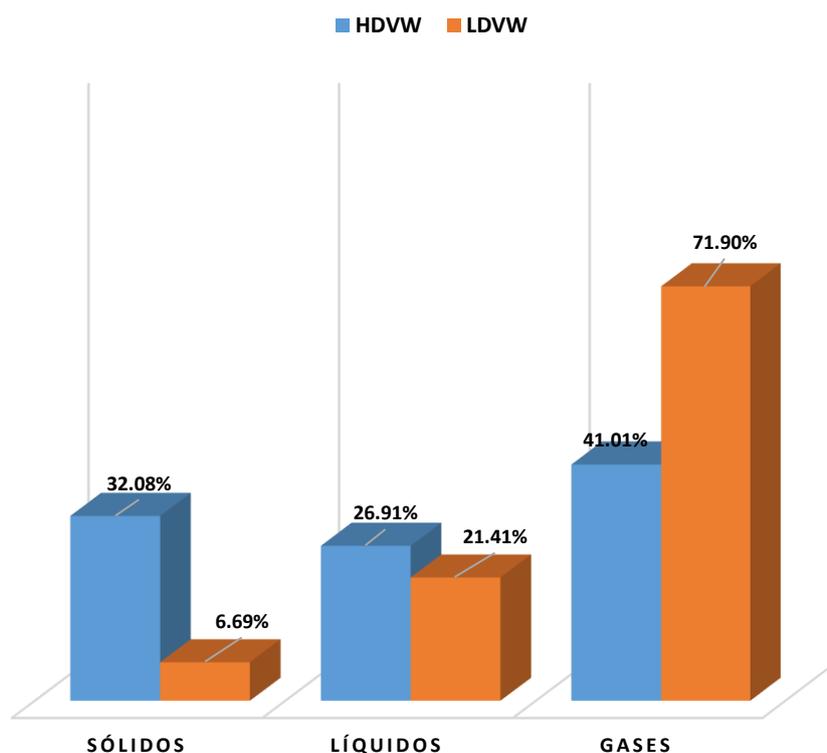


Figura 2.1- 4 Rendimiento de residuos sólidos, líquidos y gases obtenidos con materiales plásticos de alta (HDVW) y de baja densidad (LDVW).

### 2.1.3.3. Caracterización de residuos sólidos pirolíticos

El MSE permitió determinar la composición química de los residuos sólidos pirolíticos que se muestra en la Tabla 2.1- 4. Cabe indicar que para ambos tipos de residuos sólidos se observa la presencia de Si, Al, Zn, Fe, Mg que son considerados minerales retardantes de llama por lo que podrían brindarle una actividad ignífuga y se caracterizan debido a su comportamiento a altas temperaturas . Estos minerales retardantes de llama a altas temperaturas se descomponen endotérmicamente y absorben energía liberando moléculas no inflamables (H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>), los cuales diluyen a los gases combustibles y promueven la formación de una capa protectora cerámica o vítrea . Además, durante el proceso de ignición, la formación de la capa protectora carbonizada va a depender de la presencia de un agente carbonizante, el cual durante la descomposición térmica libera carbonos que van a constituir la capa protectora del polímero . La efectividad de dicho agente carbonizante está relacionado con el número de átomos de carbono y con los sitios reactivos hidroxilos que contiene . Es decir, los

residuos sólidos pirolíticos le proporcionan una fuente de carbono que puede favorecer a la formación de la capa protectora carbonizada.

La única diferencia observada es que los LDSR presentaron cromo, cobre y no contienen fibra de vidrio. Mientras que los HDSR si cuentan con fibra de vidrio.

Cabe indicar que para ambos tipos de residuos sólidos se observa la presencia de Si, Al, Zn, Fe, Mg que son considerados minerales retardantes de llama por lo que podrían brindarle una actividad ignífuga y se caracterizan debido a su comportamiento a altas temperaturas (17), (37). Estos minerales retardantes de llama a altas temperaturas se descomponen endotérmicamente y absorben energía liberando moléculas no inflamables (H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>), los cuales diluyen a los gases combustibles y promueven la formación de una capa protectora cerámica o vítrea (17). Además, durante el proceso de ignición, la formación de la capa protectora carbonizada va a depender de la presencia de un agente carbonizante, el cual durante la descomposición térmica libera carbonos que van a constituir la capa protectora del polímero (17). La efectividad de dicho agente carbonizante está relacionado con el número de átomos de carbono y con los sitios reactivos hidroxilos que contiene (17). Es decir, los residuos sólidos pirolíticos le proporcionan una fuente de carbono que puede favorecer a la formación de la capa protectora carbonizada.

Tabla 2.1- 4 Composición Química de los Residuos Sólidos Pirolíticos

Elementos	Muestras	
	LDSR	HDSR
O	x	x
C	x	x
Al	x	x
Ca	x	x
Cl	x	x
Cr	x	-
Cu	x	-

Fe	x	x
K	x	x
Mg	x	x
P	x	x
S	x	x
Si	x	x
Ti	x	x
Zn	x	x
Fibra de vidrio	-	x

En la Figura 2.1- 5 y Figura 2.1- 6 se muestran las imágenes obtenidas por el ensayo de MSE para las muestras de LDSR y HDSR respectivamente. Con respecto a la imagen de la muestra de LDSR se observa la presencia de C, Fe, Zn, O y P en el punto 1. Cabe resaltar que en los puntos 2, 3, 4 y 5 se observan la presencia de Si, Mg y Al, además de otros elementos químicos. La diferencia con la muestra de HDSR es que en ésta se observa claramente la presencia de fibra de vidrio visualizada en el punto 6; en los puntos 7 y 8 se ha identificado la presencia de Si, Mg, Al, Zn, Fe y C.

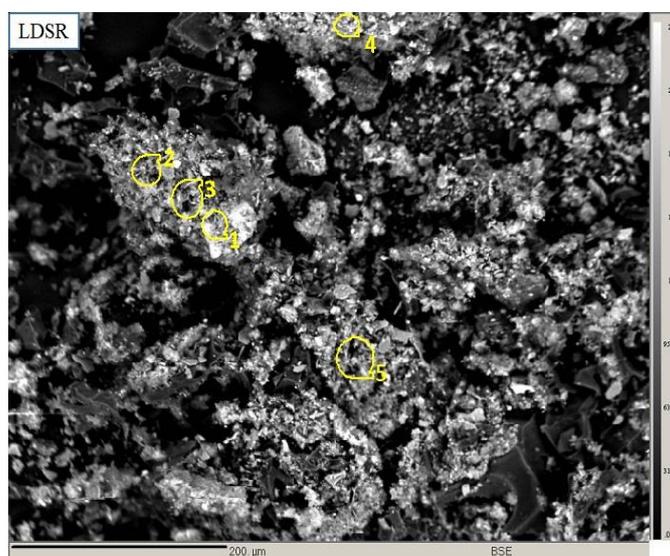


Figura 2.1- 5 Microanálisis por sonda electrónica para LDSR

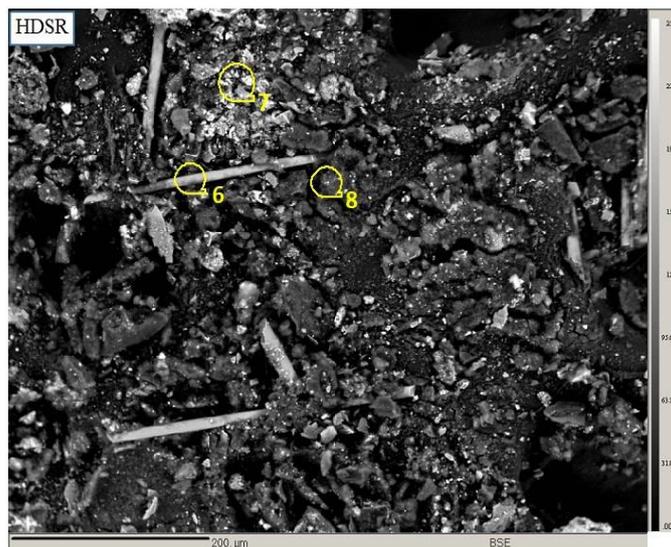


Figura 2.1- 6 Microanálisis por sonda electrónica para HDSR

Según el análisis FRX mostrado en la Tabla 2.1- 5, se corrobora la composición química de los residuos sólidos pirolíticos indicados en la Tabla 1. 6.

En la Tabla 2.1- 5, además se observa la presencia en mayor cantidad de los óxidos de silicio, óxido de aluminio, óxido de fierro y óxido de zinc que son considerados minerales retardantes de llama (17).

Tabla 2.1- 5 Composición Química(óxidos) de los Residuos Sólidos Pirolíticos

ÓXIDOS	LDSR (%)	HDSR (%)
SiO <sub>2</sub>	51.5242	35.5748
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.8883	7.2259
CaO	13.6317	40.4302
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.7307	1.7254
TiO <sub>2</sub>	8.8405	5.8610
ZnO	2.7077	8.1100

K <sub>2</sub> O	0.9471	0.7746
Otros	0.7297	0.2980

En la Figura 2.1- 7 se muestra el difractograma DRX de las muestras de LDSR y HDSR. En la muestra de LDSR se observan los picos  $2\theta$  a  $26.6^\circ$  (38) y  $28.6^\circ$  que corresponden a la presencia de óxido de silicio. La muestra de HDSR presentó picos a  $27.8^\circ$  que corresponde a  $\text{TiO}_2$  (39), a  $48.8^\circ$  que corresponde a óxido de silicio (40) y a  $47.7^\circ$  que indica la presencia de  $\text{ZnO}$  (41). Ambas muestras presentaron picos  $2\theta$  a  $29.5^\circ$  que corresponde a la presencia de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (42). Lo que permite corroborar la presencia de los minerales retardantes de llama.

Asimismo, la presencia de los residuos sólidos ocasionó que la segunda etapa de degradación sea a una temperatura mayor que la formulación PP - IFR y que se genere una menor pérdida de masa (%), es decir la adición de los residuos sólidos afectan a la temperatura de degradación (Figura 2.1- 8). Sin embargo, no se observa diferencia significativa entre las muestras con los residuos sólidos pirolíticos.

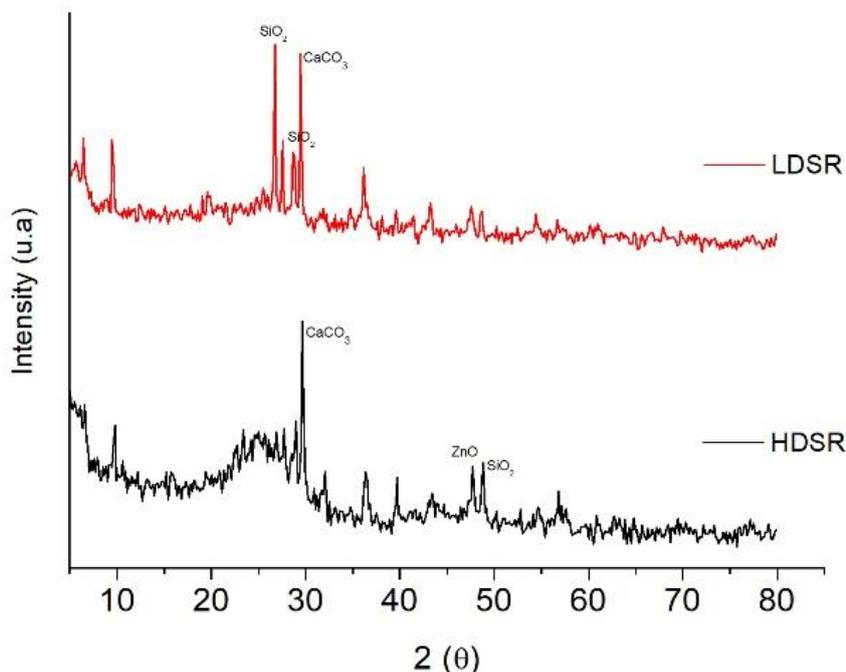


Figura 2.1- 7 Difractograma de Rayos X de los residuos sólidos pirolíticos

#### 2.1.3.4. Propiedades termo-mecánicas y de inflamabilidad

El ATG permitió observar tres zonas de degradación donde la primera zona corresponde a la degradación del PER, la segunda zona al APP y la tercera al PP, como se puede observar claramente en la Figura 2.1- 8. Estas temperaturas características de las zonas de degradación se muestran en la Tabla 2.1- 6.

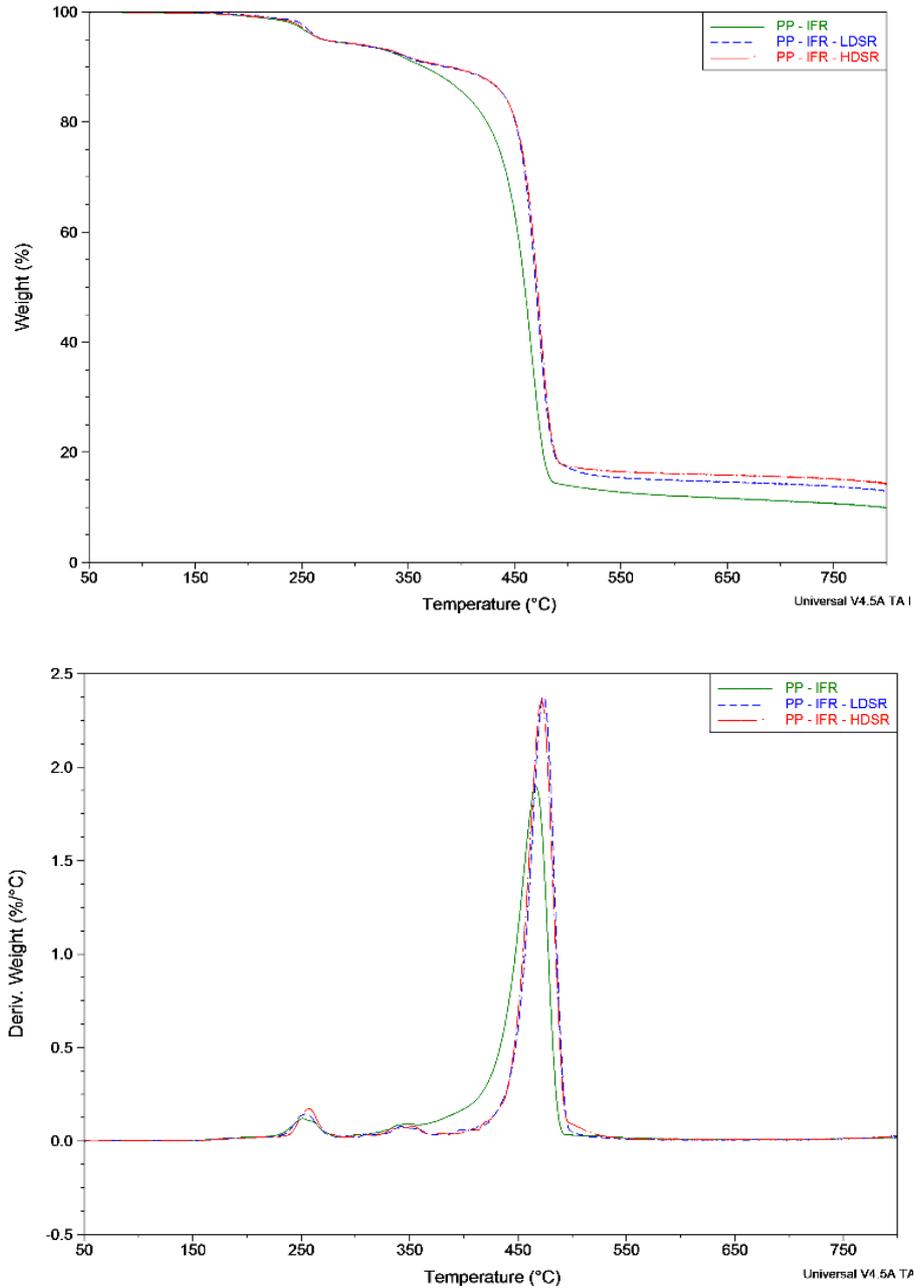


Figura 2.1- 8 Análisis Termogravimétrico del PP con los aditivos y residuos sólidos, pérdida de peso (superior) y derivada del peso (inferior).

En la Tabla 2.1- 6 se observa que la mayor temperatura de degradación se consigue con las muestras que contienen a los residuos sólidos llegando hasta 380°C para la muestra de PP-IFR - LDSR y 390°C para la muestra de PP - IFR- HDSR frente al PP - IFR que llegó hasta 360°C.

Tabla 2.1- 6 Características del termograma del ATG de las probetas

MUESTRAS	1° etapa		2° etapa		3° etapa	
	Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)
PP – IFR	220	4.84	285	4.75	360	80.23
PP - IFR - LDSR	220	5.44	290	4.35	390	77.09
PP - IFR - HDSR	220	5.28	320	4.18	380	76.23

Las propiedades mecánicas de las probetas de polipropileno mostradas en la Tabla 2.1- 7 indican que la incorporación de los residuos sólidos pirolíticos conduce a un aumento de la resistencia máxima a la tracción en comparación al polímero virgen. A su vez la muestra PP - IFR - HDSR tiene una resistencia máxima ligeramente superior a la muestra del PP - IFR lo que puede deberse a que el material en su composición tiene fibra de vidrio; sin embargo, la muestra PP - IFR - LDSR presentó una resistencia menor.

El módulo de elasticidad se incrementa ligeramente en las tres formulaciones con los aditivos; pero en las muestras con los residuos sólidos pirolíticos este incremento es más importante, es decir hay un incremento significativo de la rigidez. Asimismo, la deformación disminuye abruptamente al igual que con la muestra PP-IFR. Este comportamiento registrado del PP con IFR y con los residuos sólidos pirolíticos podrían deberse a que la presencia de los minerales retardantes en los residuos sólidos pirolíticos influye en la reacción de los polímeros debido a que modifican su conductividad térmica, así como sus propiedades termofísicas y varían la viscosidad del material resultante (17).

Tabla 2.1- 7 Propiedades mecánicas de las probetas

Muestra	Resistencia máxima (MPa)	Porcentaje de deformación (%)	Módulo de elasticidad (MPa)
---------	--------------------------	-------------------------------	-----------------------------

PP	41.29	14.55	1715.72
PP – IFR	28.95	4.21	5454.90
PP - IFR – LDSR	23.05	2.02	7097.67
PP - IFR – HDSR	29.75	2.14	7131.13

Los resultados mostrados en Figura 2.1- 9 permitieron diferir que las propiedades de inflamabilidad, al incorporárseles los aditivos, causa que se incremente la resistencia al fuego. Sin embargo, los componentes con los residuos sólidos pirolíticos no disminuyen ni incrementan la acción retardante de llama. Cabe destacar que dicho comportamiento se debe a que según la composición de los residuos sólidos pirolíticos presentan SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en altas proporciones, ambos son minerales retardantes de llama. Asimismo, se observa que la muestra de PP - IFR- LDSR, la cual posee un 51.52% de SiO<sub>2</sub> y 12.88% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tuvo un valor de ILO similar a la de PP - IFR; mientras que la muestra PP - IFR- HDSR quien tuvo menor cantidad de SiO<sub>2</sub> (35.57%) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.22%) disminuyó el valor de ILO, lo que explicaría claramente la influencia de la composición de los residuos sólidos pirolíticos en la actividad retardante de llama de la matriz polimérica PP - IFR.

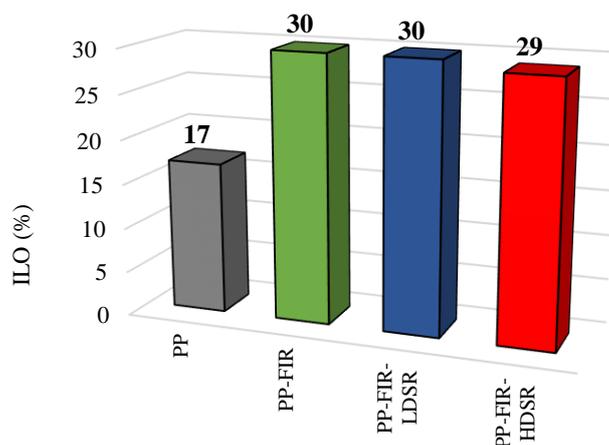


Figura 2.1- 9 Valores de ILO (%) de las probetas del PP con aditivos retardantes y residuos sólidos.

Cabe indicar que en la Ref. (43), muestras de PP:APP II:PER 6 (con 30% APP y 8.3% PER) tuvieron un valor de ILO de 39%, cuyo resultado es mayor en comparación a la muestra de PP - FIR debido a que la concentración de APP que utilizaron fue mayor. Además para la muestra PP:APP II:PER 4 (20% de APP y 8.3% de PER) cuya

concentración de APP es igual a la nuestra se consiguió un valor de 30.5%, siendo mayor la concentración de polipropileno aplicada en la mezcla (71.7%) comparado a la usado en la presente investigación (67.5%) (43). Lo reportado en la Ref. (37) donde usaron APP:PER (3:1) para el PP obteniendo un valor de ILO de 32%, este es ligeramente más alto que el nuestro (30%), pero su relación es 3:1 mientras que la aplicada en el presente trabajo es 2:1. Este comportamiento ratifica lo indicado por Ref. (37), es decir, que el valor de ILO se ve incrementado a mayor concentración de APP.

Sin embargo, al adicionársele a la matriz los LDSR y HDSR se disminuye la concentración de APP lo que da como resultado un valor de ILO igual a las muestras sin residuos sólidos pirolíticos, lo que corrobora que la composición química de los residuos sólidos interactúa con los aditivos retardantes (APP y PER) para mantener sus propiedades de llama. Esta interacción ocurre por la presencia de carbono y de los minerales retardantes. Entre los minerales retardantes se tiene a la  $Al_2O_3$ , la cual refuerza la capa protectora formada por el APP y el PER sin reaccionar químicamente con el APP, y al  $SiO_2$  cuyos mecanismos de reducción de la inflamabilidad se producen por procesos físicos y no por reacciones químicas (17).

En la Ref. (44) determinaron que los nanotubos de carbono de multicapa tienen acción sinérgica con aluminosilicatos en la actividad retardante de llama de polímeros, ya que la capa de carbono formada actúa como un aislante y material no inflamable que reduce la emisión de los productos volátiles en el área de la ignición. Sin embargo, en la Ref. (45), nanotubos de carbono han sido modificados por la adición de grupos hidroxilo para que se adhieran a las capas de carbono, lo que ha facilitado la dispersión de los carbonos generados para la formación de la capa protectora, obteniendo una mayor actividad retardante de llama que los nanotubos de carbono sin modificar. Por lo que, se explicaría la actividad retardante de llama de las muestras de PP con los residuos sólidos y aditivos retardantes de llama debido a la presencia de carbono.

#### **2.1.4. Conclusión**

Los componentes poliméricos más representativos de materiales plásticos reciclados de vehículos al final de su vida útil son en su mayoría plásticos de alta densidad, estos desechos plásticos conducen a la obtención de una mayor cantidad de residuos sólidos en el proceso de pirolisis térmica.

La resistencia máxima a la tracción de la muestra de PP con los residuos sólidos pirolíticos e IFR presentó una resistencia superior a la del PP-IFR, este comportamiento puede deberse a la presencia de fibra de vidrio. Mientras que el porcentaje de deformación disminuyó en un 50% con respecto a la muestra de PP-IFR, lo que trajo como consecuencia que el módulo de elasticidad en las muestras que contienen residuos sólidos pirolíticos se incrementen en un 30% con respecto a la muestra PP-IFR generando un aumento en la rigidez del material.

El análisis de MSE de los residuos sólidos pirolíticos permitió destacar la presencia de Si, Mg, Al, Zn, Fe y C, donde se destaca que el C es un elemento importante en los retardantes de llama ya que actuaría como fuente de carbono necesaria para la formación de la capa carbonosa protectora. Asimismo, el ensayo de FRX demostró la presencia que óxidos de silicio, óxido de aluminio, óxido de hierro y óxido de zinc que son considerados minerales retardantes de llama, de ellos los dos primeros son importantes debido a la afinidad que presentan con el APP y PER.

Por lo que, se ha demostrado que los residuos sólidos pirolíticos pueden usarse como carga del sistema retardante de llama del polipropileno, ya que disminuirían las concentraciones de PP, APP y PER y no se alteraría las propiedades retardantes de llama del PP - IFR.

A partir de los resultados obtenidos se planteó investigar el efecto ignífugo que puede presentar los residuos sólidos obtenidos en el proceso de pirolisis con un previo tratamiento térmico, cuando son agregados con aditivos ignífugos de polipropileno. También se procedió a estudiar el comportamiento que puede presentar otros materiales como la ceniza volcánica y la ceniza de cascara de arroz, debido a que se conoce que los componentes principales en su composición son el  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuyos componentes son muy afines a los aditivos ignífugos utilizados en el polipropileno.

## **2.2. Influence of volcanic ash, rice husk ash and solid residue of catalytic pyrolysis on the flame retardant properties of polypropylene composites.**

### **2.2.1. Introduction**

Este segundo artículo fue aceptado el 16 de julio del 2019 y publicado en el JOURNAL OF FIRE SCIENCES. El objetivo en esta investigación fue determinar si los materiales de ceniza volcánica (CV), ceniza de cáscara de arroz (CR) y residuos sólidos tratados térmicamente (RS-T), provenientes de la pirólisis de plásticos, tienen algún efecto ignífugo cuando se agregan a aditivos ignífugos de polipropileno (como polifosfato de amonio y pentaeritritol).

La primera etapa de la investigación comenzó con la caracterización de los precursores. El análisis empleado fue la Fluorescencia de Rayos X, con la cual se pudo determinar la composición de cada una de las muestras en estudio. Este análisis fue complementado con la Difracción de Rayos X, con la cual se determinó los componentes cristalinos en su composición. Finalmente, para poder determinar sus propiedades texturales se realizó el análisis de adsorción de nitrógeno (Brunauer - Emmett - Teller), con esta técnica se pudo conocer el tamaño de poro, volumen de poro, área de los microporos y la superficie específica de los sólidos.

La segunda etapa se centró en el desarrollo de mezclas poliméricas, se trabajó con una relación APP: PER de 2: 1, y en todas las muestras se mantuvo la siguiente concentración: 70% de PPH 7060, 20% de APP, 10% de PER y 1%, 3%, 5% 7% y 9% de residuos (CV, RS-T y CR).

En la tercera etapa se procedió a evaluar las propiedades térmicas (ATG) de las mezclas poliméricas, con esta prueba se pudo determinar los cambios térmicos que presentaba cada muestra. La estructura morfológica de los materiales compuestos fue analizada mediante la Microscopia Electrónica de Barrido. El índice límite de oxígeno (ILO) nos ayudó a identificar si la incorporación de los diferentes residuos generaba algún tipo de interacción con los aditivos ignífugos del polipropileno. Con los resultados del ILO se procedió a confeccionar las probetas para la prueba de cono calorimétrico, con dicha prueba se pudo analizar la reacción al fuego que presentaron las diferentes muestras, se pudo cuantificar la cantidad de calor que liberaron las muestras expuestas a un nivel controlado de radiación. Finalmente se analizó las propiedades mecánicas de los

materiales compuestos, de esta manera se pudo conocer el efecto que generaba la incorporación de los diferentes residuos en sus propiedades.

## **2.2.2. Experimental**

### **2.2.2.1. Materials and process**

The PP used was a commercial product (PPH 7060 – homopolymer) with Melt Mass-Flow Rate (MFR) ( $230^{\circ}\text{C}/2.16\text{ kg}$ ) = 12 g/10 min. Exolit 422 ammonium polyphosphate (APP) was supplied by Clariant; pentaerythritol (PER) with a particle size below  $15\mu\text{m}$  was supplied by Perstorp. Group COMET supplied the solid residue (RS) obtained in the pyrolysis process and this residue was thermally treated at  $800^{\circ}\text{C}$  giving as a result the solid waste heat treated sample (RS-T).

The volcanic ash that comes from the Ubinas volcano located in Peru was provided by the Geological, Mining and Metallurgical Institute (INGEMMET), and the rice husk ash was obtained by calcining at  $750^{\circ}\text{C}$ . The chemical composition of the precursors was determined using XRF that was carried out in an EDX-720 Shimadzu spectrometer to determine the chemical composition.

The structural phases of the precursors were obtained by XRD using a Bruker (D8 Avance Davinci) diffractometer with  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542\text{ nm}$ ) radiation operated at 40 kV, 40 mA with a  $2\theta$  range from  $5^{\circ}$  to  $90^{\circ}$  and a  $0,6^{\circ}/\text{min}$  scan rate.

Textural analysis for the precursors were performed by Brunauer–Emmett–Teller method (BET) that is based on the adsorption and desorption isotherms of nitrogen at 77 K in an ASAP 2020 Micromeritics apparatus. The specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) was determined by BET analysis.

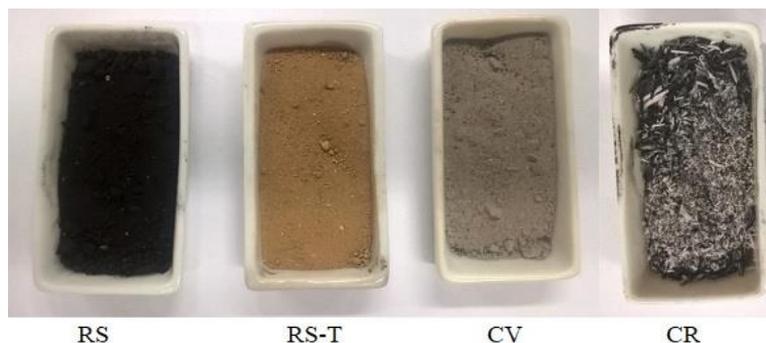


Figure 2.2- 1 Image of the samples in their original state

Table 2.2- 1 Sample code for flame retardant material.

	Type of sample	Code
1	Solid waste	RS
2	Solid waste heat treated	RS-T
3	Rice husk ash	CR
4	Volcanic Ash	CV

Table 2.2- 1 shows the codification of flame retardant material. Polypropylene matrix composites were prepared by blending of PP pellets, flame retardant materials (APP and PER), solid residue of pyrolysis (RS and RS-T), volcanic ash (CV) and rice husk ash (CR).

The plates for the LOI and mechanical tensile test were prepared using a micro extruder (DSM Research micro-twin-screw model) at the following conditions: the working temperature was 185 °C, polypropylene was first mixed for 4 minutes, after the PER for 1 minute, then the APP for 2 minutes and finally the other materials for 5 minutes. The mixing speed was set at 50 rpm. Finally, the extruded material is placed in the transfer system injection press (DSM model). A temperature of 90 °C is set for the mold and 185 °C for the transfer system. A pressure of 6 bar is applied.

For the calorimetric cone test was used a brabender mixer (Thermo Scientific HAAKE Polysoft OS), with the same parameters used in the micro extruder. Then the sample passed by compression moulding at 185°C. The following parameters were used to make

the pressure was 10 kN for 4 min, after 20 kN for 2 min then 40 kN for 3 min. All formulations are detailed in Table 2.2- 1, it should be noticed that the APP:PER ratio of 2:1 has been worked out, and in all samples the following concentration was maintained: 70% of PPH 7060, 20% of APP, 10% of PER and 1%, 3%, 5% and 7% of residues (CV, RS-T and CR).

*Table 2.2- 2 Composition of samples and the flame retardancy composites*

Sample	PPH 7060 (wt%)	APP (wt%)	PER (wt%)	RS-T (wt%)	CV (wt%)	CR (wt%)
PP_FR	70.0	20.0	10.0	-	-	-
PP_FR_RS-T 1%	69.3	19.8	9.9	1.0	-	-
PP_FR_RS-T 3%	67.9	19.4	9.7	3.0	-	-
PP_FR_RS-T 5%	66.5	19.0	9.5	5.0	-	-
PP_FR_RS-T 7%	65.1	18.6	9.3	7.0	-	-
PP_FR_RS-T 9%	63.7	18.2	9.1	9.0	-	-
PP_FR_CV 1%	69.3	19.8	9.9	-	1.0	-
PP_FR_CV 3%	67.9	19.4	9.7	-	3.0	-
PP_FR_CV 5%	66.5	19.0	9.5	-	5.0	-
PP_FR_CV 7%	65.1	18.6	9.3	-	7.0	-
PP_FR_CV 9%	63.7	18.2	9.1	-	9.0	-
PP_FR_CR 1%	69.3	19.8	9.9	-	-	1.0
PP_FR_CR 3%	67.9	19.4	9.7	-	-	3.0
PP_FR_CR 5%	66.5	19.0	9.5	-	-	5.0
PP_FR_CR 7%	65.1	18.6	9.3	-	-	7.0
PP_FR_CR 9%	63.7	18.2	9.1	-	-	9.0

PP: Polypropylene; FR: Flame Retardant (APP+PER).

Several tests were carried out to characterize the flammability and mechanical properties for the different composition of specimen:

#### **2.2.2.2. Limiting oxygen index (LOI)**

The LOI is the minimum percentage concentration of oxygen that maintains flame combustion of the material during 3 minutes or consumes a length of 5 cm of the sample. This measurement is defined in the context of standard ASTM D2863 (46). The LOI measurement was performed on a Fire Testing Technology equipment instrument on sheets (100 x 10 x 3 mm<sup>3</sup>).

#### **2.2.2.3. Thermogravimetric analysis (TGA)**

The thermal degradation of the composites was carried out using a SETARAM Thermal Gravimetric Analyzer from room temperature to 800 °C at a heating rate of 10 °C/min. Nitrogen was used as a carrier gas with a constant flow rate during analysis.

#### **2.2.2.4. Cone calorimetric test (CCT)**

The flammability properties of the composites were determined through the calorimetric test that was performed using a CCT (Fire Testing Technology) according to ISO5660. Each specimen, with the dimensions of 100 x 100 x 3 mm<sup>3</sup>, was wrapped in aluminum foil and exposed horizontally to an external heat flux of 35 kW/m<sup>2</sup> with separation the 35 mm. All samples were run in duplicate and the average value was reported.

#### **2.2.2.5. Mechanical properties**

Mechanical tests were carried out with a universal Instron machine model 4302 according to ISO 527-2. Average values for elastic modulus (E), tensile strength (TS) and elongation at break (EB) were calculated.

#### **2.2.2.6. Scanning electron microscope (SEM)**

The morphology of the composites was analyzed in an EVO MA10 (CARL ZEISS) scanning electron microscope operated at 9 kV. The composites analyzed were PP\_FR, PP\_FR\_RST 5%, PP\_FR\_CV 5% and PP\_FR\_CR 5%.

### **2.2.3. Results and discussion**

#### **2.2.3.1. Material Characterization**

Composition of the several composites, used in this research, were determined by XRF. There are mainly composed by SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as is depicted in Table 2.2- 3. RS sample was provided by COMET and its molar ratio of SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 4.09. After the thermal

treatment of the RS, the composition of this material has changed, increasing the SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and MgO content with a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio of 4.39, value that shows a slight change. The SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio of CV is 3.33 and of the CR is 53.33.

The predominance of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is characteristic of zeolite and due to these compounds, it is presumed that zeolite has a positive effect when is added in flame retardant additives. Thus, many researches (47), (48), (23) have demonstrated that zeolites type A added in polypropylene composites (PP/FR) had an efficient synergic action in flame retardant additive as well as a suppressor smoke (47). It was reported that zeolites type 4A and 13X, used as synergistic agents in combination with APP, their activity as flame retardant in wood-plastic composites improved (48). Another researches likewise reported the synergistic effect between flame retardant and different zeolites like type 3A that has showed better flame retardancy compared to APP, while X zeolite presented a higher affinity for CO<sub>2</sub> molecules and a greater adsorption capacity than type A and finally 13X zeolite had an excellent activity as a suppressor of smoke (23).

The rice husk ash due to its composition, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, has been used as a source for the synthesis of zeolite Y (with a 97.56% SiO<sub>2</sub> and 0.31% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (38), whose composition being compared to CR sample (85.51% SiO<sub>2</sub>) presents slightly higher values. However, despite the differences between those two samples the value of SiO<sub>2</sub> from CR is higher compared to RS, RS-T and CV samples. Moreover, Si/Al molar ratio for CV is 1.72, 2.12 for RS, 2.28 for RS-T and 27.71 for CR compared to HY zeolite synthesized from rice husk ash presented a ratio of 2.39 while zeolite Y a value of 2.66. Taking into account that thermal stability of zeolites upon heating with a Si/Al ratio of 3.80 or higher are very stable; those with the Si/Al ratio of 1.28 or less are quite unstable and as notified by Jezreel & De Leon (38), the stability of those with the intermediate Si/Al ratio are not predictable from the ratio. Therefore, CR sample would have a good thermal stability while CV, RS and RS-T are not predictable. Zhao et al. (49) used rice husk as additive in HDPE and has shown a synergistic role increasing retardant effect at a concentration of 50% or 70%, while at 20% there were no effects.

On the other side, volcanic ash from Chaiten volcano was used to synthesize zeolite, which had a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio of 9.1 and according to XRF the volcanic ash was mainly composed by 75.36% SiO<sub>2</sub> and 14.11% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50). These values vary slightly

with our CV sample (51.33% SiO<sub>2</sub> and 26.19% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). However, no research has been reported that volcanic ash, rice husk ash, RS-T and zeolites synthesized from them used as flame retardants.

*Table 2.2- 3 Composition by XRF*

	RS	RS-T	CR	CV
Oxides	%	%	%	%
SiO <sub>2</sub>	18.32	28.73	85.51	51.33
K <sub>2</sub> O	0.41	0.40	3.75	1.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.61	11.11	2.72	26.19
CaO	13.76	22.84	1.72	4.92
SO <sub>3</sub>	1.04	2.12	0.60	7.29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.96	16.49	0.17	3.80
MnO	0.11	0.15	0.16	0.05
TiO <sub>2</sub>	1.12	1.42	0.02	0.80
ZnO	2.18	2.22	0.01	/
CuO	0.41	0.84	0.01	/
MgO	7.41	12.87	1.60	/
PbO	0.12	0.14	/	/
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.18	/	/
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	/	/	2.21	0.16
Others	0.22	0.27	/	0.09
P.F.*	34.20	0.22	1.52	3.53

\*P.F.: Loss to fire

XRD spectrum of the samples are presented in Figure 2.2- 2, where it can be observed that CR presented a broad amorphous form and a high peak at 2θ value of 21.9° that is characteristic of silica in crystalline form (38) and another peak at 26.7° which is characteristic of 13X zeolite (51). CV sample presented characteristic peaks at 2θ value of 20.9° and 26.8° that correspond to silica in crystalline form (38). RS sample showed peaks at 2θ values of 23.3° that belong to 13X (51) and 26.6° that belongs to silica and

after being thermally treated (RS-T) presented peaks at  $2\theta$  values of  $26.6^\circ$  which is characteristic of silica in crystalline form (38), at  $21.8^\circ$  and  $30^\circ$  that correspond to Zeolite A (52) and at  $31^\circ$  corresponding to 13X zeolite (51). It should be mentioned that the zeolites in mention are used as flame retardants.

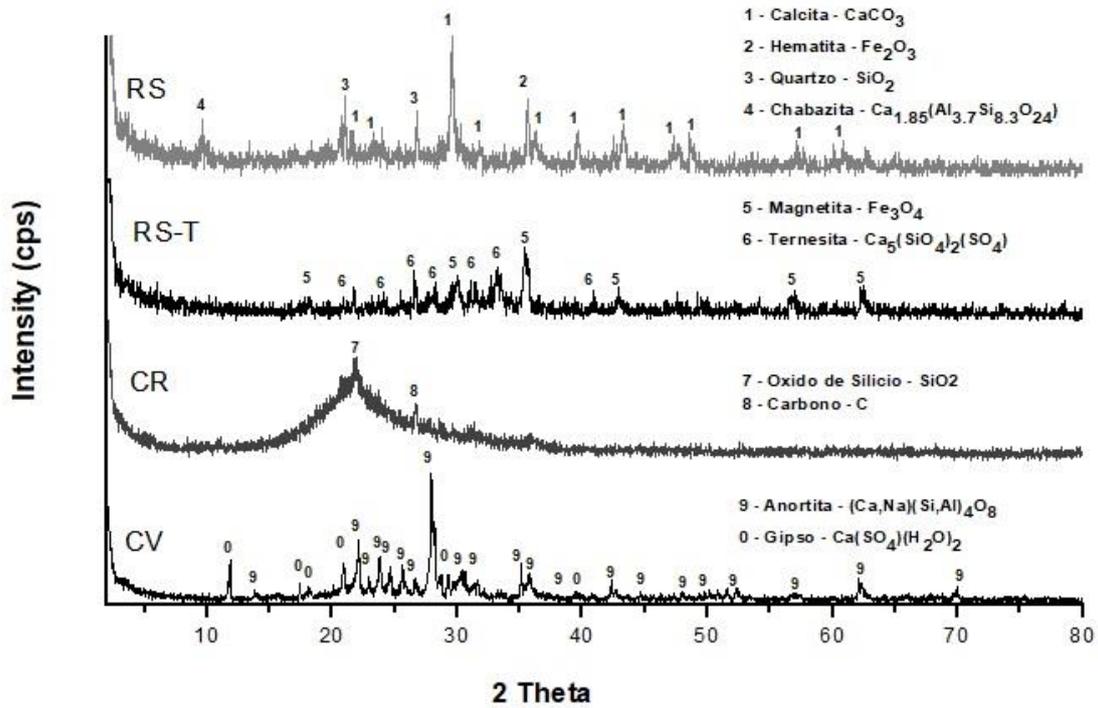


Figure 2.2- 2 XRD pattern of RS, RS-T, CR and CV samples

The textural properties of the materials investigated are presented in Table 2.2- 4. It has been observed that  $S_{\text{BET}}$  of RS, RS-T, CV and CR samples are lower than zeolites that have been used in the pyrolysis of plastics such as ZMS-5 zeolite with  $S_{\text{BET}}$  of  $412 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $346.1 \text{ m}^2/\text{g}$  of micropore area and  $0.397 \text{ cm}^3/\text{g}$  of pore volume (53). Zeolite type P and Y synthesized from rice husk ash had a  $S_{\text{BET}}$  of  $528.5 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $716.6 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively (54). This behavior, namely a low value of the textural properties from our samples, was also observed in a protonated modified natural zeolite with copper that had a  $S_{\text{BET}}$  of  $131.8 \text{ m}^2/\text{g}$ , this low value was due to the fact that the growth of crystals in synthetic zeolites (ZMS-5, P and Y) is controlled, so its surface areas are greater (32). While the materials studied in this research have not been chemically treated.

In addition, if the surface area is compared with zeolites used as flame retardants like zeolite type X whose surface area is 622 m<sup>2</sup>/g (55), zeolite type A with a surface area of 355 m<sup>2</sup>/g (56) and zeolite type 13X with a value of 440 m<sup>2</sup>/g (57), these values are also higher than S<sub>BET</sub> of RS, RS-T, CV and CR samples.

*Table 2.2- 4 Textural properties*

Samples	Pore size (Å)	Pore volume (mm <sup>3</sup> / g)	Micropore area (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
RS	444.3	33.1	-	3.36
RS-T	230.6	10.8	1.4	3.45
CR	659.6	35.7	3.5	4.86
CV	430.8	82.0	1.2	2.06

### **2.2.3.2. Flammability tests**

Figure 2.2- 3 shows the LOI values of pure polypropylene and polypropylene matrices composed by the flame-retardant additives (FR) and the RS-T, CV and CR materials at 1%, 3%, 5%, 7% and 9% of concentrations for each one of them.

The LOI value for PP was 17% and using the flame-retardant additives (APP: PER) increased to 29% while with PP\_FR\_CR 9% has reached a maximum of 42%, and 41% for PP\_FR\_RS-T 5%, PP\_FR\_RS-T 7% and PP\_FR\_CV 9%. So it can be pointed out that APP and PER increase the flame retardancy of polypropylene; in addition it has been confirmed the synergistic effect of RS-T, CV and CR materials that probably possess because the presence of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which are considered flame retardant minerals (17).

In RS-T sample is observed that at 5% and 7% of concentration, the maximum value of LOI is 41% and at 9% begins to decrease to 39%, so it follows that at 5% of RS-T is suitable to improve flame retardancy into the PP. For the other materials it can be used up to 9%, since the LOI value increases as a greater concentration of the material.

Previous studies where the synergistic effect of zeolites with PP/FR has been investigated the LOI value increased from 19% (pure PP) to 38% at 5% of natural zeolite concentration (Clinoptilolite) which has been dried at 120 °C prior to use (37). Contrasting these values with the ones obtained from our samples are very close (RS-T with 41%, CR with 40% and CV with 37%), even though the materials used did not have a pre-treatment prior to the preparation of the polymeric composites. Besides in another research the LOI value of PP:APP II:PER 6 (with 30% APP and 8.3% PER) was 39% and a concentration of 20% APP and 8.3% PER (PP:APP II: PER 4) had a LOI value of 35%, both values are high but it must be increased the concentration of APP. In addition, 20% APP and 8.3% PER composite (PP: APP II: PER 4) (43) compared with our samples whose formulation had a concentration of 20% APP and 10% PER (molar ratio 2:1) increased up to 42% (CR) and 41% (CV and RS-T), which would corroborate the synergistic action of the materials.

These LOI values obtained are high given they have a low surface area  $S_{BET}$  compared with other zeolites used as flame retardants. For this reason, it could be indicated that the surface area, for these materials, is not limiting their flame-retardant activity. This could be explained by the composition of these materials,  $Al_2O_3$  which reinforces the protective layer formed by the APP and PER without reacting with the APP, and silica whose flammability reduction mechanisms occur by physical processes (carried out in the condensate phase of vapor) and not by chemical reactions (17).

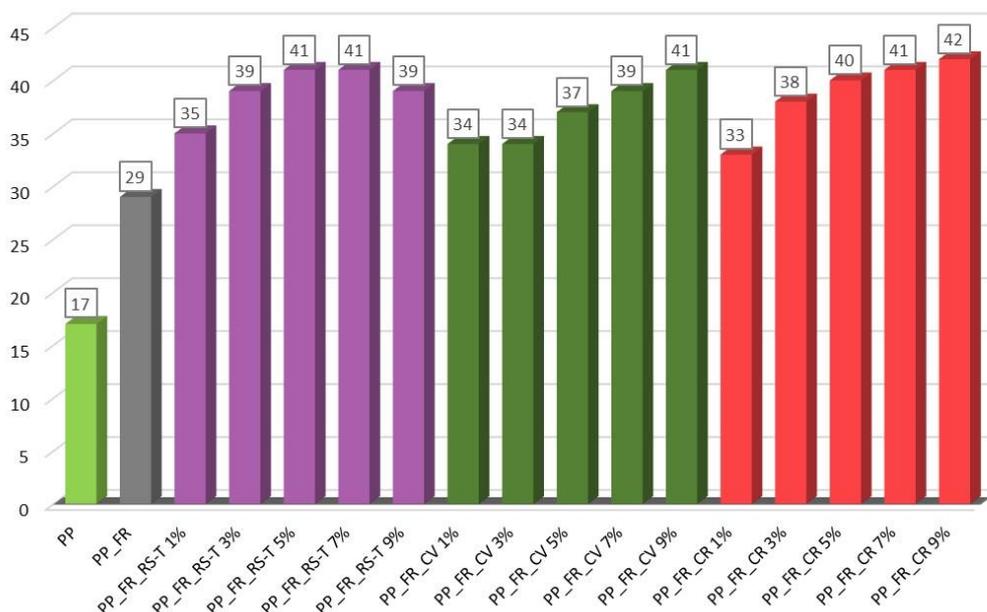


Figure 2.2- 3 Limiting oxygen index of composites of PP

### 2.2.3.3. Thermal analysis

Thermal analysis of all samples in concentrations of 1, 3, 5, 7 and 9% whose curves of TGA and DTG are depicted in Figure 2.2- 4. For all materials the greatest mass loss has occurred at 1% of concentration and the least at 9%, as a consequence at 9% of a concentration there would be a better flame-retardant effect. Table 2.2- 5 shows the most representative values of percentage mass loss, the initial temperature ( $T_{onset}$ ) to which the degradation starts and temperature ( $T_{max}$ ) to which the maximum mass loss occurs.

In Figure 2.2- 4 and Table 2.2- 5 are observed that PP starts its degradation at 373.71 °C and this value decreased at 197.39 °C when the additives (APP: PER) are added. This occurs since APP:PER begin their degradation before PP in order to form the char layer and this behavior is necessary in order to avoid the degradation of PP. In addition, it is observed that adding CV, CR and RS-T the  $T_{onset}$  also starts before PP\_IFR and PP. Data shown in Table 2.2- 5 are very close to each other. These materials interact with the flame-retardant additives as synergistic agents and could promote the initial degradation of PP.  $T_{max}$  is the temperature at which the greatest mass loss occurs. For the PP sample  $T_{max}$  was 458.85 °C and adding the flame-retardant additive (FR) increased to 468.65 °C (PP-FR sample). Nevertheless,  $T_{max}$  of the rest of samples decreased and its residual mass increased. The decrease in  $T_{max}$  was also observed in polymeric composites formed by

EP-APP-MMT (montmorillonite), where both the  $T_{\text{onset}}$  and  $T_{\text{max}}$  decrease with the addition of APP and MMT. However, the residual mass is increasing compared to pure EP, indicating the occurrence of synergism between APP and MMT (58). This is probably to the presence of the additives that causes a lower thermal stability by the formation of free radicals, peroxides or the change of the PP crystallinity during the interaction polymer-additive. Additionally, this may also be due to the esterification that occurs between the acid source (APP) and the carbonizing agent (PER) taking its degradation to be much faster at low temperatures. However, when the residues are added (CR, RS-T and CV), the formation of carbonaceous layers are more thermally stable at higher temperatures creating a greater residual mass (59).

Table 2.2- 5 shows that the highest residual mass values are at 9% of concentration, being the CV sample that generates the highest residual mass (23.31%) followed by CR (22.84%) and the RS-T with 22.45%, which would indicate that these materials contribute to improve the thermal stability of the PP. However, for PP\_FR\_CR1% sample, it is observed that the concentration of CR must be more than 1% in order to occur a synergistic effect between APP-PER and CR since at 1% the value of the residue (10.1%) is similar to that of PP\_FR (10.0%); but not for the CV and RS-T samples. It should be noticed that the CR sample has the highest concentration in  $\text{SiO}_2$  (85.51%) and the least in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2.72%), so it could be inferred that a low concentration of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  affects the synergistic interaction between residues and APP-PER. The influence of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentrations as retardant additives have been studied by Wei et al. (60) where it was determined that the mixture of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  causes the greatest increase in thermal stability of the APP-PER-PP, and when  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is added, the thermal stability decreases, and finally if only silica is added, the least thermal stability is achieved between the three. On the other hand, using the  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  the thermal stability is greater than the APP-PER-PP retardant system.

*Table 2.2- 5 Onset and maximum temperature (°C) of samples and residue at 800 °C (%)*

Samples	Tonset (°C)	Average Tonset	Tmax (°C)	Average Tmax	Residue at 800 °C (%)
PP	374		459		0.0
PP_FR	197		469		10.0
PP_FR_CV 1%	169		376		16.9
PP_FR_CV 3%	172		426		17.0
PP_FR_CV 5%	165	167	430	409	19.6
PP_FR_CV 7%	164		421		19.6
PP_FR_CV 9%	166		390		23.3
PP_FR_CR 1%	167		387		10.1
PP_FR_CR 3%	171		366		15.8
PP_FR_CR 5%	171	171	400	390	15.6
PP_FR_CR 7%	174		403		18.6
PP_FR_CR 9%	171		391		22.8
PP_FR_RS-T 1%	173		442		14.5
PP_FR_RS-T 3%	165		416		18.0
PP_FR_RS-T 5%	165	167	414	424	19.8
PP_FR_RS-T 7%	170		419		21.6
PP_FR_RS-T 9%	164		429		22.5

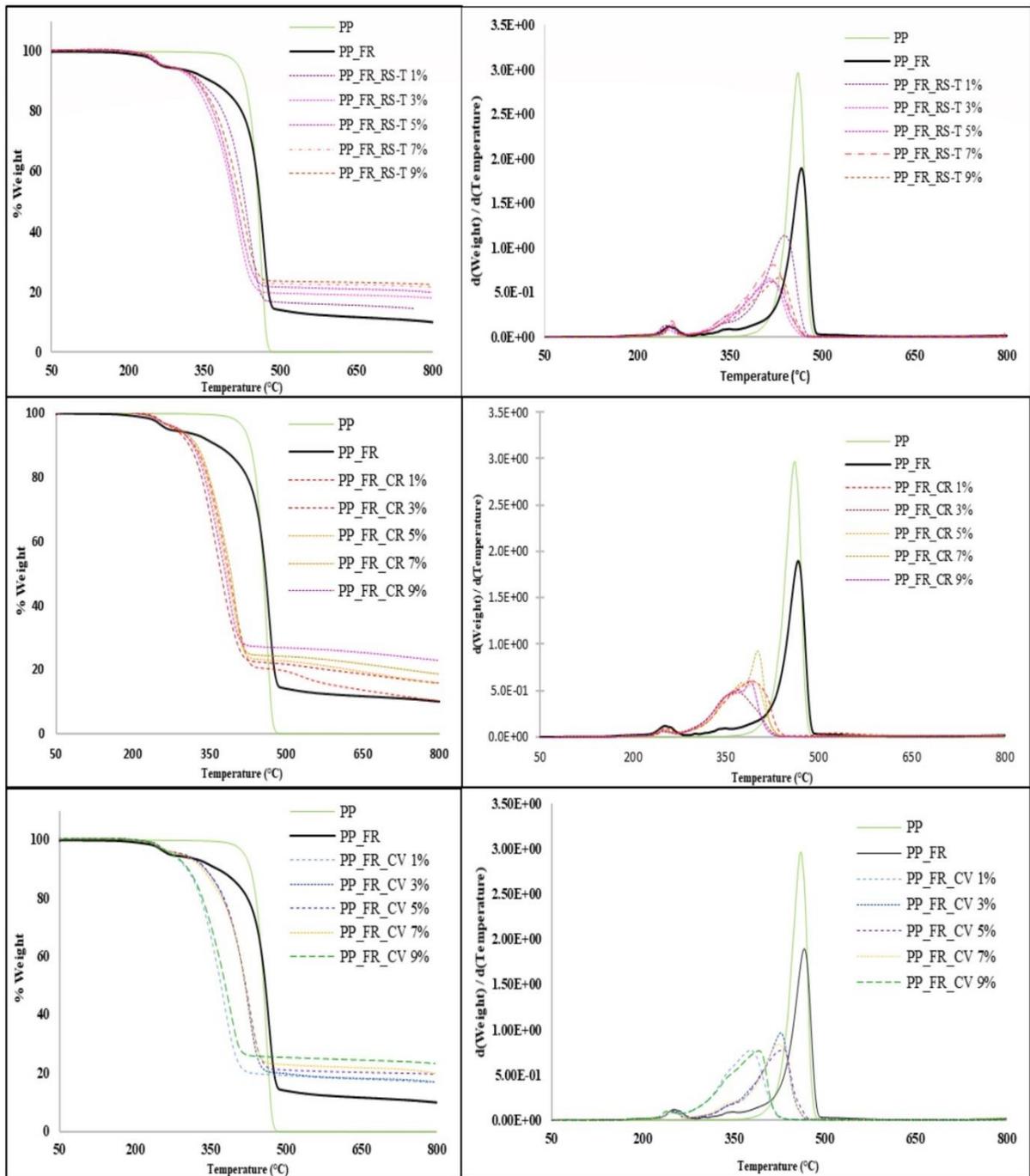


Figure 2.2- 4 TGA and DTG thermograms of APP/PER + PP composites with different solid residue loading: (a) RS-T, (b) CR and (c) CV

#### 2.2.3.4. Mass loss calorimetry

The values of  $T_{\text{onset}}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) and  $T_{\text{max}}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) are really close. If we made an average for each case, the concentration at 5% is the most closest. The mass loss calorimeter data of samples at intermediate concentration (5%) were analyzed with a flow of 35 KW/m<sup>2</sup> and

is depicted in Table 2.2- 5. The highest percentage residual mass (residue, %) is for the CV sample (36.29 %) follows by RS-T (35.39 %) and CR (34.67 %) samples in accordance with TGA's results depicted in Figure 2.2- 4. Also, their time of flaming ( $t_{\text{Flaming}}$ ) increased with regard to PP-FR from 1408.5 s up to 3854 s for CV 5%. This behavior was the same as showed in the TGA analysis which means that the chemical composition of the residues (CV, CR and RS-T), especially the  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio, has an influenced on the intumescent process (60), (61) having the CV sample 51,33 %  $\text{SiO}_2$  and 26,19%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , RS-T sample 28,73%  $\text{SiO}_2$  and 11,11%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and CR sample 85,51%  $\text{SiO}_2$  and 2,72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Concerning total heat release rate (THR) values, we notice a decrease of the value in regard to the value of reference PP\_FR which has a THR value of 49.96 MJ/m<sup>2</sup> and the PP\_FR\_CV 5% sample had the lowest value (29.48 MJ/m<sup>2</sup>) followed by PP\_FR\_CR 5% (31.36 MJ/m<sup>2</sup>) and PP\_FR\_RS-T 5%. (40.21 MJ/m<sup>2</sup>). Because of these results the synergistic effect is confirmed for the materials above in combination with APP-PER additives because they improve the flame retardancy of PP. However, the ignition time ( $t_{\text{Ign}}$ ) of the RS\_T 5% sample is lower than PP\_FR which indicates that combining the additives (FR) with RS-T can make the sample reaches the ignition temperature in a shorter time (48 s). For the other samples,  $t_{\text{Ign}}$  are upper to PP\_FR, which demonstrates the resistance against ignitibility, this is because the CV and CR residues react with APP increasing the evolution of  $\text{NH}_3$  which dilutes combustible gases at the combustion zone. Therefore,  $t_{\text{Ign}}$  increases not showing the same behavior of the RS-T sample [31]. It should also be noticed that the PP\_FR\_CV 5% sample has the highest  $t_{\text{Ign}}$  besides its  $T_{\text{onset}}$  which is 165 °C, this is probably because the concentrations of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  affect the flame retardant action, as explained above, in 2003 Wei, determined that probably the maximum range is between 1.5 and 2 wt. % ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and it should match properly with the degradation of the APP-PER-PP system. Considering that CV sample has a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  relation of 1:2, this is probably the best relation between  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  to cause a better retardancy effect. Also, according to the date obtained in the cone essay, the PP\_FR\_CV 5% has the best retardant flame behavior and its value of  $T_{\text{max}}$  (430°C) obtained in the TGA analysis was the highest and its mass residue, as well, so the presence of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  improve the formation of carbonaceous layers being more thermally stable at higher temperatures which generates a greater residual mass (23).

Table 2.2- 6. Mass loss calorimeter data of samples at 5% of concentration

Sample	t <sub>Ign</sub> [s]	t <sub>Flaming</sub> [s]	pHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	S.D.	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	S.D.	Residue %	S.D.
PP	59.0	596.3	347.13	± 26.2	80.97	± 4.64	3.05	± 2.31
PP_FR	52.5	1408.5	70.43	± 10.1	49.96	± 2.22	24.29	± 0.95
PP_FR_RS-T 5%	48.0	2156.0	65.71	± 11.3	40.21	± 1.45	35.39	± 1.48
PP_FR_CV 5%	101.0	3854.0	19.73	± 7.9	29.48	± 1.36	36.29	± 1.52
PP_FR_CR 5%	62.0	2345.0	48.16	± 9.2	31.36	± 1.42	34.67	± 0.81

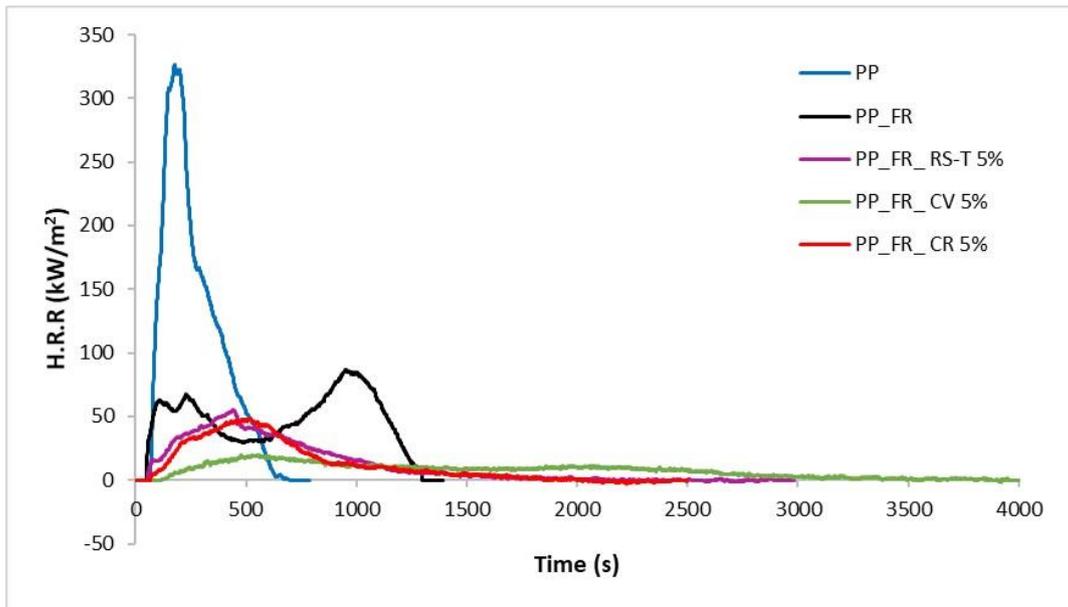


Figure 2.2- 5 HRR curves for PP\_FR and RS-T, CV and CR composites at 5% of concentration

The flame retardant activity of these materials is clearly seen in Figure 2.2- 5, where the PP\_FR had an intermediate thermal behavior with residue, and the other samples (RS-T, CV and CR) show the typical curve of samples with mineral load ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ ), they present a thick thermal behavior of materials with residue (62). CV 5% sample is the one that takes longer to reach the ignition temperature reducing the exothermicity of PP being the peak heat release rate (pHRR) the lowest 19.73 KW/m<sup>2</sup> followed by the CR sample with a pHRR of 48.16 KW/m<sup>2</sup>. It is important to mention that PP has a value of pHRR of 347.13 KW/m<sup>2</sup> and the following values of the other samples decrease when the residues and flame retardant additives are incorporated into the composite as showed in Table 2.2- 6. The decrease in pHRR has been observed by (60) who has also obtained similar values like 317.9 KW/m<sup>2</sup> which was the pHRR value of the PP/APP-PER for this study. The

PP/APP-PER/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample had the lowest value of pHRR (82,9 KW/m<sup>2</sup>), followed by the PP/APP-PER/SiO<sub>2</sub> sample (156,5 kW/m<sup>2</sup>) and the PP/APP-PER/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (184,5 KW/m<sup>2</sup>). Therefore, the addition of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the APP-PER-PP system causes that the pHRR decreases.

It is important to mention that the initial temperature increases until an efficient char layer is formed and as this layer swells the released heat diminishes, acting as a barrier for the volatile organic compounds generated. Thus, the time of flame out ( $t_{Fout}$ ) of the CV sample point out that this sample forms the char layer faster than the others, because its liberated energy (29.48 MJ/m<sup>2</sup> of THR) is less than the others and it is also the one that longer keeps the char layer reaching up to 3955 s.

The CR 5% and RS-T 5% samples release greater energy which indicates that the formation of char layer is larger, in addition the  $t_{Fout}$  is less compared with the CV 5% sample, reaching up to 2407 s and 2204 s respectively. However, these values are higher than PP\_FR (1461 s). These results allow us to indicate that CV sample is the one that a better flame retardant effect has followed by CR, while the RS-T does not have a good flame retardant effect compared with the other samples.

#### **2.2.3.5. Flame Retardant Mechanism**

According the results showed above the mechanism of synergism of the samples could be explained in the Figure 2.2- 6. When the polymeric composite conformed by APP-PER-PP and CV, RS-T or CR (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>) is ignited, APP will be first decompose into polyphosphoric acid; ammonia, water and crosslinked polyphosphoric acids (PPA) will be formed simultaneously, these can evaporate at higher temperatures (58). PER, that acts as a carbonizing agent by the action of the acid source, will be dehydrated to become a char. The residues that contain SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> might have two effects on the thermal degradation. First, both can act as catalysts of the esterification reaction between APP and PER at lower temperatures leading to the foaming of the char occurring at the right place and at the right time. Second, the NH<sub>3</sub> will dilute combustible gases at the combustion zone so the time of ignition will increased. At higher temperatures, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> will enhance the cross-linking and charring so they will promote the intumescent process,

stabilizing the char formed by the degradation of intumescent layers and improving the quality of the char (61).

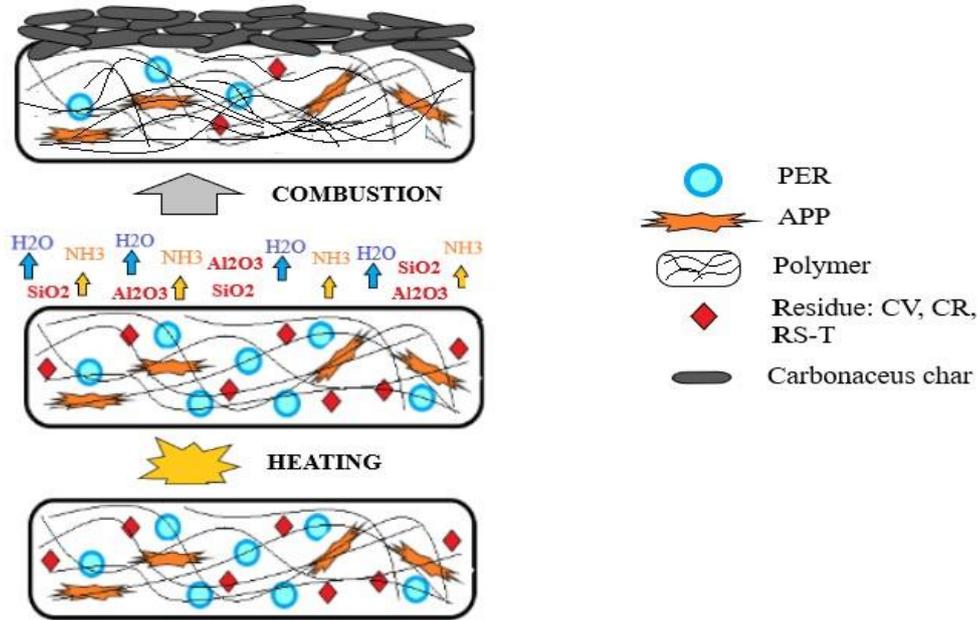


Figure 2.2- 6 Flame retardant mechanism of the residues (CV, RS-T and CR) APP-PER-PP

### 2.2.3.6. Mechanical properties

The results of the mechanical tests carried out as ultimate tensile strength, the percentage of deformation of material and the Young's modulus are presented in Table 2.2- 7.

From these results, it is possible to verify that the resistance of PP decreases in 11.19 % when are added the flame retardant additives (APP and PER). But, when CR, CV and RS-T materials are added the ultimate tensile strength slightly increases reaching a maximum of 33.37 MPa for PP\_FR\_RS-T 5%, 33.33 MPa for PP\_FR\_CV 7% and 32.85 MPa for PP\_FR\_CR 3%.

The percentage of deformation (%) of PP diminished when the additives (APP and PER) are added and much more with the addition of the materials of CV, CR and RS-T.

The Young's modulus of the samples have been increased from 1.72 GPa for PP until up to 5.15 GPa for PP\_FR and much more when are added the other materials as CR, CV and RS-T, so the rigidity of PP is increased with additives. Of these materials used the PP\_FR\_RS-T samples are the ones that increases the stiffness, being the maximum at 9%

of concentration with 37.46 GPa, followed by the sample of the PP\_FR\_CV 9% with 25.13 GPa and the PP\_FR\_CR 9% with 19.47 GPa.

*Table 2.2- 7 Mechanical properties of samples*

Sample	Ultimate tensile strength (MPa)		Percentage of deformation (%)		Young modulus (GPa)	
PP	41.3	± 1.6	14.6	± 1.80	1.7	± 0.1
PP_FR	30.1	± 1.2	5.3	± 0.52	5.2	± 0.3
PP_FR_RS-T 1%	27.6	± 2.5	0.9	± 0.12	19.5	± 1.1
PP_FR_RS-T 3%	32.3	± 0.9	0.7	± 0.10	20.6	± 1.2
PP_FR_RS-T 5%	33.4	± 2.0	0.5	± 0.06	34.6	± 1.8
PP_FR_RS-T 7%	31.4	± 1.2	0.4	± 0.05	32.4	± 1.7
PP_FR_RS-T 9%	30.6	± 0.6	0.3	± 0.03	37.5	± 1.3
PP_FR_CV 1%	32.0	± 0.8	1.4	± 0.12	13.6	± 0.7
PP_FR_CV 3%	31.3	± 1.5	1.1	± 0.14	14.3	± 0.6
PP_FR_CV 5%	32.6	± 2.3	0.8	± 0.11	24.5	± 0.8
PP_FR_CV 7%	33.3	± 0.2	0.5	± 0.07	22.4	± 0.9
PP_FR_CV 9%	31.7	± 1.5	0.7	± 0.10	25.1	± 1.0
PP_FR_CR 1%	31.1	± 1.0	1.7	± 0.16	12.0	± 0.5
PP_FR_CR 3%	32.9	± 1.1	1.4	± 0.17	13.3	± 0.6
PP_FR_CR 5%	31.8	± 1.0	1.0	± 0.11	16.7	± 0.7
PP_FR_CR 7%	31.1	± 0.9	0.7	± 0.09	15.2	± 1.0
PP_FR_CR 9%	31.0	± 1.0	0.8	± 0.11	19.5	± 1.2

### **2.2.3.7. Morphology of the matrix polymeric**

SEM micrographs of the APP-PER-PP system and with the CV, CR and RS-T residues are depicted in Figure 2.2- 7 in order to analyze its morphology. As we can see in all samples at 20 µm, there is no presence of bubbles, but there is a good dispersion of the residues (CV, CR and RS-T) in the PP\_FR matrix with a few presences of agglomerated particles. The micrographs at 2 µm show the presence of semi connecting micro-voids which are the result of the mixing and extrusion process, and its presence has an influence in the mechanical properties as showed above (63), (64).

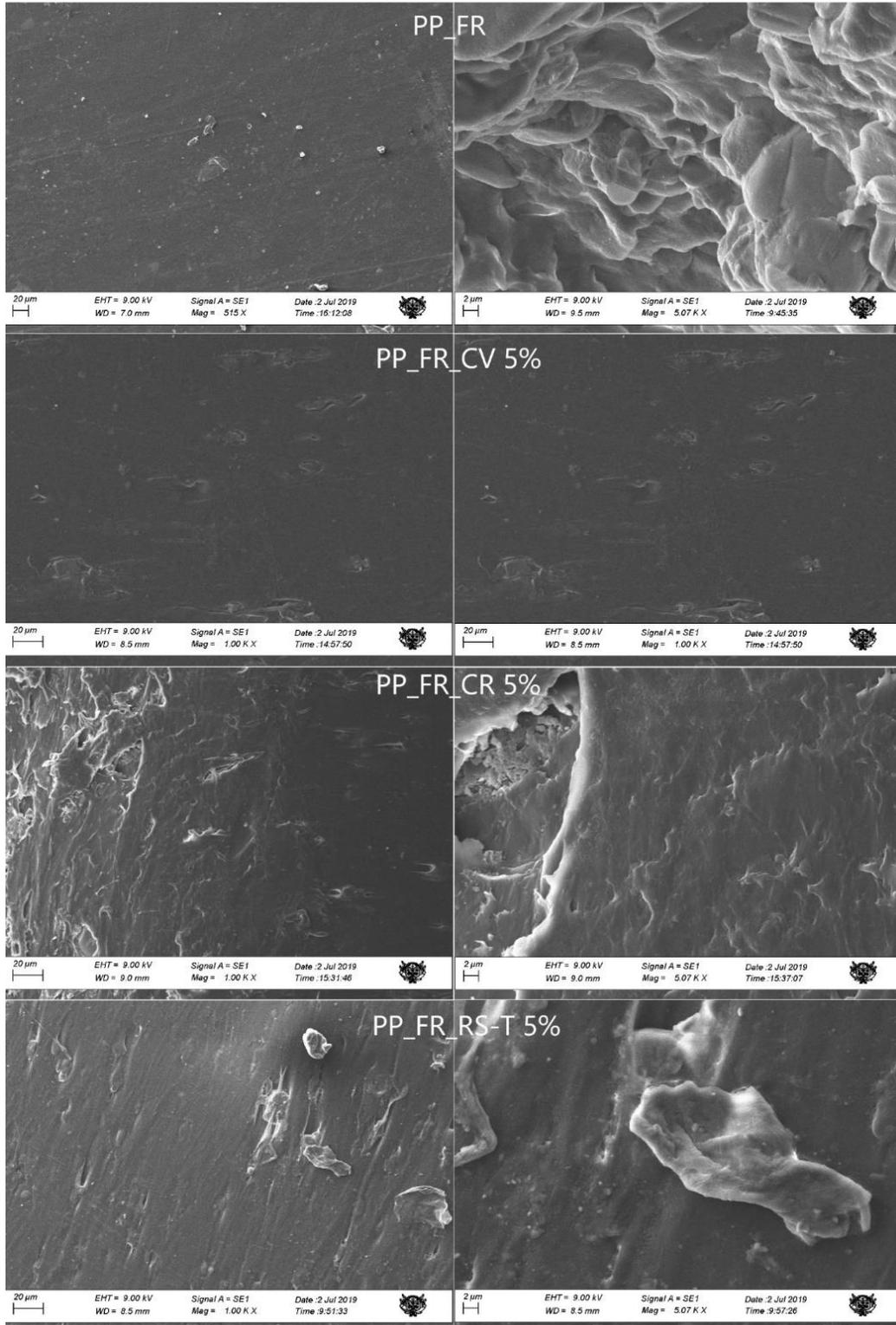


Figure 2.2- 7 Micrographs of the composites: PP\_FR with and without residues (CV, RS-T and CR)

#### 2.2.4. Conclusion

Los materiales de ceniza volcánica (CV), ceniza de cascarilla de arroz (CR), Residuos Sólidos (RS) y Residuos sólidos tratados térmicamente (RS-T) están compuestos principalmente por  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (según el análisis XRF) con un  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  relación molar de 4.09 para RS, 4.39 para RS-T, 3.33 para CV y 53.33 para CR. Además, el análisis XRD ha encontrado la presencia de picos característicos de sílice en forma cristalina y de zeolitas utilizadas como retardadores de llama para los cuatro materiales. Investigamos si los materiales CV, CR y RS-T tienen algún efecto sobre la acción retardante de llama del compuesto polimérico (polipropileno, APP y PER), por lo que se ha demostrado que tienen un efecto sinérgico junto con los aditivos retardadores de llama (APP y PER) para mejorar el retardo de llama del polipropileno. Esto probablemente debido a su contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y a pesar de su baja área superficial en comparación con otras zeolitas utilizadas como retardante de llama que mostraron una mayor área superficial, lo que indica que para estos materiales el área superficial no es limitante en el efecto sinérgico.

Mediante análisis termogravimétrico, pruebas de cono calorimétrico y determinación de LOI, se ha estudiado la estabilidad térmica y retardación de llama del PP y se ha demostrado que PP\_FR\_CV 9% muestra es el mejor agente sinérgico en actividad retardante de llama con una masa residual de 23,31% a 800 °C seguido de PP\_FR\_CR 9%, mientras que el RS-T no consigue un buen efecto retardante de llama en comparación con las otras muestras. Cabe señalar que los materiales de CV, CR y RS-T no han sido sometidos a un tratamiento previo que concentre los minerales  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Además, se ha encontrado que la adición tanto de los aditivos (APP y PER) como de los materiales de CR, CV y RS-T afectan las propiedades mecánicas del PP, aumentando la rigidez, disminuyendo su resistencia a la deformación y aumentando ligeramente su resistencia a la tracción.

Según los resultados obtenidos en la investigación la ceniza volcánica tuvo una buena interacción con los aditivos ignífugos, a la CV no se le realizado ningún tratamiento previo, fue trabajada en estado natural. Según diferentes reportes se pudo identificar que existen zeolitas que tienen un buen comportamiento con los aditivos ignífugos. Por lo que se plantea en una siguiente etapa de la investigación obtener zeolitas naturales a partir de la ceniza volcánica, de esta manera podremos estudiar la interacción que pueden tener esta zeolita natural obtenida de la CV con los retardantes ignífugos del PP.

## **2.3. Influence of the process of synthesis of zeolites from volcanic ash in its synergistic action as a flame-retardant for polypropylene composites**

### **2.3.1. Introduction**

Este tercer artículo fue aceptado el 22 de diciembre del 2021 y publicado en el JOURNAL OF BUILDINGS, el objetivo de la investigación fue conocer la influencia de zeolitas naturales obtenidas a partir de cenizas volcánicas del volcán Ubinas ubicada en el sur de Perú, como agentes sinérgicos en un sistema retardante de llama (APP: PER: PP).

Como primera parte de la investigación se sintetizaron cuatro zeolitas a partir de cenizas volcánicas que fueron calcinadas y sin calcinadas, estas fueron sometidas a una solución alcalina a tres temperaturas de síntesis. Las zeolitas obtenidas se caracterizaron mediante difracción de rayos X, la superficie específica mediante análisis de adsorción de nitrógeno (Brunauer-Emmett-Teller) y microscopía electrónica de barrido.

En segunda parte de la investigación consistió en la preparación de los materiales compuestos de matriz de polipropileno con polifosfato de amonio, pentaeritritol y zeolitas al 1, 5 y 9%. Para conocer el comportamiento de estos compuestos, se evaluó su estabilidad térmica y resistencia al fuego mediante el análisis ATG, LOI, prueba de combustión vertical (UL-94) y la prueba de cono calorimétrico. La estructura morfológica de los compuestos se evaluó mediante la microscopía electrónica de barrido.

Mediante los análisis realizados se pudo conocer el comportamiento de las zeolitas sintetizadas, como afecta la temperatura de síntesis en las características de las zeolitas y en su acción sinérgica.

### **2.3.2. Experimental**

#### **2.3.2.1. Materials and process**

The zeolites (Z1, Z2, Z3 and Z4) were synthesized from volcanic ash that were collected from Ubinas volcano, located in Moquegua, Peru. The conditions of synthesis were at 1.5 M NaOH solution, at different temperatures (120 °C, 150 °C and 180 °C) during 12 h of reaction time as indicated in Table 2.3- 1.

The volcanic ash collected was dried and ground in a mono planetary mill at 450 rpm for 25 min until a powder with a particle size of 75 µm was obtained. Subsequently, 10 g of the volcanic ash was weighed which was placed into a teflon liner with 60 ml of NaOH

(1.5 M) and taken to a batch reactor. The batch reactor was put into the oven at a temperature of 120, 150 or 180 °C for 12 h.

After the reaction time ended, the sample was left to rest for 2 days in order to optimize the crystals growth and their stabilization and then the sample was washed with 500 ml of distilled water in a beaker and left to rest for a day for its sedimentation. Then the vacuum filtration of the sample was proceeded to eliminate the greatest amount of water and finally to be dried in the stove at 100 °C for 3 hours. The dried sample was placed in a labeled bottle.

*Table 2.3- 1 Conditions of zeolite synthesis*

Sample code	Temperature (°C)	NaOH Molarity (M)	Time (h)
<b>Z1</b>	120	1.5	12
<b>Z2</b>	150	1.5	12
<b>Z3</b>	180	1.5	12
<b>Z4*</b>	120	1.5	12

\* The zeolite Z4, the volcanic ash before being taken to the teflon liner was calcined in the stove at 500 °C for 4 h and the following procedure was the same.

### **2.3.2.2. Characterization of the zeolites**

The four natural zeolites (Z1, Z2, Z3 and Z4) were characterized, their structural phases of the zeolites were obtained by XRD using a Bruker (D8 Avance Davinci) diffractometer with CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm) radiation operated at 40 kV, 40 mA with a  $2\theta$  range from 5° to 90° and a 0,6°/min scan rate. Textural analysis for the precursors were performed by adsorption and desorption isotherms of nitrogen at 77 K in an ASAP 2020 Micromeritics apparatus (Brunauer–Emmett–Teller method) and the specific surface area ( $S_{BET}$ ) was determined by BET analysis.

The morphology of the zeolites was observed using an EVO MA10 (Carl Zeiss) Scanning Electron Microscopy (SEM) at 3.0 kV, 50  $\mu$ m and 10  $\mu$ m.

### **2.3.2.3. Synthesis of polypropylene composites**

The retardants additives used were the Exolit AP 422 ammonium polyphosphate (APP) supplied by Clariant, pentaerythritol or PER (Charmor PM 15) was provided by Perstop. Polypropylene (PP 5707N) was provided by Sabic.

The natural zeolites were used to prepared the plates using a micro extruder (DSM Research micro-twin-screw model) at the following conditions: the working temperature was 185 °C, polypropylene was first mixed for 4 minutes, after the PER for 2 minutes, then the APP for 3 minutes and finally the other materials for 6 minutes. The mixing speed was set at 50 rpm. Finally, the extruded material is placed in the Heated platen press (Fontaine LabEcon300 Junior). A temperature of 100 °C is set for the mold and 190 °C for the transfer system. The parameters to make the pressure was 10 kN for 4 min, after 20 kN for 2 min then 40 kN for 3 min. It was obtained plates with the dimensions of 100x100x3 mm<sup>3</sup> that were used in the calorimetric cone test and other plates with the dimensions of 100x10x3 mm<sup>3</sup> for the Limiting oxygen index (LOI) and Vertical burning test (UL-94).

In Table 2.3- 2 are depicted the formulations of polymeric matrix, it should be noted that the APP:PER ratio of 2:1 has been worked out, and in all samples the following concentration was maintained: 70% of PP, 20% of APP, 10% of PER and 1%, 5% and 9% of zeolites.

*Table 2.3- 2 Composition of samples and the flame retardancy composites*

<b>Sample</b>	<b>PP (wt%)</b>	<b>APP (wt%)</b>	<b>PER (wt%)</b>	<b>Z1 (wt%)</b>	<b>Z2 (wt%)</b>	<b>Z3 (wt%)</b>	<b>Z4 (wt%)</b>
PP_FR	70.0	20.0	10.0	-	-	-	-
PP_FR_Z1-1%	69.3	19.8	9.9	1.0	-	-	-
PP_FR_Z1-5%	66.5	19.0	9.5	5.0	-	-	-
PP_FR_Z1-9%	63.7	18.2	9.1	9.0	-	-	-
PP_FR_Z2-1%	69.3	19.8	9.9	-	1.0	-	-
PP_FR_Z2-5%	66.5	19.0	9.5	-	5.0	-	-
PP_FR_Z2-9%	63.7	18.2	9.1	-	9.0	-	-
PP_FR_Z3-1%	69.3	19.8	9.9	-	-	1.0	-
PP_FR_Z3-5%	66.5	19.0	9.5	-	-	5.0	-
PP_FR_Z3-9%	63.7	18.2	9.1	-	-	9.0	-
PP_FR_Z4-1%	69.3	19.8	9.9	-	-	-	1.0
PP_FR_Z4-5%	66.5	19.0	9.5	-	-	-	5.0

PP: Polypropylene; FR: Flame-retardant (APP:PER), Z1, Z2, Z3 and Z4: zeolites.

#### **2.3.2.4. Characterization of polypropylene composites**

The thermal degradation of the composites was carried out using a Discovery Series TGA (TA INSTRUMENTS) from room temperature to 800 °C at a heating rate of 10 °C/min. Nitrogen was used as a carrier gas with a constant flow rate during analysis.

The morphology of the composites was analyzed in an EVO MA10 (CARL ZEISS) SEM operated at 5 kV.

Several tests were carried out to characterize the flammability properties for the different compositions of specimen:

The Limiting oxygen index (LOI) is the minimal percent concentration of oxygen that maintains flame combustion of the material during 3 minutes or consumes a length of 5 cm of the sample. This measurement is defined in the context of standard ASTM D2863 (46). The LOI measurement was performed on a Fire Testing Technology equipment instrument on sheets (100×10×3 mm<sup>3</sup>).

The Vertical burning test (UL-94) is a test that allows to measure the ability of a material to extinguish the flame after ignition and its dripping behavior in response to a small open flame or radiant heat source under controlled laboratory conditions. It was carried out using a Fire Testing Technology equipment according to ASTM D3801, IEC 60695-11-10, IEC 60707, ISO 1210 with barrels of 100×10×3 mm<sup>3</sup>. The barrels are ignited by a blue flame of 20 mm. The burner that generates the flame is supplied with methane gas having a flow rate of 100 mL/min. For each formulation, five specimens were tested.

The Cone calorimetric test (CCT) that was performed using a CCT (Fire Testing Technology) according to ISO 5660. Each specimen, with the dimensions of 100×100×3 mm<sup>3</sup>, was wrapped in aluminum foil and exposed horizontally to an external heat flux of 35 kW/m<sup>2</sup> and 50 kW/m<sup>2</sup> with 35 mm of separation. All samples were run in triplicate and the average value was reported.

#### **2.3.3. Results and discussion**

### 2.3.3.1. Material Characterization

Table 2.3- 3 shows the textural properties of the zeolites where it is clearly observed that the synthesis conditions, that is, the temperature variation, affects its textural properties. It should be noted, by Almirón et al. (65), that volcanic ash from the Ubinas volcano, which was used as raw material for the synthesis of zeolites, has a pore size of 430.8 Å, a pore volume of 82.0 mm<sup>3</sup>/g, a micropore area of 1.2 m<sup>2</sup>/g and 2.06 m<sup>2</sup>/g of S<sub>BET</sub>. For Z1 to Z3, it is clearly observed that the increase of the temperature has an influence on the increase of the pore size and the micropore area, and a remarkably decrease of the S<sub>BET</sub>.

*Table 2.3- 3 Textural properties*

Samples	Temperature (°C)	Pore size (Å)	Pore volume (mm <sup>3</sup> / g)	Micropore area (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Z1	120	66.49	38.26	0.13	27.85
Z2	150	96.84	47.12	8.08	25.91
Z3	180	146.81	39.70	8.60	11.43
Z4	120	76.89	37.90	6.26	30.56

If we compare Z4 to Z1, it is clear that the calcination of Z4 at 500°C, then the setting in the oven at 120°C, leads to increase the pore size, the micropore area and the S<sub>BET</sub>. Therefore, it can be deferred that the exposure of the volcanic ash with NaOH solution at different temperatures has caused the amorphous and less stable components to be eliminated, which causes a greater generation of crystallization that results in a variation in its textural properties as reported (66), (67). Besides, these changes in their textural properties also has been seen in their morphology that is showed in Figure 2.3- 2.

It is worth mentioning that as the synthesis temperature increased, the pore size has also increased, being the highest value obtained of the Z3 zeolite (synthesized at 180 °C), which was also observed in zeolites synthesized from fly ash when its synthesis temperature varied (68). However, when increasing the temperature, the S<sub>BET</sub> of the Z3 zeolite decreases reaching a value of 11.43 m<sup>2</sup>/g; this probably due to the fact that the textural properties are affected not only by the temperature but also by the molar concentration of the solution (69), (67).

It is important to mention that Z1 and Z4 zeolite have the same synthesis temperature; however, the values of its textural properties vary, this because volcanic ash has undergone calcination at 500 °C for the synthesis of Z4 zeolite, and it is known that the calcination at 500 °C causes that organic and volatile material to be removed without altering the framework of the zeolites and in this case the synthesized zeolite showed an improvement in the absorption and thermal properties (66), (67).

Comparing the  $S_{\text{BET}}$  values of synthesized zeolites using several sources as raw material, we have obtained 10.80 m<sup>2</sup>/g at 150 °C using fly ash and NaOH solution [17], 348 m<sup>2</sup>/g using rice husk ash with aluminum foil and sodium hydroxide at 100 °C for 15 h of reaction [14]. Zeolites used as flame-retardants like X zeolite have a surface area of 622 m<sup>2</sup>/g [20], zeolite type A with 355 m<sup>2</sup>/g [21] and zeolite type 13X with 440 m<sup>2</sup>/g [22]. It is important to mention that in cases whose  $S_{\text{BET}}$  values are high, there is a control of the Si / Al ratio that favors a greater surface area.

Figure 2.3- 1 shows the diffractogram of the four zeolites synthesized from volcanic ash. It is clearly seen how the variation of the reaction temperature influences on the peaks present in the zeolites, so that for Z1 zeolite a greater crystallinity is observed than with Z4, which has more amorphous phases. This is due to the calcination process of the volcanic ash that has affected the characteristics of the zeolite obtained. Additionally, it is observed that Z1 and Z3 zeolites are the ones with the highest crystallinity, in addition the peaks that show the Z1 and Z3 are similar, while the Z2 and Z4 also show similar peaks.

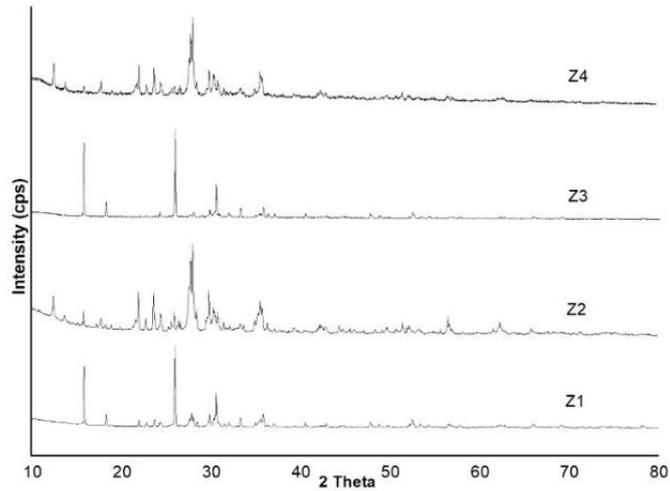


Figure 2.3- 1. XRD pattern of zeolites: Z1, Z2, Z3 and Z4.

The Z1, Z2 and Z3 zeolites show peaks  $2\theta$  at  $15.8^\circ$  which corresponds to the presence of zeolites, Z1 and Z3 have presented peaks at  $26^\circ$  and  $30.6^\circ$  that also correspond to the zeolites. The Z2 sample contains zeolite and plagioclase according to the following peaks at  $28^\circ$  and  $35.5^\circ$  (70), (71). Z4 zeolite exhibits zeolites due to the presence of peaks at  $21.9^\circ$  and  $35.4^\circ$  and plagioclase at the peaks at  $28^\circ$  and  $23.6^\circ$  (70), (71).

SEM analysis is depicted in Figure 2.3- 2. As can be seen in Figure 2.3- 2, there is a difference between the morphology of volcanic ash and the natural zeolites synthesized from them.

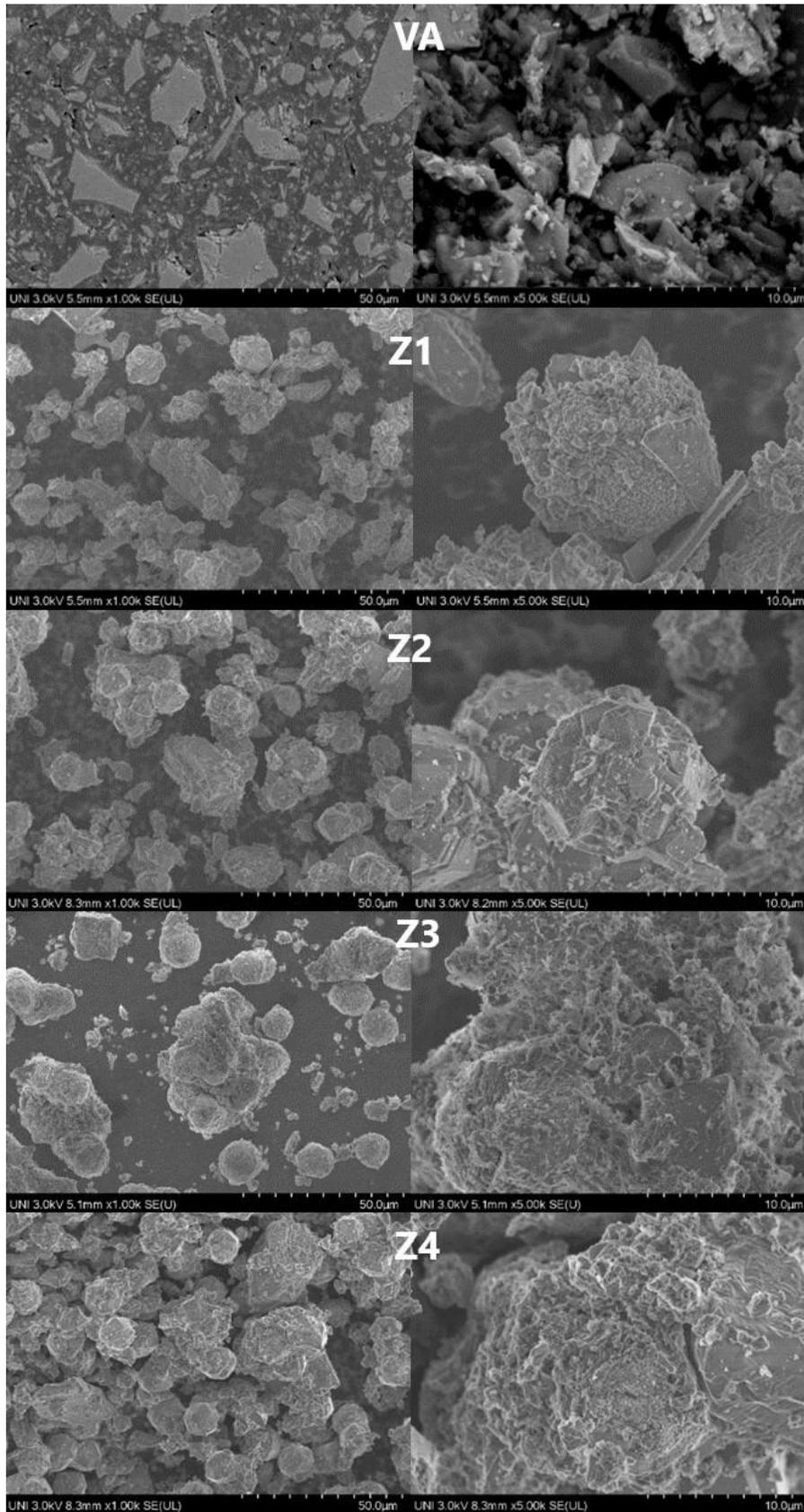


Figure 2.3- 2. Micrographs of volcanic ash (VA) and the zeolites (Z1, Z2, Z3 and Z4).

In addition, Figure 2.3- 2 shows that the morphology of the zeolites synthesized from volcanic ash is very similar between them, having a form of loose crystals with a pseudospheres form; this same morphology was observed by Liu et al. (69) at the same reaction time of 12 h. Therefore, it can be corroborated what is indicated by Liu et al. (69) who has established that the reaction time has an influence on the morphology of the synthesized zeolites while the reaction temperature and molarity of the solution affect the crystal formation and size distribution (69).

It is worth to mention that the natural zeolites, Z1 and Z2, show a mix of pseudo-spherical and rough particles with smooth cubic crystals; while the Z3 and Z4 zeolites have a rougher-looking structure, which corroborates the aforementioned, that is, the increase in temperature influences the morphology as well as the reaction time (69). Liu et al. (69) obtained pseudo-spherical and rough morphology, as in the present research, at reactions greater than 8 h, while smooth cubic crystals were obtained at 4 h. Therefore, these changes in morphology correspond to the transformations of the natural zeolite that occur as a consequence of increasing the temperature, reaction time and molarity of the NaOH solution (67), (69).

#### **2.3.3.2. Characterization of polypropylene composites**

TGA data is showed in Table 2.3- 3, as observed for the four groups of polymeric matrices using the four types of natural zeolites, the  $T_{\text{onset}}$  decreases compared to PP, which begins its degradation at 293 °C, and it decreases to 184 °C with APP:PER retardants. This is consistent with the expected behavior since initially both APP:PER begin their degradation before PP to form the carbonaceous protective layer (65).

If we compared the four groups of zeolites, the PP\_FR\_Z1 composite (synthesized at 120 °C) starts its degradation earlier, while the others slightly later without reaching the  $T_{\text{onset}}$  of PP. Besides, the  $T_{\text{max}}$  is higher than the value of PP, which indicates the effectiveness of adding FR\_Zeolite (49).

*Table 2.3- 4 Onset and maximum temperature (°C) of samples and residue at 800 °C (%)*

Samples	T <sub>onset</sub> (°C)	Average T <sub>onset</sub>	T <sub>max</sub> (°C)	Average T <sub>max</sub>	Residue (%) at 800 °C
PP	293		445		0.0
PP_FR	184		481		9.8
PP_FR_Z1-1%	164	173	383	427	13.9
PP_FR_Z1-5%	179		419		16.9
PP_FR_Z1-9%	176		480		21.9
PP_FR_Z2-1%	209	187	482	478	14.9
PP_FR_Z2-5%	160		469		17.8
PP_FR_Z2-9%	192		483		17.1
PP_FR_Z3-1%	195	185	481	462	11.7
PP_FR_Z3-5%	174		423		20.6
PP_FR_Z3-9%	185		482		19.3
PP_FR_Z4-1%	219	177	480	428	14.3
PP_FR_Z4-5%	126		423		18.0
PP_FR_Z4-9%	187		382		20.3

This is clearly seen in Figure 2.3- 3 where the curves of the polymer matrices using the retardants and zeolites have been moved to the right side. However, if we compare the four groups of the polymer matrices (FR\_Zeolite), there are values close to and lower than the T<sub>max</sub> of PP\_FR composite. It is worth mentioning that this same behavior was observed using natural zeolites from tuffs provided by the company Enli Madencilik, with APP:PER:PP (37) and with volcanic ash (PP\_FR\_CV) (65). The advantage of using the FR\_Zeolite can be corroborated since the percentage of residual mass has increased for all samples, which can be clearly seen in Figure 3 and also that when synthesizing them from volcanic ash its thermal properties improved due to the fact that there has been a variation in the T<sub>onset</sub> and T<sub>max</sub> (164.99 and 430.35 °C, respectively) of the composites with volcanic ash (65).

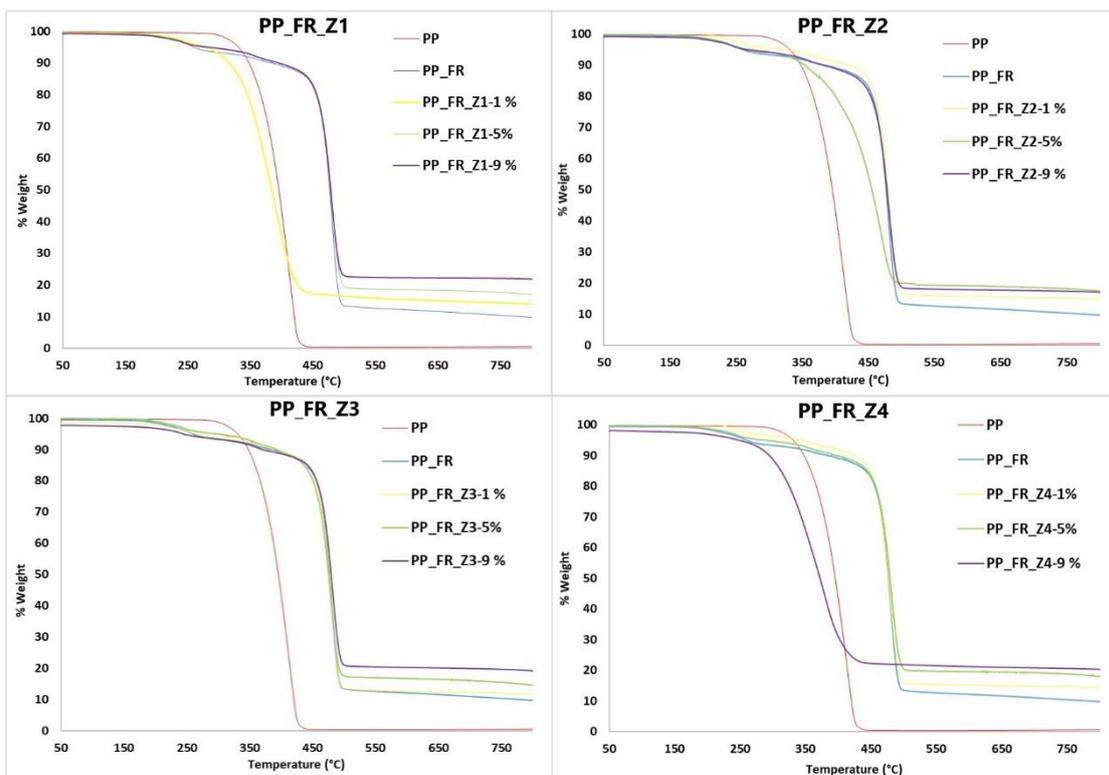


Figure 2.3- 3 TGA thermograms of PP, PP\_FR and PP\_FR\_Zeolite composites using the Z1, Z2, Z3 and Z4 zeolites.

Additionally, Figure 2.3- 3 shows how the concentration of the zeolites used in the PP matrix composites has an influenced on their thermal properties, being the concentrations at 5% and 9% of zeolites generating the highest residual mass.

In Figure 2.3- 4 and Figure 2.3- 5 are showed the micrographs of the composites PP\_FR and PP\_FR\_Zeolite at 1%, 5% and 9%, respectively. If the mentioned figures are compared, it can be seen that there is a difference between the three concentrations of the zeolites used (Z1, Z2, Z3 and Z4). It should be noted that these figures correspond to polymeric mixtures before being subjected to flame tests.

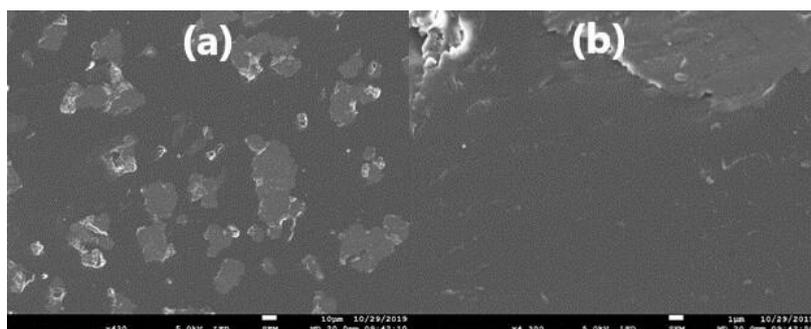


Figure 2.3- 4 Micrographs of the composites of PP\_FR at x430 (a) and x4.300 (b).

In Figure 2.3-4-b PP\_FR composite shows a flat structure and without protrusions in the structure. The micrographs of the PP\_FR\_Z1-1% (Figure 2.3-5-a), PP\_FR\_Z2-1% (Figure 2.3-5-d) and PP\_FR\_Z3-1% (Figure 2.3-5-g) composites show a morphology with interruptions (not continuous or smooth), which allows to differ that the concentration of the zeolite used affects the morphology of the synthesized polymer matrices. However, for PP\_FR\_Z4-1% (Figure 2.3-5-j), it is observed that unlike PP\_FR\_Z4-5% (Figure 2.3-5-k), its structure is smoother with few areas that have a discontinuous structure.

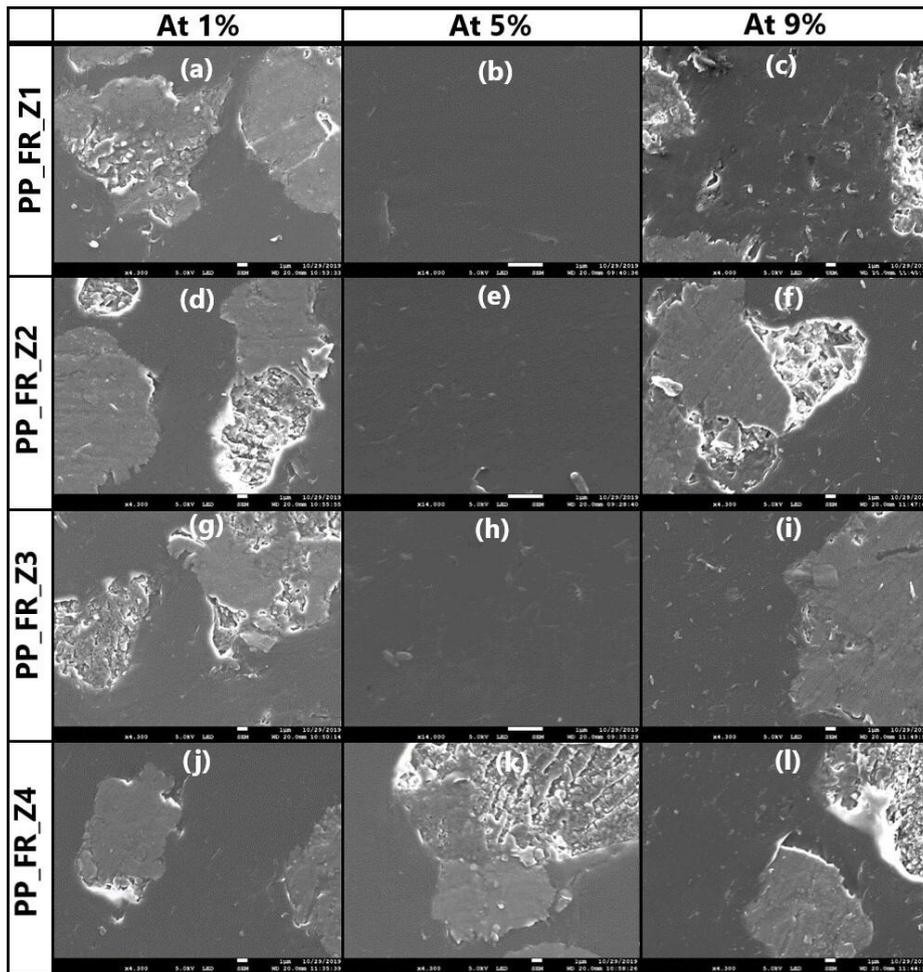


Figure 2.3- 5 Micrographs of the composites of PP\_FR\_Zeolite composites at x4.300 (1  $\mu$ m).

In Figure 2.3- 5, the same structure between PP\_FR (Figure 2.3-4-b), PP\_FR\_Z1-5% (Figure 2.3-5-b), PP\_FR\_Z2-5% (Figure 2.3-5-e) and PP\_FR\_Z3-5% (Figure 2.3-5-h) composites is showed while a discontinuous, not smooth structure is observed in the

PP\_FR\_Z4-5% composite (Figure 2.3-5-k), which could be an indication that the morphology of the Z4 zeolite, that was rough in appearance, affects the interaction of the zeolite with the APP.

In Figures 2.3-5-c, 5-f, 5-i and 5-l, the PP\_FR\_Zeolite composites at 9% are observed, showing for the four types of polymer matrices a non-smooth morphology with interruptions in their structure. Therefore, it is confirmed how the concentration of the zeolite to be used interferes in the morphology of the structure of the polymeric matrix, as well as, the synthesis process of the zeolite being more evident for the PP\_FR\_Z4 composites at 1%, 5% and 9% where the Z4 zeolite was used, who before being used, the volcanic ash was subjected to a calcination process while for the rest of the zeolites, the volcanic ash did not go through the calcination stage.

### **2.3.3.3. Flammability tests**

Table 2.3- 5 shows the LOI values of pure polypropylene and polypropylene matrices composed by the flame-retardant additives (FR) and the zeolites at 1%, 5% and 9% of concentration. The use of zeolites synthesized from volcanic ash has increased the LOI values of PP (19%) and PP\_FR (36%), which is an indication that zeolites act as synergistic agents of flame-retardants (APP:PER). Likewise, it is shown that volcanic ash has improved its thermal properties as they have been transformed into zeolites due to the fact that for the four synthesized groups LOI values were higher than the PP\_FR\_Volcanic ash composite with LOI values of 34, 37 and 41% at 1, 5 and 9% of volcanic ash concentration, respectively (65).

If we compare the LOI value of the four types of natural zeolites, these values are very close to each other, having in all cases the lowest LOI value with the zeolites at 1% of concentration and the highest LOI value at 5% of concentration. The LOI value of 46% obtained with the PP\_FR\_Z3-5% and PP\_FR\_Z4-5% composites, while with the PP\_FR\_Z1-5% and PP\_FR\_Z2-5% composites were 45% and 44%, respectively; which indicates that probably at 5% of zeolites concentration, it is the optimum one to be used as a synergistic agent of APP:PER since at higher values a disparity between swelling behavior and the carbonization function of APP:PER over PP is likely to occur (47). This decrease in LOI value with the increasing of the synergistic agent concentration has also occurred with 4A zeolite, which was used as a synergistic agent in the APP-CNCA-DA-

PP polymer matrix composite and it was obtained a LOI value of 32.4% (47) and, as in our case, an UL-94 V-0 rating, being the LOI value obtained in this research higher. Wang et al. (48) used the 4A zeolite and as its concentration in the polymer matrix increased, the LOI value decreased, not happening this for the 13X zeolite whose LOI value was maintained with increasing its concentration. This corroborates that in the case of 4A zeolite and Z1, Z2, Z3 and Z4 zeolites happen an esterification reaction between the polymer and retardant additive. This behavior of the 4A zeolite was also observed by Demir et al. (37).

*Table 2.3- 5 LOI values and UL-94 testing results of PP\_FR composites.*

<b>Samples</b>	<b>LOI</b>	<b>UL-94</b>
PP	19	NT*
PP_FR	36	V-0
PP_FR_Z1-1%	42	V-0
PP_FR_Z1-5%	45	V-0
PP_FR_Z1-9%	44	V-0
PP_FR_Z2-1%	39	V-0
PP_FR_Z2-5%	44	V-0
PP_FR_Z2-9%	44	V-0
PP_FR_Z3-1%	39	V-0
PP_FR_Z3-5%	46	V-0
PP_FR_Z3-9%	44	V-0
PP_FR_Z4-1%	40	V-0
PP_FR_Z4-5%	46	V-0
PP_FR_Z4-9%	45	V-0

\*NT: No tested

It should be noted that as shown in Table 2.3- 5, all the natural zeolites used (at 1, 5 and 9% concentration) as synergistic agents for PP\_FR are classified as UL-94 V-0, which indicates that the polymer matrices have good flame-retardant properties.

#### 2.3.3.4. Mass loss calorimetry

Table 2.3- 6 shows the data obtained from the calorimetric cone test at 35 kW/m<sup>2</sup> and at 50 kW/m<sup>2</sup>. In both cases, according to the preliminary results of LOI, the PP\_FR\_Zeolite at 5% zeolite concentration polymer matrix composites were chosen because the highest LOI values were obtained at this zeolite concentration. It should be noted that according to the results obtained at 35 kW/m<sup>2</sup>, it was decided to see the effectiveness of zeolites as synergistic agents at 50 kW/m<sup>2</sup>, whose HRR curve is shown in Figure 2.3- 6.

*Table 2.3- 6 Mass loss calorimeter data of samples at 5% of concentration at 35 kW/m<sup>2</sup> and at 50 kW/m<sup>2</sup>.*

Sample	t <sub>ign</sub> [s]	t <sub>flaming</sub> [s]	pHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	S.D.	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	S.D.	tpHRR [s]	Residue %	S.D.	FIGRA	FPI
At 35 kW/m <sup>2</sup>											
PP_FR	51	1806	89.86	2.29	96.50	5.43	1263	38.9	2.3	89.86	2.29
PP_FR_Z1-5%	39	2518	58.69	1.68	83.87	4.01	1435	33.3	0.9	58.69	1.68
PP_FR_Z2-5%	49	2692	60.36	4.04	92.79	7.64	748	37.8	1.9	60.36	4.04
PP_FR_Z3-5%	64	2442	54.65	8.31	90.56	0.06	2031	44.1	1.7	54.65	8.31
PP_FR_Z4-5%	44	3163	51.60	4.43	86.26	7.12	1956	42.3	3.7	51.60	4.43
At 50 kW/m <sup>2</sup>											
PP_FR	21	1213	146.29	3.81	94.39	2.29	708	24.3	5.3	0.21	0.14
PP_FR_Z1-5%	19	1456	98.69	4.59	76.91	0.02	372	27.7	2.9	0.27	0.19
PP_FR_Z2-5%	19	1456	98.69	4.59	77.02	0.06	372	27.7	2.9	0.27	0.19
PP_FR_Z3-5%	26	1341	107.28	6.33	90.17	1.40	539	30.7	3.1	0.19	0.24
PP_FR_Z4-5%	17	3163	101.87	6.82	86.73	8.69	421	28.5	0.01	0.24	0.17

The values of Total heat released (THR) and the peak of Heat released rate (pHRR) are considered important parameters to characterize the flammability of the materials under study (72), (23).

According to the Mass Loss Calorimeter results shown in Table 2.3- 6 and Figure 2.3- 7, it is clearly seen how the THR and pHRR values decrease when the zeolites are used within the polymer matrix composites, which is a confirmation of the synergistic action of the zeolites that favor in the flame-retardant properties of the APP:PER for PP, besides its use favors the prolongation of  $t_{\text{flaming}}$ .

Among the synthesized zeolites, Z3 and Z4 have the lowest pHRR value (54.65 kW/m<sup>2</sup> and 51.60 kW/m<sup>2</sup>, respectively) at 35 kW/m<sup>2</sup>. However, the THR value for the PP\_FR\_Z1-5% composite is the lowest with a value of 83.87 MJ/m<sup>2</sup>. It is followed by the PP\_FR\_Z4-5% composite with a value of 86.26 MJ/m<sup>2</sup> and then the PP\_FR\_Z3-5% composite with a value of 90.56 MJ/m<sup>2</sup>. Nevertheless, the  $t_{\text{Ign}}$  of the PP\_FR\_Z1-5% composite is the lowest (39 s), this due to the fact that the PP\_FR\_Z1-5% composite presents a  $T_{\text{onset}}$  lower than PP\_FR (Table 2.3- 34). For the rest zeolites, Z2 and Z4 have the same behavior with the  $t_{\text{Ign}}$ , which is also less than the value of APP:PER (Table 2.3- 6) this due to its thermal properties and also that during the time before ignition the formation of the carbonaceous layer occurs.

The PP\_FR\_Z3-5% composite is the one with the longest  $t_{\text{Ign}}$  (64 s), which is favorable to reduce the flammability of materials, besides a low HRR and THR (48). Therefore, this value would make that despite the fact that the THR is 90.56 MJ/m<sup>2</sup> (occupying the third place among the zeolites used), it would cause that PP\_FR\_Z3-5% has the best flame-retardant property. This is corroborated with the Fire Growth Rate Index (FIGRA) and Fire performance index (FIP) values obtained, which are 0.027 and 1.16. Considering that the FIGRA is an important parameter to estimate the rate of fire spread and the size of a fire, therefore, the greater FIGRA value, the faster the spread of fire (49) and the FPI which is the ratio between the  $t_{\text{Ign}}$  and the pHRR, which at a higher value means that there is a lower risk of fire (23). As the PP\_FR\_Z3-5% composite complies with both parameters, is the one with the best flame-retardant activity, followed by the PP\_FR\_Z4-5% composite. These results agree with those obtained in the LOI test.

Likewise, Table 2.3- 6 also shows that the  $t_{\text{Ign}}$  of the composites at 50 kW/m<sup>2</sup> is less than the PP\_FR; therefore, they maintain the same behavior shown at 35 kW/m<sup>2</sup>. It should be noted that despite the fact that the pHRR values for the PP\_FR\_Z3-5% and PP\_FR\_Z4-5% composites show values of 107.28 kW/m<sup>2</sup> and 101.87 kW/m<sup>2</sup>, respectively, which are

higher among the group of zeolites. The PP\_FR\_Z3-5% composite shows a FIGRA value of 0.199 and an FPI of 0.24, indicating that this zeolite has the best flame-retardant activity, even better than the PP\_FR\_Z4-5% composite. This behavior of showing a higher pHRR and obtaining a FPI value indicating that this is the best flame-retardant has also been observed in samples with melanin-APP-Zeolite 3A (23).

If the HRR curve shown in Figure 2.3- 6 and Figure 2.3- 7 are compared, the HRR curves obtained at 50 kW/m<sup>2</sup> present values and peaks closer to the PP\_FR sample, that is, these values are higher than those obtained at 35 kW/m<sup>2</sup>, as well as, a lower t<sub>flaming</sub>.

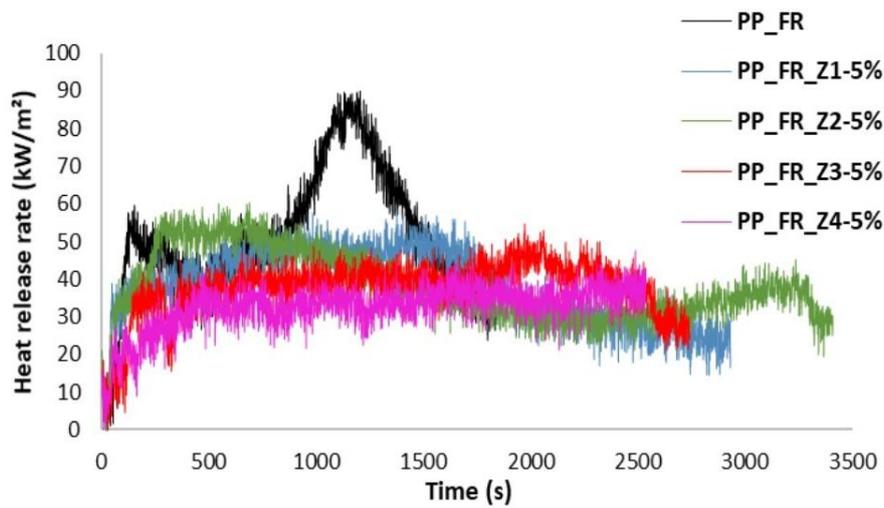


Figure 2.3- 6 HRR curves for PP, PP\_FR and zeolites composites at 5% of concentration and at 35 kW/m<sup>2</sup>.

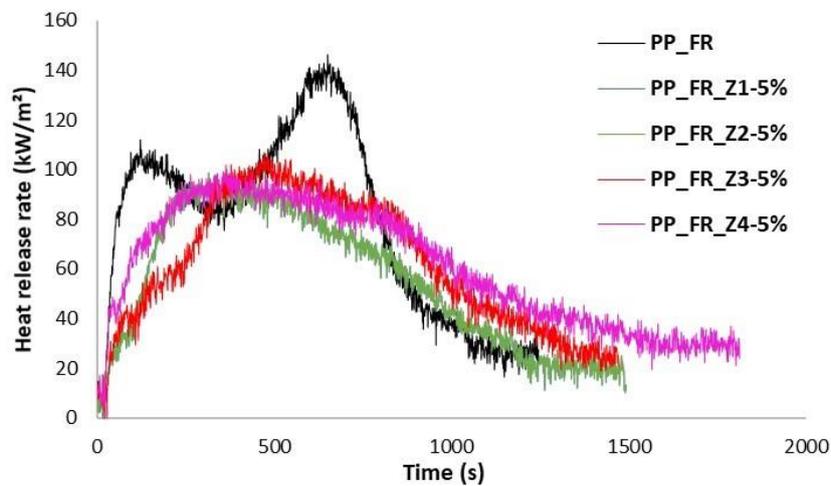


Figure 2.3- 7 HRR curves for PP, PP\_FR and zeolites composites at 5% of concentration and at 50 kW/m<sup>2</sup>.

#### 2.3.4. Conclusion

Se sintetizaron cuatro tipos de zeolitas a partir de la ceniza volcánica recolectada del volcán Ubinas (Perú), se varió la temperatura de síntesis (120, 150 y 180 ° C, siendo zeolita Z1, Z2 y Z3 respectivamente) con una solución alcalina de NaOH a 1.5 M durante 12 h; y para la zeolita Z4, la ceniza volcánica se calcinó antes de colocarla en la solución de NaOH. Estas condiciones han influido en las propiedades de textura y morfología de las zeolitas sintetizadas, mostrando una variación en los valores de  $S_{BET}$ , tamaño de poro, volumen de poro y área de microporos. También se ha observado que influyen en la presencia de fases amorfas (zeolita Z4) o cristalinas (zeolita Z1 y Z3) y en todas las zeolitas sintetizadas existen picos correspondientes a la presencia de zeolitas. También se observan diferencias en la morfología, siendo en su mayoría partículas pseudoesféricas y rugosas con presencia de estructuras cúbicas.

Se sintetizaron composites de matriz de polipropileno con APP, PER y zeolitas al 1, 5 y 9% y se realizaron las pruebas TGA, LOI, UL-94 y cono calorimétrico, demostrando que el uso de las zeolitas sintetizadas actúa como agentes sinérgicos en la actividad retardante de llama de APP: PER: PP.

El compuesto de matriz de PP a una concentración de zeolitas al 5% mostró la mejor actividad retardante de llama, obteniendo un valor de LOI del 46%, un valor FIGRA de 0,19 y un FPI de 0,24 a 50 kW / m<sup>2</sup> para el compuesto PP\_FR\_Z3-5%. Esto fue corroborado en las imágenes de microscopia donde los composites al 5% mostraron estructuras lisas y continuas (sin agujeros), excepto PP\_FR\_Z4-5%. Además, se obtuvo la clasificación V-0 en la prueba UL-94 para todos los compuestos de matriz de PP.

Por tanto, se verificó la mejora de la acción sinérgica de las zeolitas sintetizadas a partir de cenizas volcánicas, que en estudios anteriores sí mostraron una acción sinérgica, siendo la zeolita Z3 al 5% la mejor de las cuatro a pesar de que su  $S_{BET}$  (11,43 m<sup>2</sup>/g) fue el la más baja entre las cuatro zeolitas.

Con estos resultados quedo demostrada que el uso de las zeolitas de origen natural puede trabajar con los aditivos ignífugos del PP.

**CAPITULO III -**  
**CONCLUSIONES GENERALES**  
**Y RECOMENDACIONES**

En la primera parte de la presente tesis se realizó un estado del arte para conocer los conceptos básicos del PP y la acción de los retardantes al fuego. Se identificó que los derivados halogenados se utilizan principalmente para obtener un PP ignífugo, debido a que los componentes fosforados no son efectivos. Según diferentes estudios la aplicación del APP y PER puede generar un adecuado sistema intumescente. Como parte de este estudio en el estado del arte se abordó el concepto de las zeolitas, estructura, tipos y sus aplicaciones. Se identificó que los componentes principales en la composición de las zeolitas naturales y sintéticas son la sílice y alúmina. Debido a esta característica en el estudio realizado se pudo identificar que una de sus aplicaciones se da en la pirólisis, la cual es un proceso térmico que se realiza a altas temperaturas. El uso de las zeolitas nos da como resultado una pirólisis catalítica, con la cual se puede mejorar la conversión y calidad de los distintos productos pirolíticos. Dando como resultado la disminución de la temperatura de reacción y tiempo de pirólisis, lo que resulta en un ahorro importante de energía. Así mismo se logra mejorar la selectividad y distribución de los productos a obtener en el proceso de pirólisis y dependiendo del tipo de catalizador utilizado, se puede incrementar el rendimiento de los productos gaseosos pirolíticos.

En la segunda parte de la tesis se presentó la investigación realizada de las propiedades termo-mecánicas y de inflamabilidad de las mezclas del PP con los residuos sólidos pirolítico de desechos vehiculares. Mediante la aplicación de ensayos de IR, ATG y CDB se pudo determinar que los componentes poliméricos más representativos de los desechos vehiculares son los plásticos de alta densidad y el resultado en el proceso de pirólisis térmica realizado a estos materiales, dieron como resultado la generación de mayor cantidad de residuos sólidos.

Así mismo se realizaron mezclas poliméricas utilizando los residuos sólidos pirolíticos con retardantes de llama (APP-PER), dando como resultado que las mezclas de PP-IFR presentan una mejor resistencia a la tracción, pero con una disminución en la deformación de estos materiales. Además, se presume que la presencia de la fibra de vidrio ayudó a mejorar la resistencia a la tracción de las mezclas poliméricas. Otro efecto que trajo consigo la incorporación de los residuos sólidos es el aumento de la rigidez del material. La microscopia electrónica de barrido realizada a los residuos sólidos pirolíticos permitió destacar la presencia de Si, Mg, Al, Zn, Fe y C, donde se destaca que el C es un elemento importante en los retardantes de llama ya que actuaría como fuente de carbono necesaria para la formación de la capa carbonosa protectora. Asimismo, el análisis de fluorescencia de rayos X determinó la presencia de óxidos de silicio, óxido de aluminio, óxido de fierro y óxido de zinc que son considerados minerales retardantes de llama, de ellos los dos primeros son importantes debido a la afinidad que presentan con el APP y PER. El ensayo de índice límite de oxígeno realizado no mostró cambios significativos al incorporar los residuos sólidos obtenidos en la pirólisis.

En la tercera parte de la tesis se presentó los resultados de la investigación que consistió en estudiar el comportamiento de nuevos materiales como la ceniza volcánica (CV), ceniza de cascara de arroz (CR), residuos sólidos (RS) y residuos sólidos tratados térmicamente (RS-T) en la incorporación de estos en mezclas poliméricas con retardantes de llama. Mediante el análisis de fluorescencia de rayos X se determinó que los componentes principales en estos materiales son el  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La difracción de rayos X dio como resultado la presencia de picos característicos de sílice en forma cristalina y de zeolitas utilizadas como retardantes de llama para los cuatro materiales. Para conocer

si los materiales CV, CR y RS-T tienen algún efecto sobre la acción retardante de llama de los compuestos poliméricos (PP, APP y PER), se estudió la retardación de llama del PP mediante la prueba del cono calorimétrico que demostró que la mezcla polimérica PP\_FR\_CV 9% presentó el mejor comportamiento sinérgico en actividad retardante de llama seguido del PP\_FR\_CR 9%, mientras que el RS-T no mostró un buen efecto retardante de llama en comparación con las otras muestras. Este comportamiento presentado por CV y CR probablemente se debió a su contenido de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y a pesar de su baja área superficial en comparación con otras zeolitas utilizadas como retardantes de llama que mostraron una mayor área superficial, se puede concluir que la superficie de estos materiales no limita en el efecto sinérgico. Asimismo, se ha encontrado que la adición tanto de los aditivos (APP y PER) como de los materiales de CR, CV y RS-T afectan las propiedades mecánicas del PP, aumentando la rigidez, disminuyendo su resistencia a la deformación, y ligeramente aumentando su resistencia a la tracción.

En la última parte de la tesis se presentó la investigación donde se sintetizaron cuatro tipos de zeolitas a partir de la ceniza volcánica recolectada del volcán Ubinas (Perú), a diferentes condiciones de obtención, lo que ocasionó una influencia en las propiedades de textura y en la morfología de las zeolitas sintetizadas, lo que mostró una variación en los valores de S<sub>BET</sub>, tamaño de poro, volumen de poro y área de microporos. Se identificó la presencia de fases amorfas (zeolita Z4) o cristalinas (zeolita Z1 y Z3) y en todas las zeolitas sintetizadas existen picos correspondientes a la presencia de zeolitas. En la morfología de las zeolitas sintetizadas se pudo determinar partículas pseudoesféricas y rugosas con presencia de estructuras cúbicas. Se sintetizaron matrices poliméricas de polipropileno con APP, PER y zeolitas al 1, 5 y 9% y se realizaron las pruebas ATG, ILO,

UL-94 y cono calorimétrico, demostrando que el uso de las zeolitas sintetizadas actúa como agentes sinérgicos en la actividad retardante de llama del APP: PER: PP. El compuesto de matriz de PP a una concentración de zeolitas al 5% mostró la mejor actividad retardante de llama, obteniendo un valor de IOL del 46%, un valor FIGRA de 0,19 y un FPI de 0,24 a 50 kW / m<sup>2</sup> para el compuesto PP\_FR\_Z3-5%. Estos resultados fueron corroborados en las imágenes MEB donde los composites al 5% mostraron estructuras lisas y continuas (sin agujeros), excepto PP\_FR\_Z4-5%. Además, se obtuvo la clasificación V-0 en la prueba UL-94 para todos los compuestos de matriz de PP. Por lo tanto, se verificó la mejora de la acción sinérgica de las zeolitas sintetizadas a partir de cenizas volcánicas, que en estudios anteriores sí mostró una acción sinérgica, siendo la zeolita Z3 al 5% la mejor de las cuatro a pesar de que su S<sub>BET</sub> (11,43 m<sup>2</sup>/g) fue la más baja entre las cuatro zeolitas. Con estos resultados obtenidos se puede concluir que las zeolitas naturales sintetizadas a partir de la ceniza volcánica pueden ser utilizadas en la combinación de matrices poliméricas con agentes retardantes de llama halogenados como el APP y PER.

Las recomendaciones que se genera a partir de los resultados obtenidos es poder sintetizar nuevas zeolitas de origen volcánico como son la puzolana y la piedra pómez, para lo cual se ha presentado el proyecto “Síntesis y caracterización de zeolitas obtenidas a partir de precursores naturales de la Región Arequipa para el reciclaje químico-pirólítico de residuos plásticos”, con el cual se pretende desarrollar el comportamiento de estos materiales en el procesos de pirólisis catalítica y posteriormente se procederá a trabajar en la incorporación de estas zeolitas en mezclas poliméricas con aditivos retardantes de llama para poder conocer su comportamiento en los sistemas ignífugos.

## REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Plastics Europe - Les producteurs de matières plastiques. [Online].; 2019. Available from: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/498-plasticseurope-annual-review-2017-2018>.
2. Duval C. Polypropylènes. Techniques de l'ingénieur. AM3320.
3. Moore EP. Polypropylene Handbook, polymerization, characterization, properties. Hanser Publishers. 1996.
4. Klysov AA. Wood-Plastic composites. Wiley. 2007.
5. Maier C, Calafut T. Polypropylene: The Definitive User's Guide And Databook Norwich: Plastics Design Library; 1998.
6. Amash A, Zugenmaier P. Thermal and Dynamic Mechanical Investigations on Fiber-Reinforced Polypropylene Composites. Journal of Applied Polymer Science. 1997;; p. 63(9), p.1143-1154.
7. Leong YW, Abu Bakar MB, Ishak ZA, Ariffin A, Pukanszky B. Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites. Journal of Applied Polymer Science. 2004;; p. 91(5):3315-3326.
8. Shrivastava A. Polymerization. In Introduction to Plastics Engineering.: Elsevier BV; 2018. p. 17-48.
9. Omnexus. The Definitive Guide to Polypropylene (PP). [Online].; 2020 [cited 2020 06 23]. Available from: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic#content>.

10. International Association of Plastics Distribution. IAPD Material Property Tables. [Online].; 2019 [cited 2020 06 24. Available from: <http://www.sdplastics.com/pdf/pp.pdf>.
11. Shrivastava A. Introduction to Plastics Engineering: Elsevier BV; 2018.
12. Bruder U. Chapter 2 - Commodities. In User's Guide to Plastic.: Hanser; 2019. p. 7-22.
13. Schimanski T. High-performance polypropylene structures for eco-friendly, fully recyclable composites. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. 2002.
14. Shrivastava A. 5 - Plastics Processing. In Introduction to Plastics Engineering.: Elsevier BV; 2018. p. 143-177.
15. Bruder U. Chapter 20 - Extrusion. In User's Guide to Plastic.: Hanser; 2019. p. 177-203.
16. Bruder U. Chapter 12 - Injection-Molding Methods. In User's Guide to Plastic.: Hanser; 2019. p. 110-116.
17. Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. Materials Science and Engineering R. 2009; 63(3): p. 100-125.
18. Levchik SV. Chapter 1. Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability. In Flame Retardant Polymer Nanocomposites.: John Wiley & Sons; 2006.
19. Matar M. Exploration de nouvelles voies pour l'ignifugation des polymères. [Tesis de doctorado]. Université de Lorraine; 2016.

20. Pawelec W. New families of highly efficient, halogen-free flame retardants for polypropylene (PP). [Tesis de doctorado]. Åbo Akademi University, Department of Chemical Engineering ; 2014. Report No.: ISBN 978-952-12-3145-2.
21. S.A. IJB. JBA. [Online].; s.f. [cited 2020 07 15. Available from: <http://www.jba.es/es/wp-content/uploads/2015/04/741.pdf>.
22. Francia I. INELTEC. [Online].; 2016 [cited 2020 07 15. Available from: <https://www.ineltec.es/es/productos/bancos-de-ensayo/reaccion-al-fuego/cono-calorimetrico-iso-5660-1-2002>.
23. Wu J, Wang M, Guo H. Synergistic Flame Retardant Effects of different zeolites on Intumescent Fire Retardant Coating for Wood. *BioRes.* 2017; 12(3): p. 5369-5382.
24. Jha B, Singh DN. Basics of Zeolites. In Springer , editor. Fly Ash Zeolites. Singapore; 2016. p. 5-31.
25. Gallego EM, Paris C, Díaz-Rey MR, Martínez-Armero ME, Martínez-Triguero J, Martínez C, et al. Simple organic structure directing agents for synthesizing nanocrystalline zeolites. *Chem. Sci.* 2017; 8: p. 8138-8149.
26. Rodríguez Valdivia. Evaluación de la Capacidad de Adsorción de NH<sub>4</sub> y metales pesados Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup> EMPLEANDO ZEOLITAS NATURALES Y SINTÉTICAS. [Tesis de doctorado]. Universidad Nacional de San Agustín, Unidad de Postgrado de la Facultad de Ciencias Naturales y Formales; 2016.
27. Sharuddin S, Abnisa F, Daud W, Aroua M. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management.* 2016;; p. 308-326.
28. Till Z, Varga T, Sója J, Miskolczi N, Chován. Kinetic identification of plastic waste pyrolysis on zeolite-based catalysts. *Energy Conversion and Management.* 2018; 173: p. 320-330.

29. Contreras Canteros FE. Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un reactor semi-batch. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. 2014.
30. Al-Salem SM, Antelava A, Constantinou A, Manos G, Dutta A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*. 2017; 197: p. 177-198.
31. Kassargya C, Awada S, Burnensa G, Kahine K, Tazerout. Experimental study of catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over USY zeolite and separation to gasoline and diesel-like fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017; 127: p. 31-37.
32. Poblete Olivares E. Pirólisis catalítica de desechos plásticos mediante zeolitas modificadas con cobre. Thesis. Santiago de Chile: Universidad de Chile; 2013.
33. Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics. ASTM D2863/77. 1977.
34. Sharuddin S, Abnisa F, Daud W, Aroua M. Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste. *Energy Conversion and Management*. 2017; 148: p. 925-934.
35. Velghe I, Carleer R, Yperman J, Schreurs S. Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2011; 92: p. 366–375.
36. Das P, Tiwari P. Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis. *Resources, Conservation & Recycling*. 2018; 128: p. 69–77.
37. Demir H, Arkis E, Balköse D, Ülkü S. Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant. *Polymer Degradation and Stability*. 2005;; p. 478-483.

38. Jezreel J, De Leon R. Properties of silica from tice husk and rice husk ash and their utilization for Zeolite Y synthesis. *Quim. Nova.* 2011; 34(8): p. 1394-1397.
39. Peralta Y, Lizcano-Beltrán EM, Laverde D, Córdoba EM. Formation of TiO<sub>2</sub> photoanodes by simultaneous electrophoretic deposition of Anatase and Rutile particles for photoassisted electrolytic copper ions removal. *Quim. Nova.* 2012; 35(3): p. 499-504.
40. Pozzolanic Characteristics of Palm Oil Waste Ash (POWA) and Treated Palm Oil Fuel Ash (TPOFA). In Conference: 2nd International Conference on Civil Engineering and Building Materials (CEBM 2012); 2012; Hong Kong.
41. Sriharan N, Muthukumarasamy N, Thambidurai M, Senthil TS. Importance of ZnO nanorods prepared from hydrothermal method for various dyes degradation. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* 2017; 19(9): p. 634-640.
42. Mazali I, Alves O. Morphosynthesis: high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (*Luffa cylindrica*). *An. Acad. Bras. Ciênc.* 2005; 77(1): p. 25-31.
43. Yang L, Wenlong C, Zhou J, Huilin L, Xinlong W, Chen X. Effects of microencapsulated APP-II on the microstructure and flame retardancy of PP/APP - II/PER composites. *Polymer Degradation and Stability.* 2014;; p. 150-159.
44. Beyer G. Short Communication: Carbon Nanotubes as Flame Retardants for Polymers. *Fire Mater.* 2002; 26: p. 291–293.
45. Du B, Fang. The preparation of layered double hydroxide wrapped carbon nanotubes and their application as a flame retardant for polypropylene. *Nanotechnology.* 2010; 21(31).
46. ASTM D2863/77. Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics. 1977.

47. Feng C, Zhang Y, Liu S, Chi Z, Xu J. Synergistic effects of 4A zeolite on the flame retardant properties and thermal stability of a novel halogen-free PP/IFR composite. *Polym. Adv. Technol.* 2013; 24(5).
48. Wang W, Zhang W, Chen H, Zhang S, Li J. Synergistic effect of synthetic zeolites on flame-retardant wood-flour/polypropylene composites. *Constr. Build. Mater.* 2015; 79: p. 337-344.
49. Zhao Q, Zhang , Quan H, Yam R, Yuen R, Li R. Flame retardancy of rice husk-filled high-density polyethylene eco-composites. *Compos. Sci. Technol.* 2009; 69(15-16): p. 2675–2681.
50. Sanhueza V, Bennun L. Synthesis of zeolitic materials from volcanic ash in presence and absence of cetyltrimethylammonium bromide. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 2015; 31(2): p. 185-193.
51. Ramakrishna C, Saini B, Racharla , Gujarathi , Shekar C, Gupta , et al. Rapid and complete degradation of sulfur mustard adsorbed on M/zeolite-13X supported (M ¼5 wt% Mn, Fe, Co) metal oxide catalysts with ozon. *RSC Adv.* 2016; 6: p. 90720-90731.
52. Gougazeh M, Buhl JC. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 2014; 15(1): p. 35-42.
53. López A, de Marco I, Caballero BM, Laresgoiti MF, Adrados A, Aranzabal A. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Appl. Catal., B.* 2011; 104(3-4): p. 211-219.
54. Mohamed R, Mkhallid I, Barakat M. Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization. *Arabian J. Chem.* 2015; 8(1): p. 48-53.

55. Langmi HW, Walton A, Al-Mamouri MM, Johnson SR, Book D, Speight JD, et al. Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO. *J. Alloys Compd.* 2003; 356-357: p. 710–715.
56. Khanday W, Majid S, Shekar SC, Tomar R. Synthesis and characterization of various zeolites and study of dynamic adsorption of dimethyl methyl phosphate over them. *Mater. Res. Bull.* 2013; 48(11): p. 4679–4686.
57. Wang CM, Chang KS, Chung TW. Adsorption Equilibria of Aromatic Compounds on Activated Carbon, Silica Gel, and 13X Zeolite. *J. Chem. Eng. Data.* 2004; 49(3): p. 527-531.
58. He , Zhang , Yi , Yang R. Flame retardancy of ammonium polyphosphate–montmorillonite nanocompounds on epoxy resin. *J Fire Sci.* 2016; 34(3): p. 212-225.
59. Wu K, Wang Z, Liang H. Microencapsulation of Ammonium Polyphosphate: Preparation, Characterization, and Its Flame Retardance in Polypropylene. *Polym Composite.* 2008;: p. 854-860.
60. Wei P, Hao J, Du J, Han Z, Wang J. An Investigation on Synergism of an Intumescent Flame Retardant Based on Silica and Alumina. *J Fire Sci.* 2003; 21.
61. Wei P, Jiang P, Han Z, Wang J. An Investigation of the Effects of Zeolites on the Thermal Degradation and Charring of APP–PER by TGA–XPS. *J Fire Sci.* 2005; 23.
62. Román Lorza S. Fabricación y caracterización de materiales celulares retardantes de llama libres de halógenos basados en poliolefinas. PhD Thesis. Valladolid: Universidad de Valladolid; 2010.
63. Motsa , Msagati , Thwala , Brilliance Mamba. Polypropylene–zeolite polymer composites for water purification: synthesis, characterisation and application. *Desalin Water Treat.* 2013; 53(10): p. 1-9.

64. Metin D, Tihminlioglu F, Balköse D, Ülkü S. The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene/natural zeolite composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2004; 35: p. 23-32.
65. Almirón J, Roudet F, Duquesne S. Influence of volcanic ash, rice husk ash, and solid residue of catalytic pyrolysis on the flame-retardant properties of polypropylene composites. *Journal of Fire Sciences.* 2019; 37(4–6): p. 434–451.
66. Ugal J, Hassan K, Ali I. Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences.* 2010; 9: p. 2-5.
67. Goñi S, R. P, Guerrero A. Hydrothermal synthesis of zeolite from coal class F fly ash. Influence of temperature. *Mater. Construcc. ;* 60(298): p. 51-60.
68. Franus W. Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash. *Pol. J. Environ. Stud..* 2012; 21(2): p. 337-343.
69. Liu Xd, Wang Yp, Cui Xm, He Y, Mao J. Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals. *Powder Technology.* 2013; 243: p. 184-193.
70. Chaive Tovar RZ. Síntesis y caracterización de zeolitas con estructura jerárquica de poros como potenciales materiales para la generación de aromáticos. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias; 2016.
71. Stocker , Ellersdorfer , Lehner , G. Raith J. Characterization and Utilization of Natural Zeolites in Technical Applications. *BHM.* 2017; 162(4): p. 142-147.
72. Zhi-sheng X, Long Y, Lei C. Synergistic Flame Retardant Effects between Aluminum Hydroxide and Halogen-Free Flame Retardants in High Density Polyethylene Composites. *Procedia Engineering.* 2016; 135: p. 631–636.