



Institución Universitaria

Evaluación de las propiedades térmicas y mecánicas del polipropileno reforzado con zeolitas tipo ZSM-5

Jenny Geovanna Ordoñez Benavides

Instituto Tecnológico Metropolitano

Facultad de Ingeniería

Medellin, Colombia

2016

Evaluación de las propiedades térmicas y mecánicas del polipropileno reforzado con zeolitas tipo ZSM-5

Jenny Geovanna Ordoñez Benavides

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de: Magister en Gestión Energética industrial

Director:

Ph.D., Juan Felipe Santa Marin

Codirector:

Ph.D., Robison Buitrago Sierra

Línea de Investigación:

Nuevos Materiales

Grupo de Investigación:

Materiales Avanzados y Energía

Instituto Tecnológico Metropolitano

Facultad de Ingeniería

Medellin, Colombia

2016

“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber”. Albert Einstein

A Dios, quien me dio la fe, la fortaleza, la salud y la esperanza para terminar este trabajo.

A mis padres, Silvia y Alirio quienes me enseñaron desde pequeña a luchar para alcanzar mis metas y siempre me brindaron su apoyo aun en los momentos más difíciles del camino. A ustedes mil gracias.

A mi esposo, Gabriel, quien me brindó su amor, su cariño, su comprensión, su paciencia y su apoyo constante.

A mi hijo Juan Sebastián quien me prestó el tiempo que le pertenecía para terminar y me motivó siempre a seguir adelante.

A mi primo Richard y su familia que hicieron parte activa de este proceso desde el inicio, sin su motivación jamás habría emprendido este proyecto, muchas gracias.

A los que nunca dudaron que lograría este triunfo y que de una u otra manera estuvieron brindándome su apoyo: mi tío Armando y su esposa Esperanza, mi hermano Harry, mi abuelito Beto.

Agradecimientos

Quiero agradecer sinceramente a aquellas personas que compartieron sus conocimientos conmigo para hacer posible el desarrollo de este trabajo de investigación.

Especialmente agradezco a mi director Ph.D., Juan Felipe Santa Marín por estar siempre muy pendiente del desarrollo de trabajo de tesis. Sus recomendaciones siempre fueron muy pertinentes y oportunas, además su calidad humana siempre me motivo a continuar a pesar de las adversidades. Gracias por haber asumido con gran responsabilidad el compromiso de ser mi director de trabajo de investigación.

A mi codirector Ph.D., Robison Buitrago Sierra, por su disponibilidad para lograr sacar adelante este proyecto de investigación. Gracias por compartir conmigo tus conocimientos reflejados en cada corrección y recomendación que me hiciste durante el desarrollo y escritura de este trabajo.

A la docente Leyla Jaramillo por sus valiosos aportes en la parte experimental del proyecto.

A mi gran amiga Ing. química Lina Marín Muñoz por todo su apoyo brindado durante este proceso. Tus conocimientos en el área de ingeniería química fueron aportes invaluable para encaminar el proyecto. Hemos trabajado juntas desde el inicio del proyecto y hasta el final del mismo.

A todo el equipo de laboratorio de polímeros que de una u otra manera participaron en la ejecución de este proyecto de investigación.

Resumen

Actualmente, uno de los polímeros sintéticos más importantes a nivel industrial es el polipropileno, debido a sus buenas propiedades físicas y químicas y a su bajo costo. Sin embargo, las propiedades térmicas y mecánicas del polipropileno pueden ser potencializadas utilizando partículas nanoestructuradas como zeolitas microporosas tipo ZSM-5. El uso de estas partículas nanoestructuradas, puede mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de la matriz polimérica, para obtener materiales compuestos con mejor calidad (Xu et al., 2016a).

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se sintetizaron zeolitas ZSM-5 por método hidrotermal, en el laboratorio de Polímeros de ITM, a partir de tetraetilortosilicato (TEOS), isopropóxido de aluminio e hidróxido de tetrapropilamonio. Las partículas nanoestructuradas fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido, análisis infrarrojo, análisis BET y análisis termogravimétrico. Las zeolitas se adicionaron al polipropileno por mezclado en fundido utilizando reómetro de torque, con el fin de modificar sus propiedades mecánicas y térmicas. Las pruebas de tensión fueron evaluadas de acuerdo con la norma estándar ASTM D638 y las propiedades mecánicas fueron evaluadas por Calorimetría Diferencias de Barrido y análisis termogravimétrico.

Los resultados mostraron que las zeolitas sintetizadas presentan una estructura esférica tridimensional. El análisis infrarrojo mostró que las zeolitas tienen dobles anillo de 5 miembros del tipo MFI, evidenciado por la absorción típica alrededor de 550 cm^{-1} , con un área de superficie de $337\text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de poro de $8,3\text{ nm}$. Se modificaron las propiedades mecánicas del compuesto y en la mayoría de los casos fueron mejoradas. Las temperaturas de degradación y de fusión del material compuesto fueron muy similares a las observadas para el polipropileno puro.

Palabras claves: Zeolita ZSM-5, Síntesis Hidrotermal, polipropileno, Propiedades mecánicas, Propiedades térmicas.

Abstract

Currently, one of the most important synthetic polymers is polypropylene because it has good physical and chemical properties and it is a low-cost material. However, thermal and mechanical properties of polypropylene can be enhanced by using nanostructured particles such as micro porous ZSM-5 zeolites. The use of those nanostructured particles can improve mechanical and thermal properties of the polymeric matrix in order to obtain composites with improved quality (Xu et al., 2016a).

In this work ZSM-5 zeolites were synthesized by the hydrothermal method in the Polymers laboratory of Instituto Tecnológico Metropolitano, using tetraethylorthosilicate (TEOS), aluminum isopropoxide and tetrapropylammonium hydroxide. The nanostructured particles were characterized by a Field-Emission Scanning Electron Microscope, Infrared analysis and BET analysis. Tensile tests according to ASTM D638 standard were performed and the thermal properties were evaluated by a Differential Scanning Calorimeter and thermo gravimetric analysis. The zeolites were added to polypropylene to modify its thermal and mechanical properties. Tensile tests according to ASTM D638 standard were performed and thermal properties were evaluated by a Differential Scanning Calorimeter and thermo gravimetric analysis.

The results showed that synthesized zeolites have a three-dimensional spherical structure. Infrared analysis showed that zeolites have double five rings of the MFI-type of typical absorption at about 550 cm^{-1} and the surface area is $337\text{ m}^2/\text{g}$ with a pore size of $8,3\text{ nm}$. The mechanical properties were modified and in most of the cases they were enhanced. The melting temperature and degradation temperature of the composites were very similar to those observed for the polypropylene.

Keywords: ZSM-5, hydrothermal synthesis, polypropylene, mechanical properties, thermal properties

Contenido

	Pág.
Resumen	VII
Lista de figuras	XI
Lista de tablas	XIII
Introducción	15
1. Capítulo 1. Estado del Arte y Marco Teórico	18
1.1 Zeolitas	18
1.2 Métodos de síntesis de zeolitas ZSM-5	21
1.2.1 Reacción hidrotermal	22
1.2.2 Procesamiento Sol – Gel.....	24
1.2.3 Método Solvotérmico.....	25
1.2.4 Otros procesos de síntesis de zeolitas	26
1.3 Generalidades del polipropileno.....	26
1.3.1 Poliolefinas reforzadas con zeolitas	28
1.3.2 Propiedades térmicas.....	30
1.3.3 Propiedades Mecánicas	32
1.3.4 Otras propiedades.....	34
1.4 Caracterización fisicoquímica de nanocompuestos y zeolitas.	35
1.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).	35
1.4.2 Caracterización por difracción de Rayos X (DRX)	35
1.4.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).	36
1.4.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	36
1.4.5 Otras Técnicas de Caracterización de Nanopartículas y Nanocompuestos	36
2 Capítulo 2. Planteamiento del problema e hipótesis.	38
2.1 Planteamiento del problema	38
2.2 Hipótesis.....	39
3 Capítulo 3. Objetivos	40
3.1 General.....	40
3.2 Específicos	40
4 Capítulo 4. Metodología experimental	41
4.1 Síntesis de zeolitas ZSM-5.	41
4.2 Caracterización fisicoquímica de zeolita ZSM-5.....	42

4.3	Preparación de matriz poliolefínica reforzada con ZSM-5.....	45
4.4	Evaluación de propiedades térmicas y mecánicas de materiales compuestos de polipropileno con zeolitas ZSM-5.	48
5	Capítulo 5. Resultados y discusión.	51
5.1	Caracterización fisicoquímica de las partículas nanoestructuradas obtenidas mediante síntesis hidrotermal.	51
5.2	Evaluación térmica y mecánica del polipropileno reforzado ZSM-5 y ccial. ...	66
5.2.1	Propiedades mecánicas del material compuesto.	66
5.2.2	Propiedades térmicas.	74
6	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	86
6.1	Conclusiones.....	86
6.2	Recomendaciones.....	87
	Bibliografía	93

Lista de figuras

Figura 1 Componentes de la estructura de zeolitas.....	19
Figura 2 Mecanismo de síntesis de zeolitas utilizando el método solvotermal.....	25
Figura 3 Difractómetro Panalytical X'Pert	42
Figura 4. Microscopio electrónico de barrido JEOL 7100F	43
Figura 5. Espectrómetro infrarrojo Advantage FTIR 8400 SHIMADZU	44
Figura 6. Equipo ASAP 2020 de Micromeritics	44
Figura 7. Analizador térmico TGA SDT Q600.....	45
Figura 8. Reómetro de torque Thermo Scientific	47
Figura 9. Molino de cuchillas	47
Figura 10. Prensa de moldeo por compresión y probetas moldeadas	49
Figura 11. Probetas de tensión elaboradas	50
Figura 12. Máquina universal de ensayos	50
Figura 13. Fotografía de la Zeolita ZSM-5 obtenida en el laboratorio	51
Figura 14. Mecanismo de formación de zeolita ZSM-5 por tratamiento hidroterma.	52
Figura 15. Morfología de partículas sintetizadas.....	53
Figura 16. Histogramas de distribución de tamaños de partículas de ZSM-5 y ccial.....	55
Figura 17. Espectros de DRX de zeolita ZSM-5.	57
Figura 18. FTIR Zeolitas ZSM-5 sintetizada en el laboratorio y comercial.	60
Figura 19. Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ de zeolitas.....	62
Figura 20. Diámetro promedio de poro de zeolitas.	63
Figura 21. Termogramas TGA de zeolitas sintetizadas.	64
Figura 22. Curvas de tensión deformación de polipropileno cargado con ZSM-5 1%.	67
Figura 23. Ensayo de tensión del polipropileno puro.	69
Figura 24. Módulo de elasticidad del polipropileno cargado con Zeolitas ZSM-5 y ccial .	70
Figura 25. Resistencia a la tensión del polipropileno cargado con diferentes porcentajes de ZSM-5 sintetizadas y zeolita ccial.....	72
Figura 26. Deformación en ruptura de la matriz polimérica reforzada respecto al polipropileno puro.....	73
Figura 27. Curvas de cristalización y de fusión del polipropileno reforzado con ZSM-5 y zeolita ccial.....	76
Figura 28. Temperatura de fusión, entalpia de fusión y porcentaje de cristalización del polipropileno reforzado con ZSM-5 y ccial, 1% p/p y 5% p/p.	77
Figura 29. Temperatura de cristalización, entalpia de cristalización del polipropileno reforzado con ZSM-5 y ccial, 1% p/p y 5% p/p.	79
Figura 30. Temperatura de cristalización, entalpia de cristalización del polipropileno reforzado con ZSM-5 y ccial, 1% p/p y 5% p/p.	81

Figura 31. Variación de la temperatura de degradación del polipropileno reforzado con ZSM-5 y zeolita ccial al 1% y 5% p/p. 83

Figura 32. Porcentaje de pérdida de peso del polipropileno cargado con ZSM-5 y zeolita ccial. 84

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1 Clasificación estructural de Zeolitas.....	20
Tabla 2. Propiedades mecánicas del polipropileno.....	27
Tabla 3. Propiedades térmicas del polipropileno	28
Tabla 4. Características físicas de las muestras de ZSM-5 sintetizadas con diferentes tiempos de cristalización.	59
Tabla 5. Propiedades estructurales de la zeolita comercial y las zeolitas sintetizadas....	61
Tabla 6. Parámetros estructurales de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas por método hidrotermal que se afectan por la variación del tiempo de cristalización	65
Tabla 7. Propiedades del polipropileno reforzado con zeolita ZSM5 sintetizada en el laboratorio y zeolitas comerciales.....	68
Tabla 8. Propiedades térmicas del polipropileno reforzado con ZSM-5 y zeolita comercial 822 derivados de los termogramas de DSC.	80
Tabla 9. Temperatura de degradación y % de pérdida de peso del polipropileno reforzado con ZSM-5 sintetizada y zeolita comercial.....	85

Introducción

La utilización de materiales poliméricos se hace cada vez más popular en diferentes procesos y aplicaciones industriales, como en la industria de plásticos, empaques para alimentos, embalajes, películas delgadas, sector automotriz, entre otras. Dentro de estos materiales poliméricos, el polipropileno, disponible comercialmente, presenta buena estabilidad térmica, alta estabilidad química, fácil procesabilidad y bajo costo, en comparación con otros materiales poliméricos como el polietileno. Sin embargo, la aplicación del polipropileno es aun limitada, debido a su baja resistencia al impacto, especialmente en condiciones bajas de temperatura (Xu et al., 2016b). En este sentido, las investigaciones con respecto a este material se han enfocado en buscar nuevas alternativas que ayuden a potencializar sus propiedades mecánicas. Por lo tanto, las propiedades del polipropileno, disponible comercialmente, como el “*melt strength*”, la resistencia a la combustión, la conductividad térmica y en general las propiedades mecánicas, pueden ser potencializadas, utilizando partículas nanoestructuradas como reforzantes, masificando de esta manera su uso a nivel industrial (Hu, Chen, Zhao, & Liu, 2015).

En este sentido, es válido utilizar nanopartículas y materiales nanoestructurados como refuerzo de matrices poliméricas. Los materiales nanoestructurados y las nanopartículas, gracias a sus pequeñas dimensiones, son adecuadas para ser incrustadas dentro de las matrices poliméricas, puesto que al exhibir grandes áreas superficiales y pequeños tamaños favorecen su intercalación dentro de las cadenas poliméricas, reforzando, de esta manera el material polimérico. Los materiales compuestos exhiben propiedades únicas, que no se encuentran en compuestos tradicionales. Las propiedades excepcionales, de los materiales formados a partir de una matriz polimérica combinada con bloques de construcción inorgánicos a nanoescala, se deben a que poseen la ventaja de combinar las propiedades de los materiales inorgánicos como son rigidez, dureza, estabilidad térmica, con las propiedades de los materiales poliméricos, flexibilidad, ductibilidad, dieléctrica y procesabilidad, dando como resultado materiales con propiedades mejoradas comparadas con los compuestos puros (Kango et al., 2013).

Entre los materiales que se pueden utilizar para su uso como refuerzo, se encuentran las zeolitas, estas pueden ser utilizadas en diversos procesos como reforzantes de diferentes matrices, entre ellas, las de materiales poliméricos y en particular en la familia de las poliolefinas (Valdés, Pérez-Cordoves, & Díaz-García, 2006).

En la década pasada, y aún hoy en día numerosos estudios han sido desarrollados para entender las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas. Entre las ventajas de la utilización de zeolitas, podemos mencionar: bajo costo de extracción, disponibilidad en grandes volúmenes y su excelente estabilidad en procesos químicos y térmicos (Narayanan, Vijaya, Sivasanker, Kennedy, & Jesudoss, 2015a).

Igualmente, las zeolitas pueden sintetizarse en el laboratorio, a partir de fuentes de silicio y aluminio. Entre las ventajas de utilizar zeolitas sintetizadas, podemos mencionar, la pureza de las mismas, puesto que las zeolitas naturales traen consigo trazas de contaminantes, que pueden interferir en los procesos de utilización final de la zeolita. Un aspecto importante en la síntesis de zeolitas, es entender el proceso de cristalización, esto ha sido una meta por muchos años y varios grupos han revisado los progresos en la ciencia de las zeolitas. El entendimiento del proceso de cristalización permite controlar la morfología y el tamaño de los cristales. La preparación de cristales de alta calidad es esencial para la determinación estructural de los materiales (Lethbridge, Williams, Walton, Evans, & Smith, 2005).

De otro lado, se sabe que el control del tiempo de cristalización de las partículas nanoestructuradas es fundamental, puesto que de este depende la morfología, el tamaño y área de superficie que exhiben estas partículas. Estas características físicas de las partículas nanoestructuradas son esenciales para determinar el efecto de la partícula cuando son utilizadas como refuerzo de materiales poliméricos (Baradaran, Sohrabi, Moghimpour Bijani, & Royaei, 2015a).

Los materiales poliméricos sintéticos están reemplazando rápidamente a los materiales tradicionales, tales como, metales y materiales poliméricos naturales. La mayoría de estos materiales poliméricos sintéticos tienen propiedades mecánicas inferiores (resistencia a la tensión, módulo de elasticidad) y baja resistencia a condiciones ambientales, inflamabilidad y propiedades térmicas. Las partículas inorgánicas nanoestructuradas incorporadas a este tipo de matrices, mejoran considerablemente las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de los materiales compuestos (Kumar, Depan, Singh Tomer, & Singh, 2009).

Los compuestos poliméricos convencionales, con incorporación de partículas de refuerzo del orden de los micrómetros, mejoran las propiedades térmicas y mecánicas del polímero. Sin embargo, cuando se utilizan partículas nanoestructuradas estas propiedades se incrementan aún más. Estas propiedades, están relacionadas con la fracción de volumen, forma y el tamaño de las partículas de refuerzo. Cuando los reforzantes tienen partículas en el rango de los nanómetros, sus mezclas con matrices poliméricas se llaman nanocompuestos o materiales compuestos (Salim & Ho, 2015). El primer caso exitoso de matrices poliméricas reforzadas con nanopartículas, fue reportado por el grupo Toyota, mezclando motmorillonita y Nylon (Sinha Ray & Okamoto, 2003). La adición de pequeñas cantidades de nanopartículas o partículas nanoestructuradas a matrices poliméricas, representa notables mejoramientos en las propiedades físicas y mecánicas, comparadas con las propiedades de un compuesto polimérico tradicional. Las propiedades térmicas y mecánicas incluyen: temperatura de transición vítrea, conductividad eléctrica, conductividad térmica, módulo de Young, resistencia a la tensión, entre otras (Pavlidou & Papispyrides, 2008^a). El mejoramiento en las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales compuestos, se debe principalmente, a las dimensiones del reforzante que generan una fuerte interacción entre la nanopartícula o las partículas nanoestructuradas y la matriz polimérica. En la literatura existen reportes donde se verifican las ventajas de la incorporación de nanopartículas a matrices como poliamida, polipropileno y poliestireno (Peponi, Puglia, Torre, Valentini, & Kenny, 2014) (Salim & Ho, 2015). Algunos trabajos reportan que la adición de nanopartículas o partículas nanoestructuradas con altos

contenidos de aluminio y silicio, como las zeolitas, mejoran las propiedades térmicas y mecánicas de fibras poliméricas (Hao et al., 2016).

Teniendo en cuenta lo anterior, en este proyecto de investigación, se evaluó la influencia de la adición de partículas nanoestructuradas de tipo zeolitas ZSM-5 a matrices poliméricas de polipropileno con respecto a las propiedades térmicas y mecánicas del polímero. Las zeolitas ZSM-5 fueron sintetizadas por método hidrotermal variando el tiempo de cristalización (24, 48 y 120 horas) y manteniendo una temperatura fija de 150 °C. Las partículas nanoestructuradas, se caracterizaron morfológica, estructural y fisicoquímicamente utilizando difracción de Rayos X (DRX), análisis Infrarrojo (FTIR), microscopía electrónica de Barrido (SEM), análisis de área superficial y volumen de poro por adsorción de nitrógeno (BET) y termogravimetría.

El material compuesto, se preparó por mezclado en fundido del polímero y la posterior adición de la partícula nanoestructurada (1-5%) en reómetro de torque. Las propiedades mecánicas se evaluaron de acuerdo con la norma ASTM D638 determinándose el Modulo de Young, resistencia a la tensión y deformación en ruptura. Las propiedades térmicas fueron evaluadas por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los resultados mostraron la síntesis de Zeolita ZSM-5 de forma esférica. El análisis morfológico evidenció tamaños de partículas en el rango de $174,27 \pm 95,37$ nm, $210,87 \pm 94,93$ nm, y de $264,71 \pm 95,36$ nm, para los tiempos de cristalización de 24, 48 y 120 horas respectivamente. En el análisis por Difracción de Rayos X se observaron los picos característicos de las estructuras tipo MFI correspondientes a $2\theta = 7.92^\circ$, 8.77° , 14.76° , 23.07° , 23.69° , 23.92° y 24.40° , los cuales están asociados con los planos intercristalinos [101], [020], [301], [051], [303], [313] y [610], indicando la presencia de estructura cristalina ordenada. El análisis FTIR indicó, la presencia de los grupos funcionales característicos de la zeolita. El análisis de superficie (BET) mostró isotermas de adsorción – desorción tipo IV, con áreas de superficie 261, 337 y 308 m²/g para los tiempos de cristalización de 24, 48 y 120 horas respectivamente.

Igualmente, los resultados mostraron la modificación de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. Se evidenció incrementos en el módulo de Young y disminución de la deformación en ruptura en presencia de bajos porcentajes ZSM-5 (1%). Respecto a las propiedades térmicas, el material compuesto no presento cambios significativos en la temperatura de cristalización y de fusión en relación al polipropileno puro, sin embargo, se evidenció una disminución en la temperatura de degradación del polímero, lo cual pudo deberse a que la zeolita promovió reacciones catalíticas que aceleraron la degradación del material.

Se espera que los impactos de esta investigación sean de gran utilidad para la industria que utiliza el polipropileno para varias aplicaciones. El material compuesto a partir de polipropileno y pequeños porcentajes de ZSM-5 1%, procesado en el laboratorio de ITM, mostro un mejoramiento de las propiedades mecánicas de la matriz polimérica sin mostrar mayor afectación de la propiedad térmica, haciendo de esta manera que se amplíen la gama de posibilidades de utilizar este material a nivel industrial sin un mayor incremento en los costos de manufactura.

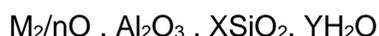
1. Capítulo 1. Estado del Arte y Marco Teórico

1.1 Zeolitas

Las zeolitas son sólidos microporosos altamente cristalinos, constituyen un grupo de aluminosilicatos hidratados compuesto por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, los cuales comparten uno de sus vértices para formar estructuras abiertas altamente estables (Narayanan et al., 2015a).

Las zeolitas se forman en la naturaleza como resultado de las reacciones químicas entre el material volcánico y el agua salada a temperaturas de 27 a 550 °C, en un rango de pH entre 9 – 10 y tardan millones de años en completar la reacción química. En la formación natural de las zeolitas, interfieren varios tipos de contaminantes como hierro Fe^{+2} , cuarzo (SiO_2) y otros cristales de zeolitas amorfos que intervienen negativamente en las reacciones catalíticas o de mejoramiento de materiales oleofinica (Valdés et al., 2006).

Las zeolitas sintéticas a diferencia de zeolitas naturales, pueden manufacturarse en fases puras. Los principales materiales usados para sintetizar zeolitas son la sílice y la alúmina. Estos minerales se encuentran ampliamente en la naturaleza y se pueden aprovechar para fabricar diversos tipos de partículas nanoestructuradas. La fórmula empírica de las zeolitas se relaciona a continuación:



Donde M representa el catión intercambiable de valencia n. M generalmente es un ion metálico del grupo I o del grupo II. Las estructuras de las zeolitas contienen dos tipos de unidades estructurales: primaria y secundaria. Estas estructuras son de tipo tridimensional en las cuales los sitios poliédricos son enlazados por átomos de oxígeno (Alastuey et al., 2002).

Las zeolitas son ampliamente utilizadas en la refinera de petróleo y en la industria, como catalizadores heterogéneos, adsorbentes selectivos, intercambiadores iónicos y para purificación de agua. Cerca de 190 clases de zeolitas habían sido codificadas hasta 2010 y cada año aparece un nuevo número de zeolitas (Narayanan et al., 2015a).

Dos características particulares de las zeolitas que generalmente se consideran como materiales reforzantes para matrices poliméricas son: la capacidad de las partículas de silicio para dispersarse dentro de sus capas individuales y la capacidad de afinar su superficie química a través de reacciones de intercambio de iones con cationes orgánicos

e inorgánicos. Estas dos características están relacionadas con el grado de dispersión de las capas de silicatos en la matriz polimérica (Sinha Ray & Okamoto, 2003).

Las zeolitas se construyen a partir de bloques de aluminosilicatos interconectados de unidades tetraédricas de AlO_4 y SiO_4 , las cuales forman estructuras tridimensionales unidas a sistemas de canales y de microporos bien definidas. Las zeolitas al poseer un alto grado de apertura de poros y naturaleza porosa, presentan elevadas áreas de superficie. Además de tener propiedades únicas como la estabilidad térmica, fuerte acidez y presencia de espacios de tamaño nanométrico dentro de sus poros. Las zeolitas al tener espacios dentro de sus poros de tamaño nanométrico pueden ser consideradas como partículas nanoestructuradas (Kim, Rajesh, & Yu, 2013).

Entre las características cristalográficas principales de las zeolitas se pueden evidenciar los sistemas de canales y jaula. Los sistemas de canales se clasifican de acuerdo al número de oxígenos o átomos- T que forman una ventana junto con la dimensión geométrica de los dos canales dimensionales abriéndose. Por definición los átomos T necesarios para construir un canal son seis. Las jaulas pueden ser definidas como grandes cavidades de diámetro mayor que los canales. Son accesibles únicamente a través del sistema de canales. La jaula más simple está formada por el cruce de dos sistemas de canales (Ghobarkar, Schäfer, & Guth, 1999).

Las unidades primarias de construcción para las zeolitas son los tetraedros y las unidades de construcción secundaria corresponden a arreglos geométricos de los tetraedros. Las unidades de construcción secundaria pueden ser simples poliedros tales como cubos, prismas hexagonales o cubos octaédricos. Estas estructuras pueden ser formadas por unidades de construcción secundarias repetidas y de acuerdo con esto, ellas pueden ser clasificadas en 8 grupos (Georgiev & Bogdanov, 2009). En la figura 1 se presentan los componentes de la estructura de las zeolitas.

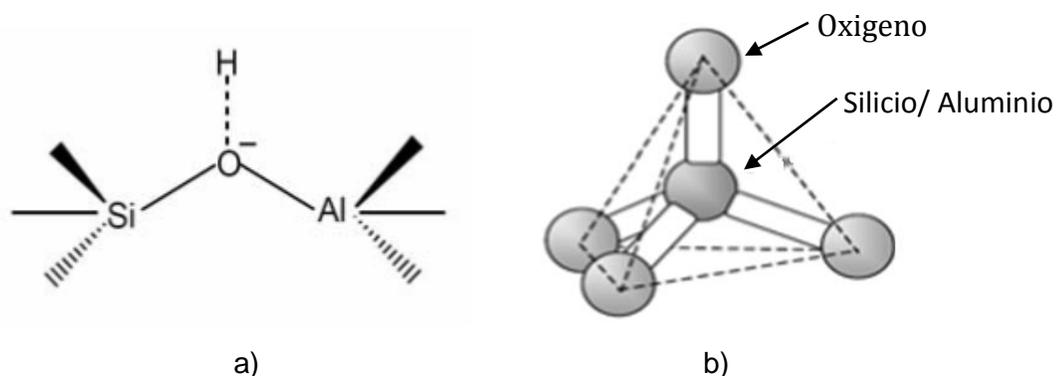


Figura 1 Componentes de la estructura de zeolitas. Adaptada de (Georgiev & Bogdanov, 2009).

La estructura abierta de la zeolita consiste de muchos canales y/o cavidades interconectadas de tamaño discreto los cuales son ocupados por cationes o moléculas de agua. Cada tetraedro de AlO_4 tiene en la estructura una carga negativa formando una red la cual es balanceada por un catión. Los cationes, a su vez pueden ser intercambiados reversiblemente por otros iones de igual carga en medio acuoso. El intercambio catiónico

en la estructura de la zeolita provoca la reducción del diámetro de poro de los canales de la zeolita. El agua puede ser removida por la aplicación de calor (Haag, 1994).

Las unidades de construcción secundaria pueden ser arreglos simples de tetraedros con 4, 6, 8, 10 o más anillos. Además, otros factores como la localización, tamaño y los cationes estructurales de coordinación pueden influir el tamaño de poro. En la tabla 1, se muestra una clasificación sencilla de las unidades de construcción secundaria y sus abreviaturas (Georgiev & Bogdanov, 2009).

Tabla 1 Clasificación estructural de Zeolitas

Número de tetraedros unidos	Unidades de construcción secundaria	Abreviatura
4	Anillo de 4 oxígenos	S4R
5	Anillo de 5 oxígenos	S5R
6	Anillo de 6 oxígenos	S6R
8	Anillo de 8 oxígenos	S8R
8	Anillo de 4 - 4 oxígenos	D4R
12	Anillo de 6 - 6 oxígenos	D6R
16	Anillo de 8 - 8 oxígenos	D8R

Nomenclatura: S = simple, D = doble, R = anillo.

Un tipo de zeolita denominada *Zeolite Socony Mobil-5* y abreviada como ZSM-5, es una de las clases más importantes de catalizadores zeolíticos que fue sintetizada por primera vez en el año de 1967 por científicos de la Mobil Oil Aragauer y Landolt (Narayanan et al., 2015a). ZSM-5 pertenece a las zeolitas clasificadas como estructuras tipo mordenita con estructura invertida tipo MFI (MFI por sus siglas en inglés). Este tipo de zeolitas son materiales sintéticos. La analogía natural de la ZSM-5 fue descubierta en la Antártica, su estructura consta de canales de intersección bidireccional, uno en línea recta y los otros sinusoidales con 10 anillos estructurales abriéndose. Pentasil es el nombre genérico de este tipo de zeolitas. Entre las características más notables de las zeolitas ZSM-5 se encuentra su alta estabilidad térmica, resistencia a la desactivación, alta acidificación, forma molecular y selectividad, propiedades que provienen de su estructura única. Igualmente, gracias a estas propiedades, se puede diferenciar de otro tipo de zeolitas como la zeolita Y y la Mordenita (Fouad, Mohamed, Hassan, & Ibrahim, 2006).

La zeolita comercial ZSM-5 es un material microporoso compuesto de Si/Al en una razón molar de 50/19 respectivamente y de cristalinidad relativa mayor al 90%. Son importantes en catálisis ácida debido a la estructura de sus poros y a su acidez intrínseca, además la distribución bimodal de sus poros las hace atractivas para el mejoramiento de compuestos moleculares (C. Zhang, Liu, Xu, & Wan, 2003).

Las zeolitas de tipo estructural ZSM-5 adicionadas a compuestos moleculares de tipo orgánico, tienen un gran potencial de aplicación en diversos campos de la industria moderna relacionados con procesos de catálisis, adsorción y separación. Estos materiales son aprovechables gracias a que poseen, entre otras características, gran área superficial, tamaño de poro ajustable y alta estabilidad térmica y química (Tao et al., 2013).

Los materiales nanoestructurados, específicamente las zeolitas, recientemente, han recibido mucha atención, debido a sus propiedades físicas, químicas y electrónicas únicas. Las zeolitas nanoestructuradas ZSM-5, tienen la ventaja de poseer altas áreas superficiales, tamaño ajustable de partícula y naturaleza heterogénea. Además, las zeolitas ZSM-5 tienen ciertas características superficiales, que le permiten ampliar aún más el espectro de aplicaciones a nivel industrial. Dentro de esas propiedades, podemos mencionar: flexibilidad, que les confiere a las zeolitas la posibilidad de optimizar su estructura, para maximizar su estabilización por fuerzas de Van der Waals; presentan gran variedad de sitios activos que pueden acomodar o albergar moléculas reactivas tanto en el interior como en la superficie. La posición de estos sitios activos dentro de la estructura de la zeolita es esencial para selectividad. Pueden existir efectos estéricos que impiden la formación de estados de transición, afectando de esta manera, la actividad catalítica y la selectividad de las zeolitas; sin embargo, gracias al tamaño ajustable de las partículas de zeolitas, se puede mejorar el fenómeno de impedimento estérico. Además de la naturaleza hidrofílica y polar, características de las zeolitas (Mohamed, Zidan, & Fodail, 2007). Además, las zeolitas presentan en su estructura grupos OH que le confieren polaridad a la molécula, lo que conlleva a que busque compatibilizarse con moléculas afines, es decir moléculas hidrofílicas. En general, las zeolitas son polares, hidrofílicas y tienen la capacidad de realizar intercambio iónico, gracias a los grupos de silicio y aluminio que presenta en su estructura.

1.2 Métodos de síntesis de zeolitas ZSM-5

Los esfuerzos por sintetizar zeolitas se remontan a 1862. Los intentos de sintetizar estas zeolitas se centraron en condiciones mineralógicas que involucraron altas temperaturas (T superior a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) y altas presiones (P superior a 100 bar). En 1948 Barrer sintetizó la primera zeolita sin contrapartida natural. Sin embargo fue solo hasta la década de 1940 cuando se inicia la síntesis a escala industrial; a partir de este año autores como Georgiev y colaboradores desarrollaron síntesis hidrotérmica de zeolitas utilizando metales alcalinos de aluminosilicatos en gel a condiciones bajas de temperatura (aproximadamente $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presión autógena (Georgiev & Bogdanov, 2009). En 1961 Barrer y Denny reportaron síntesis de zeolitas utilizando cationes de tetrametilamonio, evidenciaron que la adición de iones de alquilamonio a geles de aluminosilicatos de sodio incrementa la relación Si/Al en la estructura de la zeolita (Zaarour, Dong, Naydenova, Retoux, & Mintova, 2014). El uso de materiales orgánicos en la síntesis de zeolitas se expandió rápidamente luego del trabajo inicial de Barrer y Deni (Davis & Lobo, 1992).

Debido a la importancia industrial de estos minerales, muchos esfuerzos se han hecho para entender el mecanismo de síntesis responsable desde sus precursores. Las síntesis de zeolitas de aluminosilicatos involucran mezclas de especies de silicio y aluminio, cationes metálicos, moléculas orgánicas y agua, los cuales son mezclados y tratados por diversos mecanismos de reacción o síntesis para ser convertidos en zeolitas microporosas cristalinas (Byrappa & Adschiri, 2007).

Mintova y Valtchev estudiaron el efecto de utilizar diferentes fuentes de silicio en la síntesis de zeolitas tipo MFI (ZSM5), obtuvieron cristales de 15, 25 y 50 nm. Van Grieken y

colaboradores reportaron cristales de MFI (ZSM-5) entre 10 y 100 nm, los cuales fueron obtenidos utilizando mezclas homogéneas supersaturadas con un tiempo de cristalización de 24 horas en condiciones hidrotermales. Recientemente Iwakai y colaboradores utilizaron un polioxietileno como surfactante para la síntesis de ZSM-5 y reportaron que el tamaño de la partícula disminuye con el aumento de la concentración de polioxietileno (0 – 15). Los autores obtuvieron cristales de 25 a 30 nm (Morales-Pacheco et al., 2011).

1.2.1 Reacción hidrotermal

La mayoría de las zeolitas son sintetizadas bajo condiciones hidrotermales, en condiciones alcalinas de reacción. Tradicionalmente las investigaciones de síntesis de zeolitas, fueron basadas principalmente en la observación de los productos finales en relación con el cambio de los reactantes y las condiciones de proceso (Narayanan, Vijaya, Sivasanker, Kennedy, & Jesudoss, 2015b). Recientemente utilizando resonancia magnética nuclear, se ha obtenido información de la estructura del silicato durante la mezcla de síntesis y en las interacciones entre la especie de silicato y la estructura orgánica (de Moor, Beelen, & van Santen, 1999).

Para sintetizar zeolitas de tipo MFI (ZSM-5) en condiciones hidrotermales, en el sistema de reacción debe de existir una fuente de aluminio, una fuente de silicio y un compuesto orgánico utilizado como patrón de reacción. El Tetrapropilamonio (TPA) fue la primera molécula orgánica reportada en la literatura utilizada como patrón para síntesis de zeolitas, por su capacidad de inducir la formación de ZSM-5. El Tetrapropilamonio (TPA) permite la síntesis de este tipo de zeolitas con una proporción de Si/Al desde 25 hasta infinito. Otras moléculas reportadas en la literatura utilizadas para inducir la formación de ZSM-5 se encuentran: 1,6 hexanediol y 1 propanol. (Gaag, Jansen, & Bekkum, 1985).

Las rutas de procesos de cristalización, así como la morfología y propiedades singulares (distribución y tamaño de cristal) de las zeolitas tipo MFI, son influenciadas por diferentes variables como: las fuentes de silicio y aluminio, el contenido de aluminio, la relación patrón/silicio, la naturaleza de los cationes presentes en el medio de reacción, la alcalinidad, la temperatura de cristalización, la presencia de semilla, el contenido de agua entre otras, las cuales determinaran el tamaño, el área de superficie y el porcentaje de cristalización de las zeolitas ZSM-5. (Van Grieken, Sotelo, Menéndez, & Melero, 2000).

El mecanismo convencional para síntesis de zeolitas ZSM-5 propuesto por Van Grieken y colaboradores es comúnmente entendido como un proceso en solución que se lleva a cabo en dos pasos: nucleación (formación de la primera y más pequeña entidad cristalina) y crecimiento del cristal alrededor de este núcleo. (Van Grieken et al., 2000).

La síntesis de zeolitas ZSM-5 desde hidrogeles, ocurre a través de un proceso de policondensación de los polianiones de aluminosilicatos precursores direccionados por estructuras llamadas agentes directores o patrones. Estos patrones pueden ser moléculas neutras o cargadas, orgánicas o inorgánicas. Los patrones juegan varios roles en el proceso de zeolitización, entre ellos, alteran la química del gel y favorecen la formación de oligómeros típicos en solución, direccionan la condensación directa de estas unidades en

estructuras específicas, las cuales se estabilizan a través de interacciones electrostáticas y de dispersión en los microporos en los que son atrapados (Fouad et al., 2006).

La ruta de síntesis hidrotermal, es una técnica para sintetizar materiales nanoestructurados cristalinos de óxidos metálicos o hidróxidos a partir de soluciones acuosas de sales metálicas, en las cuales el tamaño, la morfología y la estructura son controlables. La baja solubilidad para la formación del óxido metálico, ocasiona un grado extremadamente alto de supersaturación del óxido metálico y así permite la formación de las partículas. La modificación de la superficie puede ser iniciada durante la síntesis hidrotermal. Debido a la alta energía de superficie, las nanopartículas muestran una fuerte tendencia a formar agregados con otras. (Sue et al., 2011).

La técnica hidrotermal no solamente ayuda en el procesamiento de nanopartículas mono-dispersas y altamente homogéneas sino también es una técnica muy atractiva para la síntesis de nanohíbridos y nanocompuestos. El proceso hidrotermal puede ser definido como una reacción heterogénea en presencia de solventes acuosos o minerales a condiciones de baja presión y temperatura moderada para disolver y recrystalizar los materiales. Entre las ventajas de utilizar este método de síntesis podemos mencionar: síntesis de productos altamente puros y cristalinos, cristales simétricos, compuestos metaestables con propiedades únicas, estrecha distribución de tamaño de partículas, baja temperatura de síntesis, amplio rango de composiciones químicas, bajo requerimiento de energía, corto tiempo de reacción para el crecimiento de los cristales con modificaciones polimórficas, crecimiento de cristales con baja solubilidad, entre otras. La técnica desde el punto de vista económico es bastante atractiva puesto que reduce los tiempos de reacción (Namratha & Byrappa, 2012).

Para el procesamiento de nanopartículas, la técnica hidrotermal ofrece ventajas especiales por la alta difusividad controlada y el fuerte medio solvente en un sistema cerrado. Los nanopartículas requieren control sobre sus características físicas y químicas para ser utilizados como materiales funcionales. Como el tamaño es reducido al rango de los nanómetros exhiben propiedades físicas y mecánicas peculiares e interesantes como: incremento en la resistencia mecánica, alta difusividad, resistencia eléctrica y calor específico mayor comparado con los compuestos convencionales (Gleiter, 1990).

Una variable importante en la síntesis de zeolitas en condiciones hidrotermales es el medio alcalino, puesto que este tiene notable influencia en la formación de los agregados y en el comportamiento de cristalización de la zeolita. La adición de cristales de SiO₂ (semillas) a la cristalización, muestra la importancia de la agregación de las unidades primarias en el proceso de nucleación. El crecimiento de los cristales depende del incremento de la temperatura, por tanto, el proceso es una reacción controlada, la cual probablemente involucra la integración de unidades primarias en el crecimiento de los cristales (de Moor et al., 1999).

1.2.2 Procesamiento Sol – Gel

Este método ha sido ampliamente estudiado y aplicado para la preparación de nanopartículas porosas gracias a varias ventajas, entre las cuales podemos mencionar alta homogeneidad de los materiales obtenidos, baja temperatura de aplicación y versatilidad de proceso. Este método ha sido aplicado satisfactoriamente para la preparación de nanopartículas de TiO_2 . En la literatura se encuentran reportadas las condiciones óptimas de reacción de síntesis. Bessekhoud y coautores investigaron las principales condiciones de síntesis tales como cantidad de solvente, agua, tiempo de reflujo y temperatura de reflujo (Zaarour et al., 2014). Diversas investigaciones se han realizado con respecto a los efectos de la temperatura hidrotermal y el tiempo de hidrólisis ácido – base en la estructura y la actividad fotocatalítica de los nanocristales mesoporosos de TiO_2 (Behnajady, Eskandarloo, Modirshahla, & Shokri, 2011).

El crecimiento de cristales mediante esta técnica ha demostrado ser muy versátil y capaz de producir a temperatura ambiente cristales con un alto grado de perfección. La principal ventaja de este método de crecimiento es que el número de núcleos centrales es reducido dentro del gel y así cristales de alta calidad pueden estar creciendo de soluciones reactantes, mientras que, en ausencia de gel se producen productos amorfos o policristalinos.

En contraste con los métodos descritos, los cristales pueden ser observados prácticamente en todas las etapas de crecimiento lo que permite lograr un óptimo tamaño sin perturbar el proceso de cristalización. Para desarrollar el método se han adoptado dos técnicas: i) la difusión de uno o más reactantes dentro del gel preformado, ii) la mezcla de todos los componentes antes de la formación del gel, ambos han sido utilizados para preparar cristales de zeolita (Lethbridge et al., 2005).

En el artículo Lethbridge y colaboradores, se menciona el primer reporte de un método sol-gel para preparar zeolitas sintéticas fue publicado por Ciric en 1976. En este trabajo se formó un gel viscoso de Carbopol 934 disponible comercialmente como un polímero acrílico ácido, hidróxido de sodio y soluciones patrones que contenían los reactivos para el crecimiento de cristales. El crecimiento de los cristales tardó dos semanas y se produjo una mezcla de silicatos de estructuras definidas. Se obtuvieron partículas del orden de 100 micrómetros y adicionalmente se obtuvo Gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) como subproducto (Lethbridge et al., 2005).

En el mismo artículo se cita el trabajo de Joshi y Bhoskar los cuales reportaron el uso del método sol-gel a temperatura ambiente para la preparación de materiales de silicatos descrita como una clase de zeolitas a la cual llamaron VSZ. La forma de los cristales fue observada desde la interface de alúmina de sodio y solución de silicato en el recipiente de reacción. Este material, sin embargo, no fue caracterizado. El método sol – gel es potencialmente útil para el crecimiento de un gran número de cristales de zeolitas con alta calidad y a temperatura ambiente (Lethbridge et al., 2005).

1.2.3 Método Solvotérmico

En el artículo de Franz Schmidt y colaboradores, se menciona que Bibby y Dake reportaron la síntesis de aluminosilicatos y sílice desde una mezcla no acuosa. La sílice es producida desde etilenglicol o propanol, sílica pirogénica e hidróxido de sodio entre 15 y 25 días a 150 °C, el tamaño de las finas partículas obtenidas disminuyó aún más al adicionarle aluminio. Esto puede ser propuesto para sistemas de solventes viscosos, que reducen las corrientes de convección que reducirán la nucleación secundaria y la cristalización por sedimentación, favoreciendo la formación de cristales alargados de manera similar a los obtenidos por técnicas microgravitación (Schmidt et al., 2013).

El método solvotermal de síntesis es aplicado como una alternativa de calcinación para la promoción de la cristalización, bajo condiciones moderadas de temperatura, en el siguiente esquema se ilustra detalladamente el desarrollo del proceso.

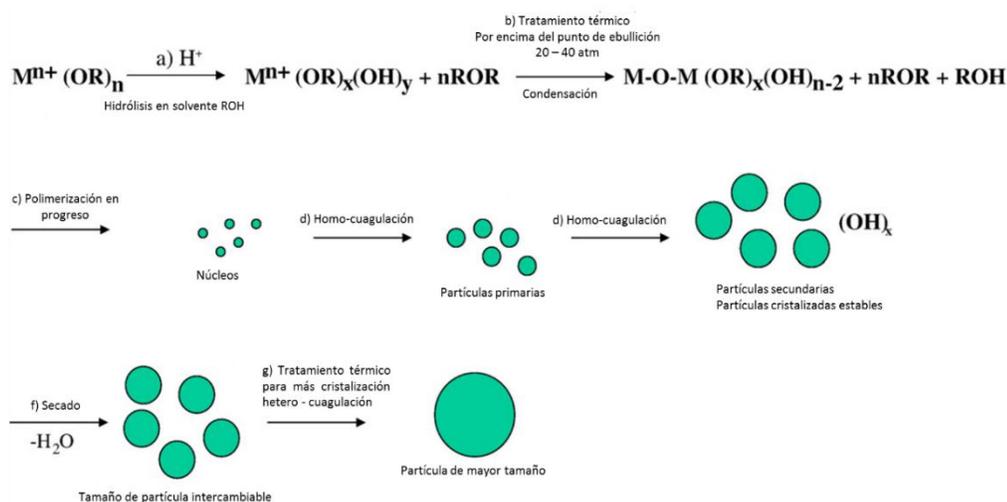


Figura 2 Mecanismo de síntesis de zeolitas utilizando el método solvotermal. Adaptado de (Jeon & Kang, 2008).

En la figura se observa que la cristalización de los núcleos de los óxidos metálicos se desarrollan dentro de las partículas primarias vía homo – coagulación (d,e). La cristalización de las partículas de óxido metálico es alcanzada antes de la calcinación (f), sin embargo, para obtener la estructura requerida es necesario el paso de tratamiento térmico. Las nanopartículas obtenidas mediante este proceso son más finas que las que se obtienen por otros métodos, entre ellos el método sol – gel (Jeon & Kang, 2008).

El tratamiento solvotermal es eficiente en cuanto al control del tamaño de partícula, morfología, fase cristalina, superficie química a varias condiciones de reacción como temperatura, presión, especies de solventes, aditivos y tiempos de envejecimiento. En síntesis, las partículas preparadas utilizando el método solvotermal se han reportado más estables, tienen una gran área superficial y tamaño de partículas pequeños comparadas con otras obtenidas por diferentes métodos como sol – gel (Jeon & Kang, 2008).

En la síntesis solvotermal u organotermal se utilizan cantidades pequeñas de agua. Morris y Weigel discutieron los efectos de la pequeña cantidad de agua en estas reacciones de tamaño de cristalización. Sugirieron que ésta reduce la viscosidad del solvente, actúa como un agente de transporte y ayuda a la hidrólisis de las especies (Lethbridge et al., 2005).

1.2.4 Otros procesos de síntesis de zeolitas

Otros procesos de síntesis de zeolitas se han reportado en la literatura, los cuales no son de amplia utilización debido al costo del proceso. En esta sección se describen estos procesos para conocimiento general.

Entre estos métodos de síntesis podemos mencionar: síntesis de aspersión por llama con pequeñas cantidades de gas inerte. Está es una técnica rápida y es utilizada para sintetizar varios nanomateriales especialmente óxidos férricos y magnetitas (Strobel & Pratsinis, 2009). Existen también técnicas de síntesis por medio de arco de plasma inducido utilizando radiofrecuencia o microondas, uno de los principales inconvenientes del método es la utilización de altas temperaturas para alcanzar el tamaño deseado de las nanopartículas (Mandilas, Daskalos, Karagiannakis, & Konstandopoulos, 2013). El método solvotermal asistido por microondas posee algunas ventajas como: mejoramiento de la cinética de reacción, baja temperatura y reducción de tiempo de reacción, así como también permite un control global del tamaño de la partícula y de los procesos de agregados (La Porta et al., 2013). Existen otras técnicas tales como: procesos de coprecipitación de las correspondientes sales metálicas (Picasso, Gutiérrez, Pina, & Herguido, 2007), y síntesis electroquímica. Este último método es principalmente utilizado para sintetizar nano-partículas de plata y oro (Rabinal, Kalasad, Praveenkumar, Bharadi, & Bhikshavartimath, 2013).

Dado que en este trabajo se obtendrán zeolitas en el laboratorio, es conveniente realizar una recopilación de las características de síntesis (reactivos, equipos utilizados u condiciones de reacción) encontradas en la literatura. Estas características se observan a manera de resumen en el **Anexo A**.

1.3 Generalidades del polipropileno

El polipropileno es un polímero termoplástico que puede ser sintetizado por polimerización de moléculas de propileno. Se deriva de tres principales fuentes. Globalmente, la mayoría de los monómeros de polipropileno vienen de proceso de *cracking* que utiliza nafta la cual es una fracción de petróleo crudo. La segunda mayor fuente de producción de polipropileno proviene de la refinería de gasolina. Finalmente y la más reciente fuente de polipropileno es un nuevo proceso por el cual el propano es deshidrogenado a monómero de propileno los cuales son utilizados para producir polipropileno (Shubhra, Alam, & Quaiyyum, 2011). Dentro de las clases de polipropilenos, el isotáctico es el termoplástico más importante a nivel comercial, representando alrededor del 20% de la producción total de polioleofinas a nivel mundial. Su alta isotacticidad, junto con sus propiedades mecánicas y una estrecha distribución de peso molecular permiten un balance entre las propiedades físicas y

mecánicas, además de ser amigable ambientalmente existe otra cualidad que lo hace muy atractivo a la industria y es su bajo costo. Gracias a su bajo costo, baja densidad, alta estabilidad térmica y resistencia a la corrosión ha sido ampliamente utilizado en muchas aplicaciones tales como: fibras, películas para empaques de alimentos, producción de botellas, tubos, empaques y embalajes entre otros. Sin embargo, a pesar de todas estas ventajas, existen algunas desventajas en su aplicación. Pese a que la resistencia a la iniciación del rompimiento es elevada, en su la resistencia es baja, por tanto, cuando se presenta una falla mecánica, la matriz puede romperse fácilmente. Este problema principalmente se presenta a bajas temperaturas. Por lo tanto, se han hecho grandes esfuerzos para modificar sus propiedades mecánicas. Algunos de estos esfuerzos, por mejorar las propiedades mecánicas del polipropileno, se han encaminado a mezclarlo con relleno inorgánicos en forma de nanopartículas o de materiales nanoestructurados (D. Bikiaris, 2010).

El punto de fusión del polipropileno se encuentra reportado en un rango específico de temperatura, este rango ha sido establecido utilizando ensayos de calorimetría diferencial de barrido y corresponde al punto más alto de temperatura registrado en el gráfico de calorimetría diferencial de barrido. El punto de fusión del polipropileno isotáctico se encuentra entre 160 y 166 °C, dependiendo de su cristalinidad. A esta temperatura se alcanza el equilibrio de fase sólida y líquida.

La densidad del polipropileno es de 0,95 g/cm³. En las tablas 2 y 3 se indican las principales propiedades térmicas y mecánicas del polipropileno isotáctico (Shubhra et al., 2011).

Tabla 2. Propiedades mecánicas del polipropileno

Propiedad	Valor
Módulo de Young (GPa)	1,1 – 1,6
Alargamiento de rotura en tracción (%)	100 – 600
Carga de rotura en tracción (MPa)	31 – 42
Módulo de flexión (GPa)	1,19 – 1,75
Resistencia al impacto (Kj/m ²)	4 – 20
Dureza Shore D	72 - 74

Tabla 3. Propiedades térmicas del polipropileno

Temperatura	Valor
De fusión (°C)	160 – 170
Máxima de uso continuo (°C)	100
Transición Vítrea (°C)	-10
Coefficiente de expansión térmica ($1/10^{-6}$ K)	100 -180
Conductividad térmica a 23 °C (W/mK)	0.01 – 0.22
De degradación térmica	286

1.3.1 Poliolefinas reforzadas con zeolitas

Uno de los desafíos más importantes de la industria, fue la posibilidad de combinar las propiedades de los compuestos orgánicos e inorgánicos para formar un material con características únicas. El uso de estructuras orgánicas e inorgánicas, experimento un auge importante durante el desarrollo de la industria polimérica, cuando los materiales inorgánicos fueron utilizados como reforzantes de matrices poliméricas en aras de mejorar las propiedades de estos materiales. Aunque estos materiales pueden ser considerados como bifásicos, sus propiedades, no son simplemente la suma de las contribuciones individuales de ambas fases, puesto que existe un rol importante de sus interfaces sobre las características de los materiales (Sales, Dias, Dias, & Pimentel, 2005).

Tradicionalmente, los materiales poliméricos han sido reforzados con compuestos inorgánicos naturales o sintéticos, para mejorar sus propiedades o simplemente para reducir costos. Los reforzantes convencionales son materiales en forma de partículas, nanopartículas o fibras (Pavlidou & Papaspyrides, 2008b). Los mejoramientos incluyen incrementos en las propiedades mecánicas (módulo de elasticidad, incremento de la resistencia de tensión), mejora de propiedades a altas temperaturas, conductividad eléctrica, conductividad térmica, disminución en la permeabilidad de gases y la inflamabilidad e incrementos en la biodegradabilidad de los polímeros (Sinha Ray & Okamoto, 2003).

Las cargas son materiales que se adicionan a matrices poliméricas para mejorar sus propiedades físicas y/o disminuir los costos del material compuesto. Las cargas pueden ser clasificadas de acuerdo a su fuente, función, composición y morfología. De acuerdo con su composición química y los efectos sobre las propiedades físicas de la matriz, los reforzantes se clasifican en tres categorías: no reforzantes, semireforzantes y reforzantes. La eficiencia de la carga en las propiedades físicas del material compuesto, está directamente relacionada con el tamaño de la partícula, entre más pequeña sea la partícula de refuerzo se lograrán mejores resultados. Las estructuras de los materiales reforzantes van desde formas geométricas precisas, tales como, esferas, hexágonos o fibras cortas, hasta masas irregulares. Una partícula con una alta relación de aspecto tiene mayor refuerzo que una más esférica. Las cargas que tienen una amplia distribución de tamaño

de partícula, tienden a presentar un mejor empaquetamiento en la matriz polimérica. En síntesis, las propiedades de los polímeros reforzados con partículas están determinadas, entre otras, por las propiedades de los componentes, la forma de las cargas, la morfología del sistema y por las interacciones interfaciales matriz – reforzante (Tsou & Waddell, 2004).

Las cargas reducen la contracción durante el moldeo, tienen menor costo y mejoran la resistencia. También se pueden usar para aumentar las propiedades eléctricas y como aislamiento térmico. Ejemplos: Aserrín, Vidrio, Mica (Cardona Santiago, Peláez Daniel, 2013).

Entre las cargas reforzantes, las más utilizadas son las microesferas de vidrio, cuyo interés principal reside en su geometría que reparte regularmente los esfuerzos de las piezas, evitando de esta forma las concentraciones de tensiones. Entre las cargas no reforzantes, las más utilizadas son de origen mineral y se incorporan a las matrices poliméricas en proporciones compatibles con las características buscadas. Las más utilizadas son carbonatos, silicatos y sílices (Mittal, 2009).

Las cargas interactúan con la matriz, modificando de una u otra forma las propiedades finales del compuesto. La combinación de partículas inorgánicas a escala nanométrica con polímeros para producir materiales compuestos, es una de las aplicaciones de los materiales a escala nanométrica. Comparando las partículas a micro escala o a gran escala, las nanopartículas pueden jugar un rol importante en la modificación de las funciones de los polímeros, mejorando las propiedades de los materiales compuestos de polímero/nanopartícula, debido al tamaño de la partícula, gran área superficial específica, alta energía de superficie, gran proporción de átomos en la superficie y mejor acción superficial (W. Wu, Wagner, & Xu, 2003).

Por otro lado, los refuerzos pueden ser fibras o partículas y son materiales que son añadidos a las matrices con el único fin de mejorar sus propiedades [Rothon, R. N. (2002). *Particulate fillers for polymers* (Vol. 12). iSmithers Rapra Publishing.]. Para el caso de las partículas, son las mismas cargas reforzantes y no-reforzantes. Los refuerzos pueden ser partículas grandes o que endurecen por dispersión el compuesto.

De otro lado, el polipropileno (PP) ha sido ampliamente utilizado para fabricar empaques, artículos de uso doméstico y automóviles, gracias a su facilidad de procesamiento, reciclaje y bajos costos. Sin embargo, la utilización de PP en la ingeniería de termoplásticos es limitada, debido a su bajo módulo y resistencia al impacto, especialmente a condiciones extremas de baja temperatura o altos esfuerzos aplicados (Bukit, Mekanik, Tanpa, & Kalsinasi, 2012)

Con la adición de zeolitas a matrices poliméricas, se busca obtener materiales con varias propiedades mecánicas, térmicas y ópticas modificadas, entre ellas podemos mencionar: mejoramiento en el módulo de Young, mejoramiento de la resistencia, menor tiempo de degradación del polímero, entre otras. Con la modificación de estas propiedades, se podría masificar el uso de matrices poliméricas reforzadas con zeolitas en procesos como: adsorción de líquidos y gases en membranas, utilizadas en empaques de alimentos, además, el polipropileno reforzado, se podrían utilizar en empaques y embalajes en general (Sales et al., 2005).

Sin embargo, las zeolitas generalmente tienen propiedades hidrofílicas, por lo tanto estos materiales no son compatibles con los materiales poliméricos, sin embargo, pueden ser modificadas químicamente para que la superficie sea más hidrofóbica, este proceso es indispensable para que el material se compatibilice con la matriz polimérica (Frida, Bukit, & Zebua, 2014). Igualmente, se puede utilizar compuestos específicos que puedan ser utilizados como agentes compatibilizantes, es decir, compuestos que se puedan utilizar para integrar los polímeros incompatibles dentro de una mezcla estable a través de enlaces intermoleculares. La función del compatibilizante es reducir la hidrofobicidad del polímero, creando fracciones hidrofílicas sobre la superficie de este. Usualmente se utiliza anhídrido maleico como agente compatibilizante debido a que este compatibilizante es estructuralmente más afín con el polipropileno (H. Liu et al., 2008). Por lo tanto, las propiedades de los materiales compuestos son influenciados por varios factores, tales como: las características del reforzante, contenido de reforzante y la adhesión interfacial matriz polimérica – reforzante (Frida et al., 2014).

En las últimas décadas se ha investigado la funcionalización de poliolefinas utilizando anhídrido maleico. Algunos métodos empleados para la funcionalización de poliolefinas con AM son: la funcionalización en fundido y en solución. La funcionalización en fundido, a diferencia del proceso en solución, no requiere grandes cantidades de solventes y lo hace un proceso práctico para la producción a gran escala. El AM es el monómero más usado, debido a que es un poderoso receptor de electrones. La reacción de funcionalización se lleva a cabo por radicales libres usando un peróxido como iniciador, por su baja volatilidad y buena solubilidad, y compatibilidad con las poliolefinas. Las altas temperaturas generan radicales libres por la descomposición térmica del iniciador generándose así la abstracción de átomos de hidrógeno de la cadena del polímero y la adición del monómero insaturado (Guzmán & Murillo, 2014).

1.3.2 Propiedades térmicas

La naturaleza de la estructura molecular de los polímeros hace que las propiedades de estos materiales dependan fundamentalmente de la temperatura. La conductividad térmica, la difusividad térmica y el calor específico son las propiedades térmicas de mayor importancia de estos materiales. Estas tres propiedades se relacionan directamente con la ecuación $\alpha = \kappa/\rho C_p$, donde α es la difusividad térmica en m^2/s , κ conductividad térmica W/mK , ρ es la densidad aparente en Kg/m^3 y C_p es el calor específico a presión constante en J/KgK (dos Santos, 2007).

Algunas variables como la temperatura, la densidad, el tamaño de ramificación o sustituyente, adición o eliminación de materiales, la tensión, entre otras, afectan las propiedades térmicas de los materiales poliméricos, por lo tanto la medición de dichas propiedades conducen a comprender la relación estructura/propiedades de ello (Nunes dos Santos, Mummery, & Wallwork, 2005).

Entre las principales propiedades térmicas de los materiales poliméricos, podemos encontrar:

Conductividad térmica: es la propiedad que determina los niveles de temperatura de trabajo del material y requiere gran precisión en los métodos de medición y cálculo. La

conductividad térmica de los polímeros es muy baja en comparación con metales y algunos materiales cerámicos. En procesos reales, la baja conductividad térmica de los materiales poliméricos acarrea serios inconvenientes, como, por ejemplo, limita la velocidad a la que el polímero puede ser calentado y plastificado. Durante procesos de enfriamiento la baja conductividad térmica ocasiona uniformidades y contracciones, las cuales a su vez originan tensiones, deformación en la extrusión, delaminación, vacíos, entre otros. La conductividad térmica de un plástico sólido depende de su grado de cristalinidad y por lo tanto en su historia térmica previa. (Nunes dos Santos, Mummery, & Wallwork, 2005).

Calor específico: es una propiedad crítica en muchas aplicaciones. Es una cantidad termodinámica que se determina con relativa facilidad para muestras pequeñas y homogéneas. Sin embargo, para los materiales heterogéneos que tienen diferentes fases, donde la cantidad que debe medirse es el calor específico de la mayor parte del cuerpo, incluyendo todas las fases presentes. El calor específico de polímeros amorfos aumenta con la temperatura por debajo y por encima de la temperatura de transición vítrea T_g , y un cambio escalonado se produce alrededor de la temperatura de transición vítrea. Para polímeros semicristalinos, el cambio a la T_g es menos pronunciado. Para estructuras perfectamente cristalinas el calor específico es teóricamente infinito en el punto de fusión. (dos Santos, 2005).

Difusividad térmica: es la medida de la rapidez de propagación del calor a través de un material, es fundamental en los procesos de enfriamiento y calentamiento en la producción de los polímeros. Es de gran importancia en el proceso de moldeo por inyección para determinar el ciclo de tiempo que demora el proceso (dos Santos, 2005).

Estabilidad térmica: En general la adición de partículas inorgánicas a matrices poliméricas incrementa la estabilidad térmica bajo atmosferas inertes u oxidantes. Aunque estos efectos son considerablemente más pronunciados en presencia de aire. La estabilidad térmica se incrementa cuando se incrementa el contenido de reforzante dentro de la matriz, probablemente debido a la interacción entre la partícula y la matriz restringiendo la movilidad de las cadenas poliméricas. La estabilidad térmica de un material usualmente es medida por análisis termogravimétrico, donde la pérdida de masa debido a la volatilización de los productos degradados, es monitoreada en función de una rampa de temperatura. Estudios realizados indican que la estabilidad térmica de la mayoría de los materiales compuestos es superior que la de los compuestos convencionales. Generalmente la estabilidad térmica óptima es alcanzada con un contenido de reforzante de 2.5 – 5% en peso lo cual depende del tipo de material y de partícula orgánica que se esté utilizando, (Alexandre & Dubois, 2000).

Resistencia a la combustión: Cuando los polímeros son expuestos a altas temperaturas se descomponen generando gases de combustión los cuales al mezclarse con el oxígeno del aire forman mezclas comburentes. La ignición puede ser ocasionada por exposición a una fuente externa, por ejemplo, una llama o mediante combustión espontánea. En la combustión, una parte del calor liberado, es transferido al substrato, causando una fuerte pirolisis. De otro lado los polímeros reforzados con partículas nanoestructuradas son más resistentes a la combustión debido a que se forman estructuras de capas de carbono – silicatos en la superficie de los materiales compuestos que les confieren mayores resistencias a la exposición de elevadas temperaturas (Kiliaris & Papaspyrides, 2010). El principal método para medir este importante parámetro es el cono calorimétrico. En un

experimento típico, en el que la muestra es expuesta a un flujo de calor dado y la relación de calor y la pérdida de masa son registrados como una función del tiempo, igualmente se mide la producción de gas y hollín. La reducción del pico en la relación de calor de un nanocompuesto es clara evidencia de la resistencia a la combustión o oliolefi (Kiliaris & Papaspyrides, 2010).

1.3.3 Propiedades Mecánicas

Los nanocompuestos poliméricos, comparados con los compuestos convencionales, han demostrado ser capaces de incrementar la rigidez y ductilidad al mismo tiempo, con una carga relativamente baja de partículas nanoestructuradas utilizadas como reforzante. Las mejoras son generalmente determinadas por unos cuantos factores tales como, las características intrínsecas de los reforzantes y el polímero, la interacción y la interfase entre los componentes, así como también la dispersión del reforzante en la matriz (H. Zhao & Li, 2005).

Uno de los principales objetivos de adicionar partículas inorgánicas nanoestructuradas a los polímeros, es mejorar el comportamiento de sus propiedades mecánicas. Las partículas nanoestructuradas exhiben una alta energía y densidad de superficie comparada con las micropartículas, y por consiguiente, se requieren bajas concentraciones de reforzantes (1 – 10%) para obtener propiedades comparables o mejores que las que se han logrado con cargas de reforzantes convencionales (15 – 40%). Esto reduce el proceso y el incremento del peso en el compuesto. Sin embargo, la fuerte tendencia de las nanopartículas y de las partículas nanoestructuradas a formar aglomerados, inhibe su dispersión eficiente dentro de la matriz, lo cual puede afectar notablemente el mejoramiento de la propiedad. Además, se requiere una fuerte adhesión entre la matriz y la nanopartícula o la partícula nanoestructurada, para lograr una efectiva transferencia de carga que indique un buen refuerzo. Desde el punto de vista de aplicaciones, es crucial encontrar un balance apropiado entre rigidez y resistencia (Naffakh, Díez-Pascual, Marco, Ellis, & Gómez-Fatou, 2013).

Un material típico que exhibe buenas propiedades mecánicas es el polipropileno, aunque, presenta algunas deficiencias como el bajo impacto de resistencia. En este material específicamente, debido a su carácter no polar, con el fin de lograr una buena dispersión de las nanopartículas como materiales reforzante, se hace necesario el tratamiento de la superficie de las mismas (Naffakh, Díez-Pascual, Remškar, & Marco, 2012).

Las partículas inorgánicas con diámetros más pequeños de 100 nm, exhiben altas áreas de superficie y energía, además de un gran número de defectos comparados con partículas del tamaño de los micrómetros. Hay diferentes tipos de nanopartículas tales como SiO_2 , Al_2O_3 y Si_3N_4 que han sido utilizadas para preparar materiales compuestos para mejorar la rigidez, la fuerza y la tensión de estos materiales. Sin embargo, mantener los niveles de dispersión y homogeneidad de las partículas dentro de la matriz, es un reto para la investigación, debido a su tendencia a aglomerarse (Díez-Pascual & Naffakh, 2013).

Entre las propiedades mecánicas que se pueden mejorar con la adición de nanopartículas inorgánicas se tiene:

Propiedades de tensión:

Módulo de Young. El módulo de Young, expresa la rigidez de los materiales al inicio de la prueba de tensión, indicando un fuerte mejoramiento cuando los materiales compuestos se han formado. La rigidez de los materiales compuestos se alcanza independientemente del método o ruta utilizada para su síntesis. Cuando se utilizan como reforzantes nanopartículas o partículas nanoestructuradas de SiO₂, estas confieren alta rigidez a la matriz debido al incremento en el área de superficie interfacial matriz- partícula (Díez-Pascual, Naffakh, Marco, Ellis, & Gómez-Fatou, 2012).

El módulo de Young de materiales compuestos se incrementa con la adición de partículas nanoestructuradas. Las partículas nanoestructuradas o nanopartículas le confieren a los materiales rigidez en tanto que la matriz polimérica flexibilidad. La interacción polímero – partícula nanoestructurada puede cambiar la flexibilidad de las cadenas poliméricas localizadas en la interfase. De este modo las propiedades mecánicas de los materiales compuestos son superiores comparadas con las propiedades de las partículas o el polímero individuales (Sarkar & Alexandridis, 2014).

Resistencia a la tensión. Expresa la fuerza última que el material puede soportar antes de la ruptura. Esta propiedad puede variar considerablemente dependiendo de la naturaleza de las interacciones entre la matriz y el reforzante. La resistencia de un material incrementa cerca de un 40% en tensión y 30% en compresión, utilizando muy bajas concentraciones de cargas nanoestructuradas de SiO₂ de alrededor de 1,25% en peso (Díez-Pascual et al., 2012).

Las curvas de esfuerzo - deformación muestran la respuesta de los materiales evaluados cuando se aplica una fuerza. El esfuerzo es la relación de la fuerza aplicada en relación a su área. Los datos de esfuerzo – deformación revelan información importante acerca del módulo de Young, resistencia a la tensión y la resistencia a la ruptura. Estas curvas permiten explorar los diferentes estados en las curvas a medida que aumenta el esfuerzo (Mourad, 2010).

Deformación. Los efectos del estiramiento o elasticidad de los materiales compuestos no han sido ampliamente estudiados. En un compuesto convencional, se observa una disminución del estiramiento de la suspensión, mientras que en un compuesto intercalado con nanopartículas o con partículas nanoestructuradas tiende ligeramente a mejorar esta propiedad. La transferencia de deformación elástica ocurre en la interface polímero – reforzante, teniendo en cuenta el incremento en la rigidez. Los incrementos más notables ocurren en compuestos con partículas de SiO₂ con el 10% en peso de carga y tamaños de 30nm (Díez-Pascual et al., 2012).

Cuando se utilizan nanopartículas de Al₂O₃ como reforzantes, se generan efectos similares en estas propiedades a las que ocasiona el SiO₂. Sin embargo, algunas diferencias interesantes han sido reportadas tales como pequeños incrementos en el módulo de elasticidad, grandes mejoras en la resistencia de tensión y en la deformación máxima los cuales dependen de concentración y tamaño de reforzante.

Por otro lado, cuando se trabaja con Al₂O₃ en forma esférica, se genera un pequeño obstáculo cuando entra en contacto con los segmentos del polímero. Lo anterior genera

más uniformidad de distribución espacial y bajas concentraciones de tensión en la interface partícula – matriz. Todos estos efectos ayudan a mejorar la flexibilidad de los nanocompuestos. Recientemente en el artículo de Díez-Pascual se menciona que Guoliang y colaboradores han estudiado el comportamiento de la tensión, la flexibilidad, la comprensión, el impacto de resistencia y el mecanismo de fractura de los materiales compuestos reforzados con Al_2O_3 . Los autores reportaron que las matrices poliméricas reforzadas con Al_2O_3 de 15 nm de diámetro dispersado por mezclado mecánico directo, presentaron las mayores resistencias a las tensiones. Por otro lado, se generaron altas deformaciones y resistencia de compresión para reforzantes de Al_2O_3 de 90nm en rangos de concentración entre 5 y 10% en peso (Díez-Pascual et al., 2012).

1.3.4 Otras propiedades

Los materiales compuestos exhiben otras propiedades importantes como:

Propiedad de gas de barrera. Esta propiedad está relacionada con el radio que exhiben las nanocapas de silicato en los nanocompuestos poliméricos exfoliados, que conduce a una reducción considerable de la permeabilidad del gas del nanocompuesto formado.

Conductividad iónica relacionada con la estabilidad de los nanocompuestos a las conductividades iónicas a baja temperatura (Alexandre & Dubois, 2000).

Coefficiente de expansión: el coeficiente de expansión térmica es un excelente parámetro para evaluar la estabilidad dimensional de un material. En materiales compuestos el cambio del valor del coeficiente de expansión térmico, depende de los valores intrínsecos del coeficiente de expansión térmica del reforzante utilizado, de su tamaño de distribución dentro de la matriz y de su concentración. Una fracción de volumen aproximadamente del 50% de microreforzante es requerida para reducir el coeficiente de expansión térmica de un polímero, dando como resultado dificultades en el proceso y un incremento significativo en el peso del compuesto. En contraste debido a la gran área de superficie de las nanopartículas, el coeficiente de expansión térmica de un nano-compuesto puede ser significativamente más reducido con volúmenes de fracción pequeños, generando un gran interés científico, tecnológico e industrial en estos sistemas para muchas aplicaciones (Díez-Pascual et al., 2012).

Propiedades reológicas estas están basadas en las matrices semicristalinas, son interesantes para mejorar las condiciones de proceso y entender los cambios microestructurales ocurridos durante el mismo. Linear (Díez-Pascual et al., 2012) obtuvo medidas de viscosidad con un reómetro rotacional dinámico demostrando que el complejo esfuerzo cortante de viscosidad se incrementa cuando se incrementa la concentración de reforzante dentro de la matriz del material tratado por encima de una magnitud de seis a baja frecuencia. El estudio de la reología en cristalización y recristalización de polímeros es de gran importancia para controlar la manufactura de estos procesos que involucran rangos de temperatura.

Propiedades tribiológicas relacionadas con la fricción y el desgaste de algunos materiales poliméricos (Díez-Pascual et al., 2012).

1.4 Caracterización fisicoquímica de nanocompuestos y zeolitas.

Las nanopartículas y los nanocompuestos descritos anteriormente se caracterizan y cuantifican por diferentes técnicas, que utilizan principios específicos para determinar propiedades como: tamaño y distribución de partícula, composición química, estructura cristalina, morfología, distribución de poros, entre otras. Las técnicas más comúnmente utilizadas se detallan a continuación:

1.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica permite identificar los grupos funcionales de la zeolita preparada y se realiza en un espectrofotómetro con previa preparación de la muestra de zeolita obtenida (Karandikar, Patil, Mitra, Kakade, & Chandwadkar, 2007). También se utiliza para estudiar la transformación de la solución inicial durante el tratamiento térmico (Khorsand Zak & Abd. Majid, 2010). La técnica FTIR puede ser capaz de identificar diferencias entre las uniones que se dan en las nanopartículas y los materiales compuestos al final de la reacción de procesamiento. Sin embargo, la técnica no es adecuada para identificar variaciones durante el procesamiento debido a la velocidad de reacción donde la técnica resulta poco confiable (Pavlidou & Papaspyrides, 2008a).

1.4.2 Caracterización por difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de caracterización por difracción de rayos X, indica la estructura cristalina de las diferentes fases de las nanopartículas sintetizadas (Khorsand Zak & Abd. Majid, 2010). Es una técnica disponible y fácil de utilizar para caracterizar la estructura de nanopartículas y nanocompuestos, ocasionalmente es utilizada para el estudio de la cinética del polímero y la partícula durante la intercalación. Esta técnica da lugar a la determinación de los espacios entre capas del silicato utilizando la Ley de Bragg's $\sin \theta = n\lambda/2d$, donde λ corresponde a la longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada en la difracción experimental, d , es el espacio entre los planos atómicos del material y θ es la medida del ángulo de difracción. La estructura de los nanocompuestos o nanopartículas se puede identificar monitoreando la posición, la forma y la intensidad de la reflexión basal desde la distribución de las capas de silicatos. La difracción de Rayos X (DRX), ofrece un método convencional para determinar el espacio entre las capas del silicato presente en el nanocompuesto, comparado con el espacio entre las capas del silicato original (Pavlidou & Papaspyrides, 2008a).

1.4.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Esta técnica se usa típicamente para observar la topografía de la superficie de las muestras procesadas. Para la observación de especies aislantes (como zeolitas) utilizando SEM, se necesita revestimiento de una fina capa de material conductor. Otros datos tales como la composición también se pueden obtener mediante microscopio electrónico de barrido donde los electrones excitan los átomos de la capa superficial de la muestra produciendo señales que contienen información acerca de la morfología de la muestra, composición química, y la orientación cristalográfica (C. Zhao, Xue, Ran, & Sun, 2013). El SEM tiene la ventaja de realizar procedimientos sencillos para la preparación de la muestra, otra de las ventajas es que se pueden conseguir imágenes con una gran profundidad de campo (aspecto tridimensional). Esto es muy útil para revelar las características de la superficie de una muestra, además de visualizar el tamaño de la partícula (Bore, Mokhonoana, Ward, Coville, & Datye, 2006).

1.4.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una poderosa técnica de caracterización para estudiar zeolitas. TEM ha sido utilizada satisfactoriamente para revelar detalles de características estructurales como intercrecimientos, apareamientos y defectos de apilamiento en muchas zeolitas. Terasaki (1994) incluye ejemplos de investigaciones de características estructurales finas de zeolitas por la técnica TEM. La técnica TEM brinda información de campos estructurales a muy pequeña escala, capacitada para proveer información estructural en espacio real y resolución atómica aproximadamente de 2^{a} o menos, igualmente la técnica ha sido invaluable en la caracterización de la superficie atómica de zeolitas como lo demuestran Alfredsson y colaboradores (Papers, 1996).

La preparación de las muestras es relativamente sencilla si se utilizan métodos de dispersión donde las partículas de zeolitas finamente pulverizadas son dispersadas en medios adecuados, por ejemplo, alcohol, para formar una mezcla en suspensión, otro método es utilizar las partículas pulverizadas las cuales son embebidas en una resina para formar un bloque, luego el bloque es cortado en rodajas las cuales son llevadas al microscopio electrónico. El método de preparación de la muestra depende de los objetivos del experimento (Papers, 1996).

1.4.5 Otras Técnicas de Caracterización de Nanopartículas y Nanocompuestos

Igualmente se han utilizado otras técnicas y herramientas útiles para caracterizar zeolitas y materiales compuestos, estas técnicas han servido de apoyo a otras herramientas para detallar aún más la estructura, morfología y composición de las partículas nanoestructuradas y materiales modificados. Entre ellas podemos mencionar:

Análisis térmico. La estabilidad térmica de un material usualmente es medida por análisis termo gravimétrico, donde la pérdida de masa debido a la volatilización de los productos degradados, es monitoreada en función de una rampa de temperatura (Alexandre & Dubois, 2000).

Caracterización fisicoquímica. Este análisis permite identificar las propiedades físicas y químicas de las zeolitas sintetizadas mediante ensayos sencillos de comprobación de enlaces, estructuras, puntos de fusión, cristalinidad entre otras (Harada, Abe, & Kimura, 2005). Adsorción física de nitrógeno BET es una técnica utilizada para determinar las características de superficie de materiales sólidos porosos con respecto al volumen de poro y al área superficial. El ensayo se realiza a la temperatura del nitrógeno líquido (Suzuki & Okuhara, 2001).

2 Capítulo 2. Planteamiento del problema e hipótesis.

2.1 Planteamiento del problema

Actualmente, uno de los polímeros sintéticos más importantes a nivel industrial es el polipropileno. Este material polimérico presenta una alta estabilidad térmica, alta durabilidad química, fácil procesabilidad y bajo costo (Xu et al., 2016). Estas características hacen que este material sea de amplia difusión en la industria de plásticos; donde se utiliza como empaque de alimentos y embalajes entre otros. Sin embargo, las propiedades térmicas y mecánicas del polipropileno pueden ser potencializadas utilizando partículas nanoestructuradas como zeolitas microporosas tipo ZSM-5. El uso de estas partículas nanoestructuradas puede mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de la matriz polimérica para obtener materiales compuestos a base de polímero de mejor calidad, ampliando el espectro de aplicaciones de este tipo de materiales (Xu et al., 2016).

Las zeolitas son partículas nanoestructuradas ricas en silicio y alúmina cuya utilización se hace cada vez más amplia alrededor del mundo, especialmente en la petroquímica, en catálisis de tratamiento de aguas residuales, el mejoramiento de propiedades térmicas y mecánicas de matrices poliméricas entre otros (Jiang, Li, Tan, Ding, & Mai, 2012).

Dentro del grupo de las zeolitas se encuentra un tipo específico denominado ZSM-5 caracterizado por una alta relación Silicio / Aluminio, característica que les confiere una estructura muy estable con propiedades únicas como: alta área superficial, estabilidad química y térmica, presencia de sitios ácidos, entre otras; además se pueden obtener fácilmente tamaños de cristales del orden de los nanómetros por varios métodos de síntesis lo que permite un mejor aprovechamiento de los cristales para ser incrustados en matrices poliolefinicas (Jiang et al., 2012).

Algunos estudios han reportado que la adición de partículas inorgánicas como SiO_2 , Al_2O_3 , entre otras, a matrices poliméricas mejoran sus propiedades; estos beneficios incluyen incrementos en el módulo de elasticidad, incremento a la resistencia al impacto, mejora de propiedades a altas temperaturas, disminución en la permeabilidad de gases, resistencia a la combustión, estabilidad térmica, conductividad térmica, entre otras. (Zaharri, Othman, & Ishak, 2012). Igualmente, Sales y colaboradores, reportaron que la adición de zeolitas ZSM-5 a matrices poliméricas de poliestireno incrementan su estabilidad térmica (Sales et al., 2005).

Además, zeolitas con poros nanoestructurados, como zeolitas ZSM-5, presentan alta área superficial, la cual se debe a sus canales y poros. Estas características han permitido que sean usadas en diversos campos industriales como catalizadores, tamices moleculares, agentes adsorptivos, soportes, reforzantes, materiales de intercambio iónico, entre otros. Igualmente, pueden ser utilizadas para producir compuestos poliméricos multifuncionales como membranas semipermeables, composites conductivos y membranas catalíticas de zeolita y polímero. Actualmente, las zeolitas se han venido utilizando como refuerzo de matrices poliméricas, gracias a sus características particulares, tales como alta área superficial interna, estructura uniforme y tamaño de poro fácilmente controlable, dependiendo del proceso de síntesis de zeolitas (Jiang et al., 2012).

Por tanto se evidencia la necesidad de continuar en la búsqueda de nuevas alternativas de uso de partículas nanoestructuradas como las zeolitas ZSM-5 en matrices poliméricas principalmente en matrices de polipropileno que ayuden a potencializar sus propiedades térmicas y mecánicas, teniendo en cuenta que el polipropileno tiene la ventaja de ser un polímero de excelentes propiedades y de bajo costo sobre otro tipo de polímeros como por ejemplo el polietileno lo que hace que cada vez sea de mayor interés por parte de la industria.

Además, los compuestos de polipropileno reforzados con partículas, son ampliamente utilizados en varios campos de aplicación, tales como: empaques de alimentos, sistemas de liberación de medicamentos, en la industria automotriz, en donde son utilizados para alfombras, recubrimiento protector; además en la industria eléctrica y en la fabricación de muebles (Pehlivan, Balköse, Ülkü, & Tihminliog˘lu, 2005). Todas estas aplicaciones industriales, son de uso diario y de amplia cobertura, haciendo pertinente la búsqueda de nuevas partículas que se puedan utilizar como reforzante de polipropileno.

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se pretende sintetizar zeolitas del tipo ZSM-5 en el laboratorio de polímeros del Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM) de Medellín, con el fin de reforzar materiales de polipropileno y evaluar sus propiedades térmicas y mecánicas como: temperatura de degradación, temperatura de fusión, módulo de Young, resistencia al impacto y elasticidad respectivamente para aplicaciones en empaques y embalajes.

Teniendo en cuenta lo anterior, el proyecto de investigación está enfocado a resolver la pregunta ¿Las zeolitas tipo MFI (ZSM-5) sintetizadas mediante procesos hidrotermales en el Instituto Tecnológico Metropolitano mejorarán las propiedades térmicas y mecánicas del polipropileno?

2.2 Hipótesis

Zeolitas tipo ZSM-5 obtenidas en el laboratorio de Polímeros del ITM, mejoraran algunas de las propiedades mecánicas y térmicas de matrices poliméricas como el polipropileno, al ser incluidas como refuerzo en mezclas fundidas.

3 Capítulo 3. Objetivos

3.1 General

Evaluar la influencia de la adición de zeolitas tipo ZSM-5 en la modificación de las propiedades térmicas y mecánicas de matrices de polipropileno.

3.2 Específicos

- Sintetizar zeolitas ZSM-5 usando el proceso hidrotermal con el fin de ser adicionadas a compuestos de matriz polimérica.
- Realizar la caracterización fisicoquímica de las nanopartículas de zeolitas ZSM-5 con el fin de identificar sus principales características morfológicas y estructurales.
- Evaluar la influencia de la adición de nanopartículas de zeolitas ZSM-5 en las propiedades térmicas y mecánicas de compuestos de matriz polimérica.

4 Capítulo 4. Metodología experimental

La metodología se presenta de la siguiente manera: Síntesis de zeolitas ZSM-5, caracterización fisicoquímica de las partículas microporosas comerciales y sintéticas obtenidas en el laboratorio, preparación de mezclas de polipropileno con zeolitas ZSM-5 sintetizadas y con zeolitas comerciales, finalmente, evaluación de las propiedades térmicas y mecánicas del polipropileno cargado con zeolitas.

4.1 Síntesis de zeolitas ZSM-5.

Para la síntesis de partículas nanoestructuradas de zeolitas tipo ZSM-5, se utilizó el método de síntesis hidrotermal de acuerdo con la metodología reportada por Narayanan y colaboradores (2015). Por este método de síntesis, obtuvimos muestras altamente cristalinas de zeolita ZSM-5 con tamaños entre 100 y 300 nm.

Los reactivos químicos utilizados en la síntesis de las zeolitas ZSM-5 fueron de grado analítico. Las zeolitas se obtuvieron por método hidrotermal variando los tiempos de reacción de cristalización.

Las síntesis se realizaron a una temperatura fija de 150 °C variando el tiempo de cristalización en 24, 48 y 120 horas. Los reactivos precursores para la síntesis de nanopartículas de ZSM-5 utilizados fueron: tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, del 98% de pureza de Sigma – Aldrich), como fuente de silicio, isopropóxido de aluminio ($(\text{C}_3\text{H}_7\text{AlO}_2)_3$) del 98% de pureza de Sigma – Aldrich), como fuente de aluminio, hidróxido de tetrapropilamonio ((TPAOH) 1M Sigma – Aldrich), utilizado como director orgánico de la reacción de síntesis y agua desionizada.

Para la síntesis de las partículas, en un beaker de 250 ml se disolvieron 20 g de TPAOH en 33 g de agua desionizada, la solución se colocó en agitación constante por 1 hora a temperatura ambiente, luego se adicionaron 20,8 g de TEOS y se continuó la agitación por 1 hora; posteriormente se adicionó 1,4 g de IPA y se dejó la solución en agitación constante por 12 horas a temperatura ambiente. Finalizado el tiempo de agitación se dejó la solución en reposo o periodo de envejecimiento por 3 horas. Finalizado el periodo de envejecimiento se obtuvo un hidrogel homogéneo de composición molar teórica de $36\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:96:\text{H}_2\text{O}:0.9\text{TPAOH}$. El hidrogel se transfirió a autoclave de acero inoxidable, la cual fue cuidadosamente sellada y colocada en una estufa de calentamiento a una temperatura fija de 150°C por 24, 48 y 120 horas. Después del tratamiento hidrotermal, se obtuvo una suspensión de color blanco, la cual se separó mediante centrifugación a 6000 rpm por 30 minutos, se separó el sólido del sobrenadante, se filtró y lavo 10 veces con

agua desionizada. El material sintetizado se secó en estufa de calentamiento a una temperatura fija de 110 °C por 12 horas. Se obtuvo un sólido blanco de textura fina el cual se calcinó en mufla a 550 °C por 5 horas con rampa de calentamiento de 2 °C/min para remover la plantilla (*template*) orgánico. La relación Si/Al del producto final fue de 18. El procedimiento anteriormente descrito se realizó por triplicado. Las zeolitas ZSM-5 se sintetizaron por tratamiento hidrotérmal, fijando para ello una temperatura de cristalización de 150 °C y variando el tiempo de cristalización en la autoclave en 24, 48 y 120 horas con el fin de determinar la influencia del tiempo de cristalización en la morfología, tamaño de cristal, área superficial, volumen de poro y fases cristalinas del material sintetizado

En esta investigación se utilizó la zeolita comercial 822 de Sigma Aldrich, con una relación de SiO₂/Al₂O₃ mol/mol de 23,8, para comparar las características de las partículas sintetizadas y su influencia sobre el polipropileno.

4.2 Caracterización fisicoquímica de zeolita ZSM-5.

Para determinar la influencia de los tiempos de cristalización en las características morfológicas y fisicoquímicas de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas y compararlas con la zeolita comercial HZSM-5 822 se utilizaron técnicas como: difracción de Rayos X (DRX), Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis de superficie por absorción de nitrógeno (BET) y análisis termogravimétricos (TGA).

La identificación de las fases cristalinas y la determinación del grado de cristalinidad de los materiales sintetizados y comerciales se llevaron a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). La difracción de Rayos X es una técnica analítica rápida que se utilizó para verificar la cristalinidad de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas y comerciales. Los ensayos se realizaron en un difractómetro Panalytical X'Pert Pro con radiación Cu K α y un detector 2-D PixCEL., en un rango de 0 y 120 grados a 1 grado por minuto, disponible en la Universidad Nacional sede Medellín. El equipo se muestra en la figura 3.



Figura 3 Difractómetro Panalytical X'Pert

Figura 1. Difractómetro Panalytical X'Pert con radiación Cu K α y un detector 2-D PixCEL

La topografía de las zeolitas y los compuestos en mención, se evaluaron utilizando un microscopio electrónico de barrido con fuente de emisión de campo JEOL 7100F localizado en el laboratorio de polímeros del Instituto Tecnológico Metropolitano. La identificación topográfica se realizó utilizando un detector de electrones secundarios a un voltaje de aceleración de 15 Kv. Para identificar la composición química se utilizó un detector de rayos X (EDS), acoplado al microscopio de barrido. Las muestras se fijaron con cinta de carbono doble faz en los portamuestras del SEM. Previamente al análisis de barrido se realizó la aplicación de una capa conductora mediante sputterig en cámara de vacío, utilizando argón, con el fin de recubrir las muestras con una fina película conductora de oro. En la figura 4 se puede ver una imagen del microscopio electrónico de barrido utilizado.



Figura 4. Microscopio electrónico de barrido JEOL 7100F

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se empleó para la caracterización de los grupos funcionales de los distintos materiales microporosos sintetizados y comerciales, gracias a las bandas características que presentan las zeolitas ZSM-5 (estructura MFI). Para la identificación de grupos funcionales de los materiales microporosos en mención, se analizaron las zeolitas sintetizadas y las comerciales mediante análisis infrarrojo por Transformada de Fourier FTIR, utilizando un espectrómetro infrarrojo IRTracer-100 disponible en ITM.

Las muestras fueron preparadas utilizando la técnica de pastilla de KBr, para ello se mezcló y trituró una pequeña cantidad de muestra, 1 % en peso, con KBr. Posteriormente, se sometió la mezcla a compresión hasta obtener un disco por aplicación de una presión de 10 kg/cm² durante 1 minuto. Los espectros de infrarrojo por trasformada de Fourier se registraron a temperatura ambiente y trabajando en un rango de número de onda de 4000 - 400 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹. El equipo se indica en la figura 5.



Figura 5. Espectrómetro infrarrojo Advantage FTIR 8400 SHIMADZU

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K se realizaron con el objeto de determinar las propiedades texturales (superficie específica, volumen de microporo, distribución de tamaños de poro) de las zeolitas sintetizadas variando el tiempo de cristalización y de las zeolitas comerciales. Estos ensayos se llevaron a cabo utilizando un analizador de adsorción física de nitrógeno y CO₂ (BET) en un equipo Micromeritics ASAP 2020 como el que se indica en la figura 6. Previamente a la adsorción, las muestras se sometieron a un tratamiento de desgasificación a vacío y 250 °C durante 5 horas, con el fin de eliminar todo tipo de compuestos inicialmente adsorbidos sobre su superficie. La determinación de la superficie específica de las zeolitas sintetizadas y comerciales se llevó a cabo mediante la aplicación del procedimiento BET.



Figura 6. Equipo ASAP 2020 de Micromeritics

Los análisis termogravimétricos (TG) proporcionan la variación del peso de una muestra sólida en un determinado proceso, mientras la temperatura varía o se mantiene constante de forma controlada. En esta investigación se emplearon los análisis termogravimétricos para la caracterización de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas y comerciales. Los análisis termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un analizador térmico TGA SDT Q600 (TA instruments), el cual se presenta en la figura 7. El equipo se encuentra disponible en el laboratorio de ciencias térmicas del Instituto Metropolitano ITM. Para llevar a cabo los análisis de TGA se utilizó atmósfera de nitrógeno a un flujo de 100 ml/min. Se pesó entre 10 - 20 mg de muestra, se los colocó en el portamuestras del equipo, en este caso cápsulas de alúmina. Para el análisis se utilizó una rampa de temperatura desde temperatura ambiente hasta 50°C con el fin de estabilizar las condiciones

ambientales de la muestra, a esta temperatura se le aplicó una isoterma de 5 minutos, finalmente para llevar a cabo los análisis de TGA/DSC se estableció un rango de temperatura desde 50 hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min.



Figura 7. Analizador térmico TGA SDT Q600

4.3 Preparación de matriz poliolefínica reforzada con ZSM-5.

En este trabajo de investigación, se utilizó como reforzantes de matrices de polipropileno, zeolitas ZSM-5 sintetizadas hidrotérmicamente en el laboratorio y zeolitas comerciales, con el fin de evaluar la influencia de estas partículas nanoestructuradas en las propiedades térmicas y mecánicas de la matriz polimérica reforzada.

Para ello, se prepararon materiales compuestos a partir de polipropileno de baja densidad para inyección como matriz, mezclado con porcentajes conocidos de zeolitas ZSM-5 sintetizadas y comerciales al 1, 3 y 5% en peso como carga. Como agente funcionalizante se utilizó anhídrido maléico (AHM) en un 5% y como iniciador de reacción de funcionalización se empleó peróxido de dicumilo al 1 %.

Las mezclas fueron preparadas por mezclado en fundido, utilizando un reómetro de torque Thermo Scientific, equipado con rotores tipo roller y cámara de mezclado de 120 cm³, como el que se muestra en la figura 8, a una temperatura controlada de 190 °C y una velocidad de giro del rotor de 60 rpm durante ocho (8) minutos. El llenado de la cámara de mezclado se realizó de acuerdo con el factor de llenado especificado para el equipo (factor de llenado= 0,36). Los materiales compuestos fueron preparados como se describe a continuación: en primera instancia se realizó la funcionalización de la matriz polimérica con el fin de garantizar que haya una adecuada mezcla de matriz y carga. Para la funcionalización: se pesó 42,31 g de polipropileno, se colocaron en la cámara de mezclado, la cual estaba previamente acondicionado a una temperatura fija de 200 °C, se dejó por 2 minutos en atmósfera de nitrógeno, cumplido el tiempo de fundición se adicionó 2,25g de anhídrido maléico y 0,25g de peróxido de dicumilo, completando el tiempo de funcionalización hasta 5 minutos manteniendo la atmósfera de nitrógeno.

Finalizado este tiempo se retiró de la cámara de mezclado se dejó enfriar, una vez que el polímero funcionalizado se enfrió, se trituró utilizando un molino de cuchillas y se reservó para posteriormente realizar el proceso de incorporación de carga.

Es importante conocer el porcentaje de inserción de anhídrido maleico dentro del polímero, por lo tanto, para cuantificar el anhídrido maleico injertado en el polipropileno, se realizaron titulometrías de neutralización ácido-base por triplicado, a las muestras previamente purificadas empleando la metodología reportada por Guzmán y colaboradores (Guzmán & Murillo, 2014)

Para determinar el grado de injerto por retrotitulación se disolvieron de 0.75 a 1.0 g de PP-gAM en 50 mL de xileno neutralizado y saturado con agua. Luego se agregó 2 a 3 gotas de una solución azul de timol. Una vez disuelto el PP se agregó 10 mL de una solución de KOH 0.05 N, se mantuvo en agitación a 132 °C. Se continuó con la valoración del exceso de KOH agregando una solución de HCl 0.05 N.

Para calcular el grado de injerto, se utilizó la siguiente relación matemática, reportada por (Guzmán & Murillo, 2014).

$$G = [(N.V)_{\text{KOH}} - (N.V)_{\text{KOH (Blanco)}}] * P_{\text{eq.monómero}}/W * 100$$

Ecuación 2. Cálculo para determinar el grado de inserción de AM en la matriz polimérica.

Donde G: es el grado de injerto en el polímero, N: concentración de las soluciones de KOH y HCl, expresadas en normalidad, V es el volumen gastado de solución titulante (ml), $P_{\text{eq.monómero}}$ es el peso equivalente del AM (48g/mol), W es el peso de la muestra (mg)

Para la funcionalización se utilizó un porcentaje del 5% en peso de AM, del cual, según el cálculo del grado de inserción, se obtuvo un grado de injerto de 3.6%. Este grado de inserción, fue adecuado para continuar con el proceso de incorporación de la carga.

La incorporación de la carga se hizo en porcentajes de 1, 3 y 5%. Para ello, se pesaron las cantidades adecuadas de matriz funcionalizada y zeolita ZSM-5 sintetizada y comercial. La cámara de mezclado se acondicionó a una temperatura fija de 190°C, se dejó el polipropileno funcionalizado en fundición por cinco minutos, se adicionó la carga y se dejó por tres minutos para un total de ocho minutos de mezcla. Finalmente, se retiró el nanocompuesto se dejó enfriar, se trituró y se reservó para posteriores análisis. En la figura 8 se aprecia el reómetro de torque utilizado y disponible en el laboratorio de Polímero de ITM.



Figura 8. Reómetro de torque Thermo Scientific

Los materiales compuestos obtenidos por mezclado en fundido en el reómetro de torque, posteriormente fueron sometidas a una operación de triturado, la cual es necesaria para disminuir su tamaño y posteriormente poder ser reprocesados y/o analizados con los diferentes equipos de caracterización morfológica y de evaluación térmica y mecánica.

La operación mecánica de molienda y triturado, se realizó en un molino de cuchillas marca Retsch, como se indica en la figura 9, el cual se encuentra en el laboratorio de polímeros de ITM. La función básica del molino de cuchillas es triturar los materiales compuestos para dejarlos en un tamaño adecuado que sea fácil de procesarlos. El molino está constituido por un sistema de cuchillas cortantes giratorias con su eje de giro perpendicular a la entrada de las fibras. En la parte inferior de la cámara donde giran las cuchillas hay un tamiz a partir del cual se obtiene el material a diferentes tamaños de corte. La alimentación del molino se realizó manualmente por la tolva superior que conduce a la cámara de corte donde giran las cuchillas.



Figura 9. Molino de cuchillas

4.4 Evaluación de propiedades térmicas y mecánicas de materiales compuestos de polipropileno con zeolitas ZSM-5.

Los análisis termogravimétricos (TG) se emplearon en la caracterización de los plásticos con el principal objetivo de determinar la temperatura de degradación del polímero en ausencia y presencia de las partículas. Los análisis se realizaron en un analizador térmico TGA SDT Q600 acoplado con detector DSC (TA instruments), calentando 10 mg de muestra desde temperatura ambiente hasta 800°C con una rampa de calefacción de 10°C/min en una atmosfera de nitrógeno.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizó para analizar las transiciones térmicas del polímero con carga y sin carga, a través de la medida de los flujos de calor que se producen en un ciclo de calentamiento contralado por comparación con una segunda muestra de referencia, con el fin de determinar la influencia de la partículas en el polímero.

Las medidas se realizaron en un analizador térmico TGA SDT Q600 acoplado con detector DSC, calentando 10 mg de muestra desde temperatura ambiente hasta 600°C con una rampa de calefacción de 20°C/min en atmosfera de nitrógeno. Con el fin de evitar la interferencia de la historia térmica de los polímeros se realizaron dos ciclos de calefacción-enfriamiento completos, empleándose los datos correspondientes al segundo ciclo para la caracterización. Como material de referencia se emplearon cápsulas de alúmina.

Se realizaron cálculos del porcentaje de cristalinidad mediante la ecuación:

$$X = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}} \times 100$$

Ecuación 3: cálculo del porcentaje de cristalinidad de materiales compuestos.

Dónde: ΔH es el calor de cristalización de la muestra analizada en (J/g) y ΔH_{100} es un valor de referencia que representa el calor de cristalización para un polímero 100% cristalino. Para el polipropileno puro este valor es de 209 J/g (Modesti, Lorenzetti, Bon, & Besco, 2006). Los calores de cristalización de los materiales compuestos fueron medidos después del punto de fusión del material con el fin de eliminar la historia térmica y mecánica del mismo. Adicionalmente, se realizó el cálculo teniendo en cuenta el valor en peso de las zeolitas en el compuesto final.

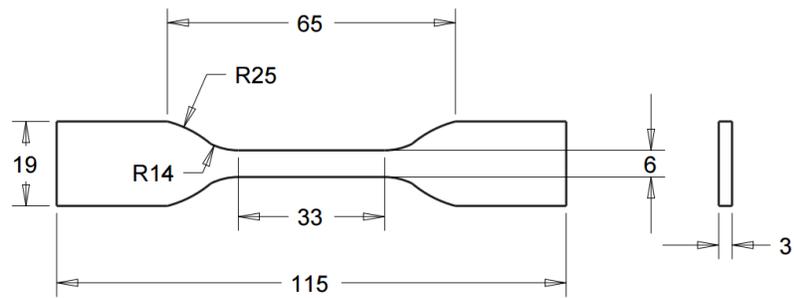
La fabricación de las láminas, para evaluar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, se realizó por el método de moldeo por compresión a partir de los pellets de material polimérico con zeolitas que se obtuvo después del proceso de molienda. Para realizar la formación de las láminas se utilizó un molde de dimensiones 200x180x3mm en una prensa con calentamiento obteniendo una presión de moldeo de 10 MPa. Para realizar el moldeo se utilizaron 45g de polipropileno, se calentó a una temperatura de 250 °C durante 7 minutos. Posteriormente se aplicó una la presión en 2000 Pa durante 2 minutos. Posteriormente se realizó un enfriamiento controlado con circulación de agua y se retiraron las planchas prensadas cuando estas alcanzaron una temperatura de enfriamiento de 40 °C, como se observan en la figura 10.



Figura 10. Prensa de moldeo por compresión y probetas moldeadas

Para la evaluación de las propiedades mecánicas del polímero reforzado con zeolita ZSM-5, se fabricaron probetas de tensión que se muestran en la figura 11 a partir de las láminas previamente formadas mediante moldeo por compresión. Las probetas seleccionadas se describen en la norma ASTM D 638 y fueron cortadas mediante corte CNC.

Sobre las muestras de tensión analizadas se evaluó el módulo de elasticidad, la deformación y la resistencia a la ruptura. Las muestras obtenidas a partir de materiales compuestos fueron comparadas con muestras obtenidas del polímero puro. Los ensayos mecánicos de tensión y deformación de las probetas de polipropileno reforzado con zeolitas ZSM-5 se realizaron a una velocidad constante a 5 mm/min en la máquina universal que se indica en la figura 12, la cual se encuentra disponible en el laboratorio de polímeros de ITM.



Probeta ASTM D638 TIPO IV

Todas las medidas en mm



Figura 11. Probetas de tensión elaboradas



Figura 12. Máquina universal de ensayos

5 Capítulo 5. Resultados y discusión.

En este capítulo se reportan y discuten los resultados experimentales de la síntesis y caracterización de las zeolitas ZSM-5 obtenidas mediante tratamiento hidrotérmal, variando el tiempo de cristalización, así como también los principales hallazgos de la evaluación del comportamiento térmico y mecánico de la matriz polimérica cuando es reforzada con materiales microporosos.

5.1 Caracterización fisicoquímica de las partículas nanoestructuradas obtenidas mediante síntesis hidrotérmal.

Análisis morfológico por microscopía óptica y estereomicroscopio. Una vez realizada la síntesis y después del proceso de calcinado, se obtuvieron los materiales sólidos particulados de apariencia macroscópica como se muestran en la figura 13. De manera general, se evidenció que los materiales presentaron color blanco en forma de aglomerados. Estos aglomerados fueron posteriormente macerados en mortero, obteniéndose una textura fina. Las zeolitas que se presentan en la figura 13, fueron sintetizadas con tiempos de cristalización de 48 y 120 horas. Como se puede apreciar no se observaron diferencias significativas a nivel macroscópico entre los distintos tiempos de cristalización, en cuanto a color y textura de los materiales particulados. La zeolita sintetizada con 24 horas de cristalización (no se muestra), presentó características físicas similares a las zeolitas sintetizadas con tiempos de cristalización de 48 y 120 horas.



Figura 13. Fotografía de la Zeolita ZSM-5 obtenida en el laboratorio de polímeros de ITM. a) 48h, b) 120h

Mecanismo de formación de la zeolita ZSM-5

El mecanismo de formación de la zeolita ZSM-5 por tratamiento hidrotérmal, se indica en la figura 14. La mezcla de precursores de zeolita ZSM-5 previamente agitados, se deja en periodo de envejecimiento por 3 horas, tiempo en el cual se da inicio la nucleación de los cristales de ZSM-5 en torno a la estructura del director orgánico (TPAOH). Terminado el periodo de envejecimiento se lleva a cabo el proceso de cristalización, proceso mediante el cual se puede controlar el crecimiento y la morfología de los cristales variando para ello el tiempo de cristalización y manteniendo una temperatura fija de tratamiento térmico. El tiempo de cristalización es un factor determinante en la síntesis hidrotérmal de zeolitas tipo MFI, para evitar la formación de fases asociadas al crecimiento de los cristales de materiales zeolíticos y en el control del tamaño del cristal

El control del tamaño del cristal es indispensable para evaluar la adecuada actividad y selectividad de la zeolita ZSM-5. Además de lo mencionado, el tiempo de síntesis influye, entre otras, en la morfología, pureza de fases cristalinas, volumen de poro, área superficial y propiedades catalíticas de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas (Baradaran, Sohrabi, Moghimpour Bijani, & Royaei, 2015b). Al finalizar el proceso de cristalización se obtienen cristales de ZSM-5 hidratados adheridos a la estructura orgánica. Las partículas nanoestructuradas obtenidas se someten a proceso de secado a 110°C para evaporar el contenido de agua en la estructura zeolítica. Finalmente, se lleva a cabo la liberación de los cristales de ZSM-5 de la estructura orgánica por proceso de calcinación a 550°C, temperatura a la cual es posible la remoción de la molécula orgánica. Una vez removida la estructura orgánica se obtienen los cristales de zeolita ZSM-5 de morfología y tamaño esperados como se indica en las figuras 14,15 y 16.



Figura 14. Mecanismo de formación de zeolita ZSM-5 por tratamiento hidrotérmal. Tomada de (Narayanan et al., 2015b).

Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM). La morfología y microestructura de las muestras fue analizada por microscopía electrónica de barrido. El SEM fue utilizado para entender la morfología y la distribución de tamaño promedio de los cristales de las muestras de zeolitas ZSM-5 sintetizadas variando el tiempo de cristalización. En la figura 15 se presentan las microfotografías obtenidas para las zeolitas sintetizadas variando el tiempo de cristalización en 24, 48, 120 horas además de la zeolita comercial 822, utilizada para efectos de comparación.

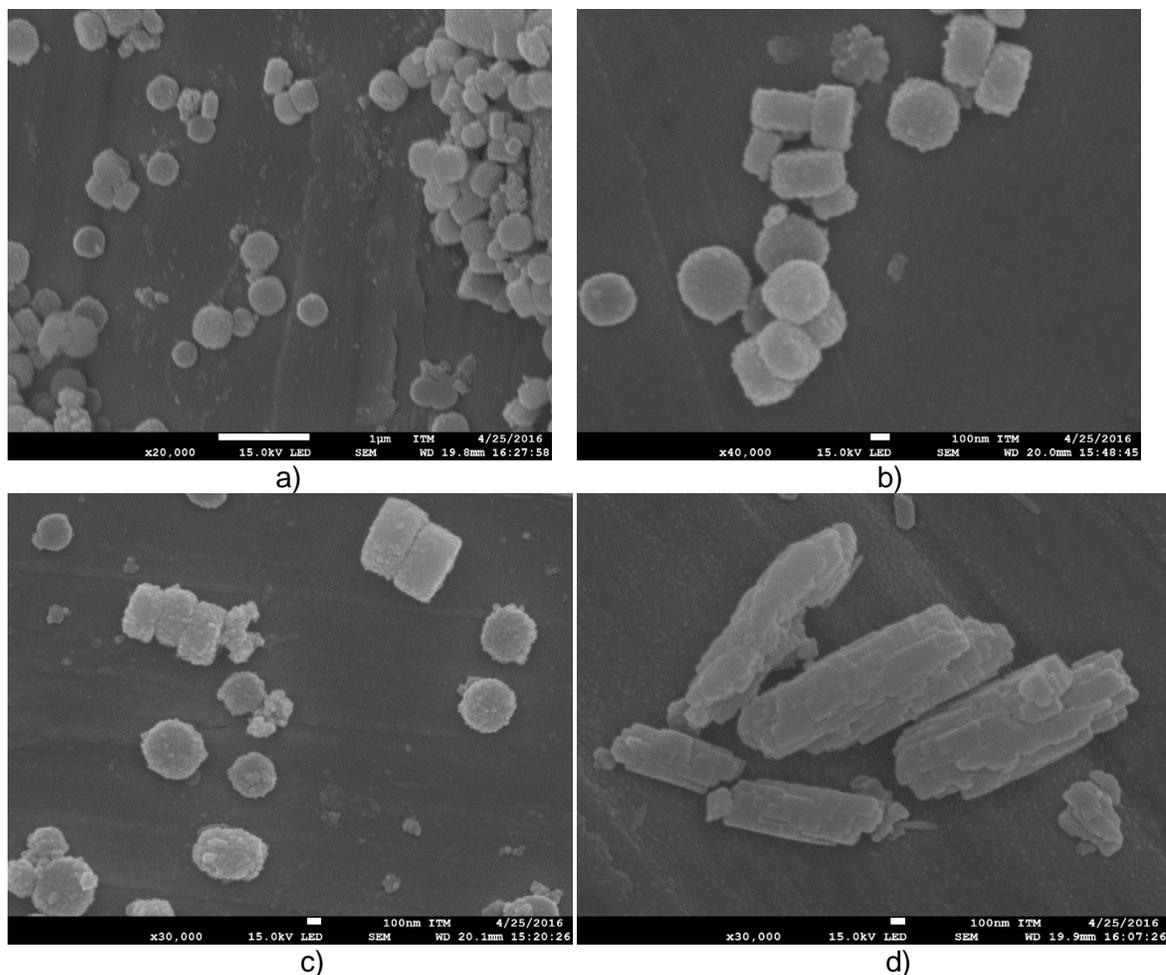


Figura 15. Morfología de partículas sintetizadas. a) ZSM-5 24h a 20000X, b) ZSM-5 48h a 40000X, c) ZSM-5 120h a 30000X, d) zeolita ccial a 30000X.

En las micrografías de la figura 15 se puede observar que las zeolitas sintetizadas presentaron estructuras en forma de discos y cuboides, a excepción de la zeolita comercial que presentó una estructura alargada. Las morfologías cuboides se favorecen cuando se utilizan plantillas de naturaleza orgánica como n-butilamina, etilen diamina e hidróxido de tetrapropilamonio, como en el presente trabajo (G. Wu et al., 2013).

Respecto a la zeolita comercial, la morfología difiere de las zeolitas sintetizadas al igual que el tamaño de los cristales, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura,

cuanto más grandes sean los cristales de ZSM-5 la morfología de la partícula comienza a ser irregular y a tomar formas alargadas y típicas como en agujas (Petushkov, Yoon, & Larsen, 2011), lo que concuerda con la morfología observada para la zeolita comercial.

De acuerdo con Karimi y colaboradores, el incremento del tiempo de cristalización conduce a la formación de capas externas de partículas de zeolitas que van desde rugosas hasta superficies uniformes, permitiendo controlar las características morfológicas de las zeolitas sintetizadas (Karimi, Bayati, Charchi Aghdam, Ejtemaee, & Babaluo, 2012).

De otro lado, en las micrografías de la figura 15, se puede observar que las zeolitas sintetizadas variando el tiempo de cristalización presentaron la formación de microbloques entre 400 y 500 ± 50 nm de longitud con ligera aglomeración y formación de agregados con presencia de poros en la superficie.

Las zeolitas sintetizadas a 24 horas presentaron un tamaño promedio de 174 ± 95 nm, el tamaño promedio de las zeolitas sintetizadas a 48 horas fue de 210 ± 94 nm, las zeolitas sintetizadas a 120 horas exhibieron tamaños de 264 ± 95 nm. Estos tamaños fueron medidos a partir de las micrografías obtenidas de SEM, utilizando un software adecuado para hacer la medición del tamaño (ver figura 16).

Finalmente, para determinar el tamaño de la zeolita comercial la cual presenta morfología alargada se midió el largo de la partícula cuyo valor fue de 261 ± 118 nm y el ancho 100 ± 38 nm, luego se realizó la relación numérica del largo de la partícula respecto a su diámetro obteniéndose una relación L/D de $0,46 \pm 0,27$ nm. De acuerdo con los tamaños encontrados, se evidenció un incremento de este cuando se varía el tiempo de cristalización, lo cual es consistente con la literatura (Baradaran et al., 2015b), donde se reporta que el tamaño del partícula se incrementa conforme se incrementa el tiempo de cristalización.

De acuerdo con lo anterior, como se muestra en la figura 15 el tiempo de cristalización tiene un efecto significativo sobre el tamaño medio de las partículas y la morfología. El incremento en el tiempo de cristalización define la forma y el tamaño de las partículas de zeolitas ZSM-5, a medida que el tiempo aumenta, incrementa el tamaño de partícula y la morfología se va haciendo más irregular favoreciendo formas de partículas alargadas en lugar de discos y cuboides con la presencia de mayores aglomeraciones.

Los histogramas de distribución de datos del tamaño promedio de partícula se indican en la figura 16, los cuales corresponden a las zeolitas sintetizadas a 24, 48 y 120 horas, además de la zeolita comercial.

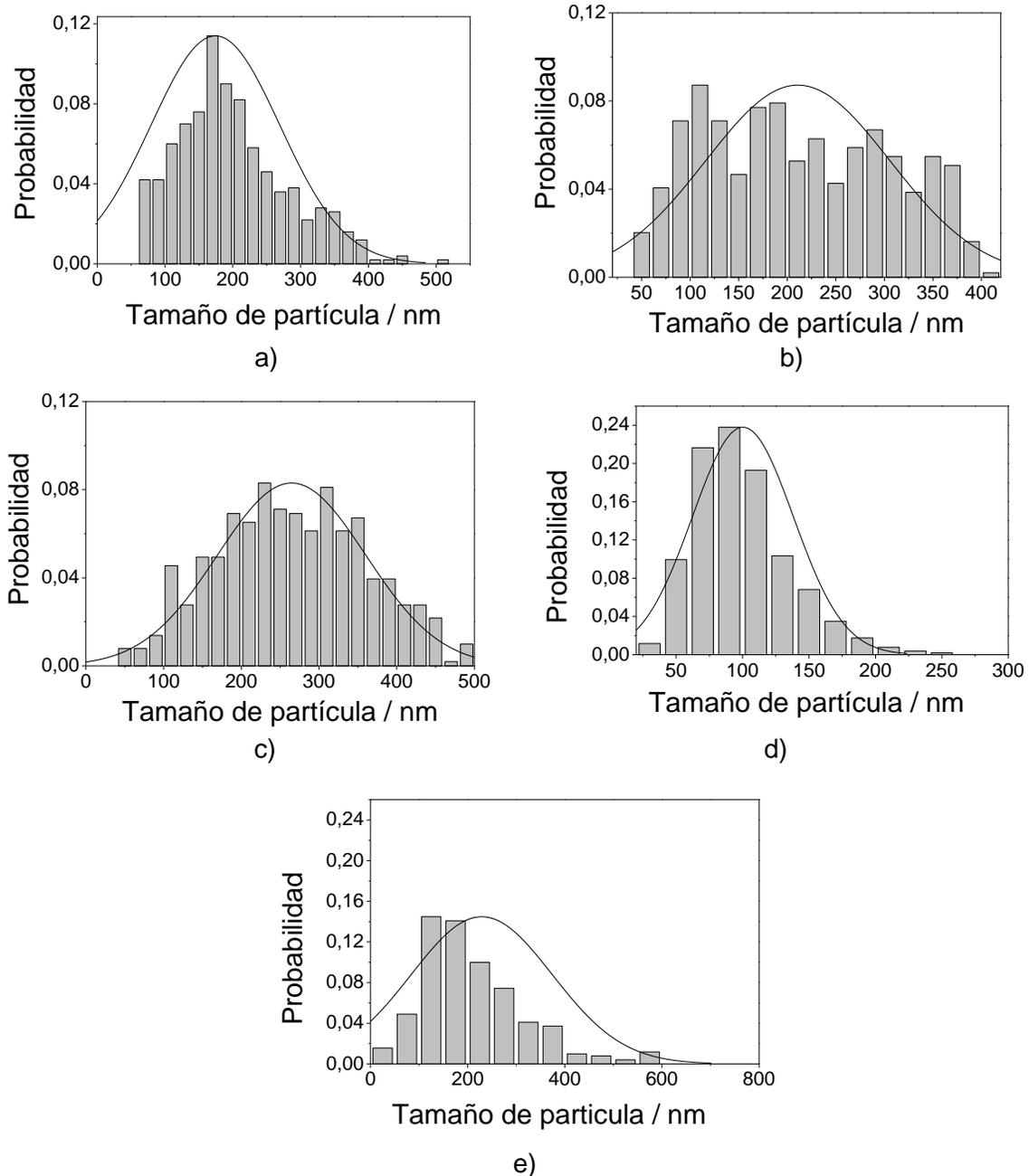


Figura 16. Histogramas de distribución de tamaños de partículas de ZSM-5 y ccial. a) ZSM-5 24h, b) ZSM-5 48h, c) ZSM-5 120h y d) Diámetro de Zeolita ccial, e) Longitud de Zeolita ccial.

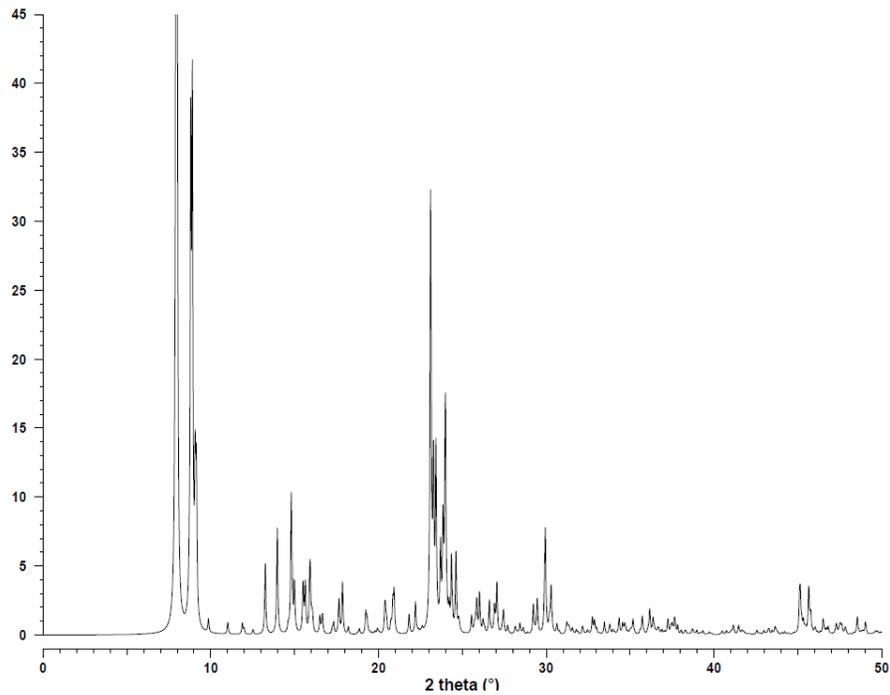
En la figura 16 se observa que las zeolitas sintetizadas variando el tiempo de cristalización presentaron diferencias en la distribución del tamaño promedio de partícula. Las zeolitas ZSM-5 sintetizadas a 24 horas de cristalización mostraron tamaños promedio de partículas entre 150 nm y 200 nm. Las ZSM-5 sintetizadas en 48 horas de cristalización presentan una distribución del tamaño de partícula más amplia, tendiendo a concentrar los

tamaños promedios de partículas entre 100 nm y 300 nm; sin embargo, se observa una tendencia a concentrar el tamaño en el rango de 150 a 200 nm. En las zeolitas sintetizadas a 120 horas se observa una distribución de tamaño promedio de partícula entre 200 nm y 350 nm, sin que se observe una tendencia a concentrar el tamaño de partícula en un rango específico, es decir, existe un crecimiento de partículas de carácter irregular, pero manteniendo aun su morfología en forma de disco.

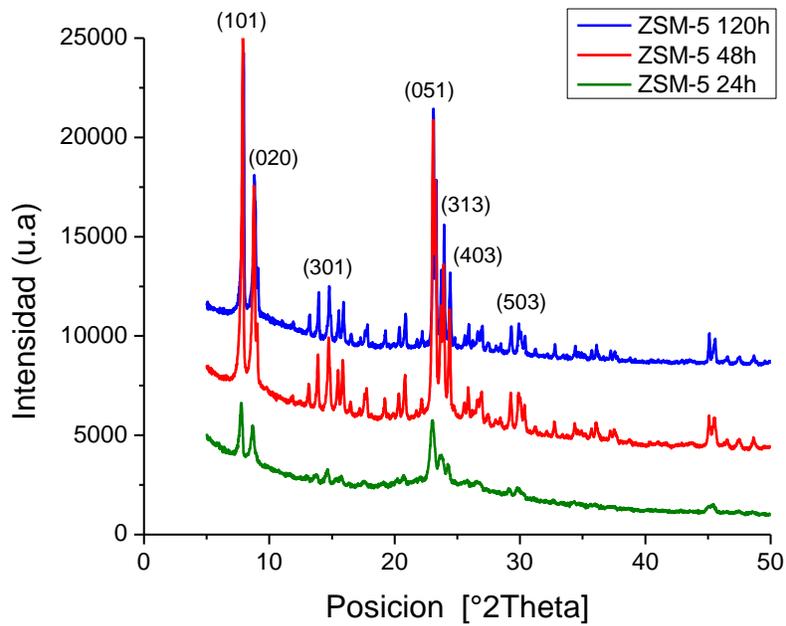
En la zeolita comercial se observa una distribución de tamaño promedio de partícula mucho más estrecho. Teniendo en cuenta que la morfología de los cristales es alargada, se presentan los histogramas de distribución de la medición de la longitud y del diámetro de las partículas, encontrándose, como se observa en la figura 16, que tiene distribuciones de datos de tamaños promedios, estrechas con tendencia a concentrar los datos en el rango de 150 a 200 nm para el largo de la partícula y de 80 a 100 nm para el diámetro de la partícula.

Los valores encontrados en los histogramas de distribución concuerdan con los datos reportados por Barandan y colaboradores quienes encontraron experimentalmente que el tamaño promedio de partícula incrementan conforme incrementa el tiempo de cristalización (Baradaran et al., 2015b). Comparando las zeolitas ZSM-5 sintetizadas utilizando diferentes tiempos de cristalización, con respecto a la zeolita comercial, se podría intuir que el método de síntesis hidrotérmal permita obtener partículas nanoestructuradas controlando su tamaño y morfología.

Análisis de difracción de Rayos X. La difracción de Rayos X se realizó utilizando una longitud de onda de 1.54 \AA (radiación $\text{CuK}\alpha$) y se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes en las nanopartículas. En la figura 17 se muestran los difractogramas para las zeolitas sintetizadas a 24, 48 y 120 horas, además, se indica un difractograma típico de la zeolita ZSM-5 encontrada en la literatura (Narayanan et al., 2015). Los picos encontrados en las zeolitas sintetizadas corresponden con los picos que se observan en la literatura, indicando que se logró obtener, en todos los casos estructuras cristalinas tipo ZSM-5, independiente del tiempo de cristalización durante la síntesis.



a) Patrón



b)

Figura 17. Espectros de DRX de zeolita ZSM-5. a) Espectro de base de zeolita reportado en la literatura (Treacy & Higgins, 2001) b) Zeolitas sintetizadas

En los espectros de la figura 17 se observa que la posición de los picos de difracción característicos coincide entre sí, y con los del patrón de difracción de la estructura cristalina tipo MFI. Los picos de difracción característicos a $2\theta = 7,9^\circ, 8,8^\circ, 14,7^\circ, 23,1^\circ, 23,7^\circ, 23,9^\circ$ y $24,4^\circ$ están asociados con los planos intercrystalinos [101], [020], [301], [051], [303], [313] y [610] con valores de espaciamento $d = 1,1; 1,0; 0,60; 0,382; 0,385; 0,37$ y $0,36$ nm, respectivamente. Estos valores fueron completamente indexados en el patrón estructural de zeolita ZSM-5 JCPDS 01 – 079 – 1638, de la base de datos del programa X' Pert High Score.

Los resultados de DRX indican que la estructura MFI está presente en todas las muestras. La cristalinidad de las muestras sintetizadas a una temperatura fija de 150°C para diferentes tiempos de cristalización, (24, 48, 120 horas) se determinó utilizando los picos característicos a $2\theta=7-9^\circ$ y $2\theta=22,5-24,5^\circ$ que son los picos de mayor intensidad de reflexión.

La forma de los picos en las zeolitas sintetizadas a 24 y 48 horas, muestra una cristalinidad del 38% y 55% respectivamente. A medida que se incrementa el tiempo de cristalización, incrementa la cristalinidad del material sintetizado, por tanto, a 120 horas se tiene una cristalinidad del 67%. La cristalinidad se calculó en base a la suma del área de los picos entre $2\theta=22,5^\circ$ y $24,5^\circ$ del patrón de difracción de DRX de una zeolita ZSM-5 100% cristalina, de la base de datos del programa X' Pert High Score.

La cristalinidad se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ cris} = \frac{\sum_1^6 \text{intensidad}}{[\sum_1^6 \text{intensidad}]_{\text{ref}}} \times 100$$

Ecuación 4. Cálculo del porcentaje de cristalinidad de las zeolitas sintetizadas

El tiempo de cristalización, es un factor crucial para controlar el crecimiento del cristal de los materiales zeolíticos. El tamaño del cristal tiende a incrementar conforme se incrementa el tiempo de cristalización (Karimi et al., 2012). Por tanto, los resultados encontrados en la difracción de Rayos X evidencian el crecimiento del cristal con la variación del tiempo, de acuerdo con la literatura (Baradaran et al., 2015b).

El tamaño promedio de cristalito de las zeolitas sintetizadas fue calculado utilizando la fórmula de Debye Scherrer (Narayanan et al., 2015b).

$$L = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 5. Cálculo de tamaño promedio de cristalito según la fórmula de Debye Scherrer.

Dónde: L es el tamaño promedio de cristalito, λ es la longitud de onda de Rayos X (1.54 \AA), θ es el ángulo de difracción de Bragg y β es la anchura del pico a la mitad de la altura del máximo de los picos observados (Narayanan et al., 2015b). El tamaño promedio de cristalito calculado del pico de difracción (020) para las zeolitas ZSM-5 sintetizadas a 24, 48 y 120 horas fue de 28,4, 33,9 y 43,8 nm respectivamente. Se hace la aclaración que los valores de los picos referenciados, ha sido tomados a partir de la normalización de los datos y de la línea base de sus espectros.

En la tabla 4, se resumen las características físicas de las muestras de ZSM-5 variando el tiempo de cristalización.

Tabla 4. Características físicas de las muestras de ZSM-5 sintetizadas con diferentes tiempos de cristalización.

Muestra	Tiempo de cristalización (h)	Temperatura °C	% cristalinidad relativa	Tamaño cristalito nm
ZSM-5	24	150	38	28,4
ZSM-5	48	150	55	33,9
ZSM-5	120	150	67	43,8

Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). El análisis FTIR fue realizado con el fin de confirmar la formación de zeolitas del tipo ZSM-5 mediante la identificación de grupos funcionales correspondientes a este tipo de estructuras. La espectroscopia infrarroja ha sido tradicionalmente utilizada para obtener información acerca de sus vibraciones estructurales, propiedades de superficie adsorción y catálisis en este tipo de materiales (Narayanan et al., 2015b).

Las vibraciones de tensión y flexión de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas variando el tiempo de cristalización en 24, 48 y 120 horas y de sus grupos silanol (Si–O–H) fueron caracterizadas por FTIR. Como se muestra en la figura 18, las bandas de absorción características fueron observadas a 3640, 3447, 1876, 1711, 1622, 1365, 1226, 1111, 792, 543 y 457 cm^{-1} . Los espectros de todas las muestras son idénticos con respecto a la posición de las bandas. Las bandas de absorción a 457 cm^{-1} , 792 cm^{-1} , ~1111 cm^{-1} y 1226 cm^{-1} son características de la flexión del enlace T – O, donde T es un elemento metálico incrustado en la estructura de la zeolita que puede ser aluminio o silicio, vibraciones de tensión simétrica externa, y vibraciones de tensión asimétrica externa propia de los materiales que contienen silicio en su estructura (Guo et al., 2011).

Existe una región de bandas características a 3447 cm^{-1} debidas a los grupos silanol aislados (Si–O–H) y la banda a 3640 cm^{-1} corresponde a la estructura Al–OH, que igualmente presentaron los materiales sintetizados y la zeolita comercial. Las bandas observadas a 1622 cm^{-1} son ocasionadas por las vibraciones de flexión de las moléculas de agua presentes en la estructura de la zeolita, la cual pudo haberse absorbido probablemente en el tratamiento de la muestra para el análisis FTIR o durante el almacenamiento de las muestras en el laboratorio. Cuando las zeolitas son expuestas a la atmósfera siempre absorben agua debido a sus propiedades hidrofílicas (Sazama et al., 2011).

La aparición de una banda de vibración estructural característica a 543 cm^{-1} ha sido atribuida a los dobles anillos de cinco miembros característicos de la estructura de zeolitas tipo MFI, la banda que aparece alrededor de 457 cm^{-1} se le atribuye a la vibración interna del tetraedro de silicio y aluminio (Guo et al., 2011). En este sentido, los resultados experimentales de DRX y FTIR mostraron que las zeolitas ZSM-5 tipo MFI fueron sintetizadas satisfactoriamente variando el tiempo de cristalización.

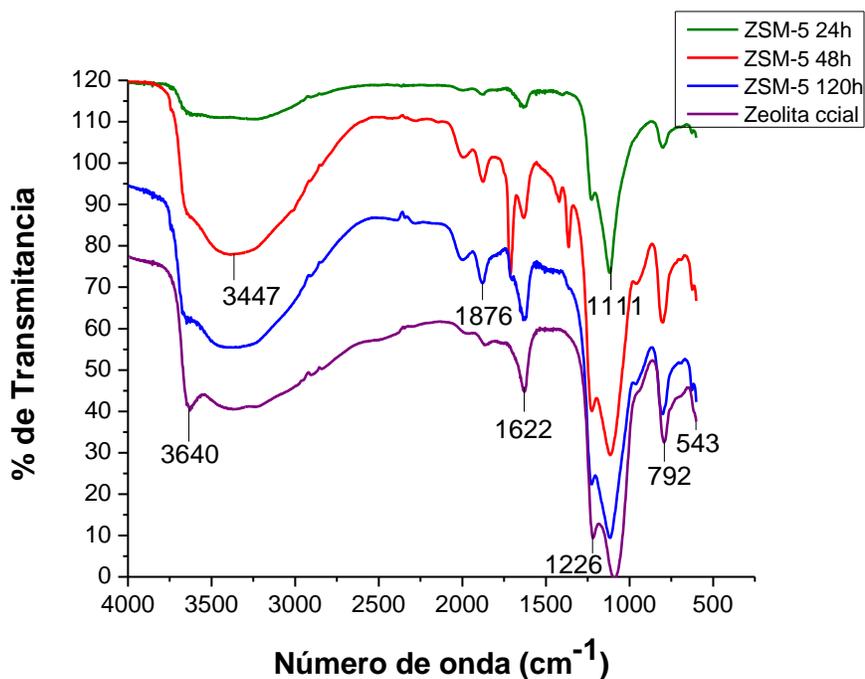


Figura 18. FTIR Zeolitas ZSM-5 sintetizada en el laboratorio y zeolita ccial.

De acuerdo con la literatura (Karimi et al., 2012), un incremento en la intensidad de la banda aproximadamente a 543 cm^{-1} muestra un incremento significativo de la presencia de la estructura MFI. Como muestra la figura 18, la intensidad de la banda a 543 cm^{-1} incrementa conforme aumenta el tiempo de cristalización. Es importante tener en cuenta que la intensidad de los picos, esta reportada, teniendo en cuenta, la línea base de los espectros normalizados. Este hecho ratifica el fuerte efecto que ejerce el tiempo de cristalización en la cristalinidad de las partículas, y es congruente con los resultados encontrados por DRX. En resumen, las zeolitas sintetizadas variando el tiempo de cristalización mostraron un patrón de FTIR idéntico, indicando que los grupos funcionales, como era de esperarse, están presentes en las zeolitas sintetizadas independientemente del tiempo de cristalización; no obstante, de acuerdo a la literatura, la cristalización si se ve ligeramente afectada por la variación de este parámetro, al notar la disminución en la intensidad de algunas bandas.

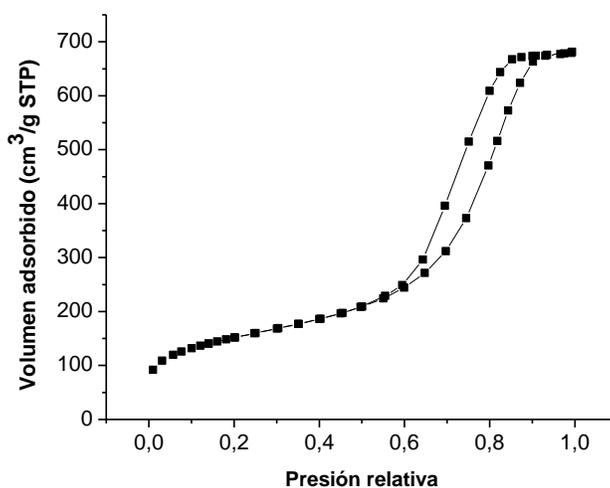
Análisis de superficie (BET). Para determinar las propiedades texturales como el área de superficie, volumen de poro y tamaño de poro, entre otras, de las zeolitas sintetizadas y de la comercial, se midieron isotermas de adsorción de nitrógeno y de dióxido de carbono (CO_2). En la tabla 3 se resumen los valores de las propiedades texturales encontradas para los diferentes sólidos.

Tabla 5. Propiedades estructurales de la zeolita comercial y las zeolitas sintetizadas

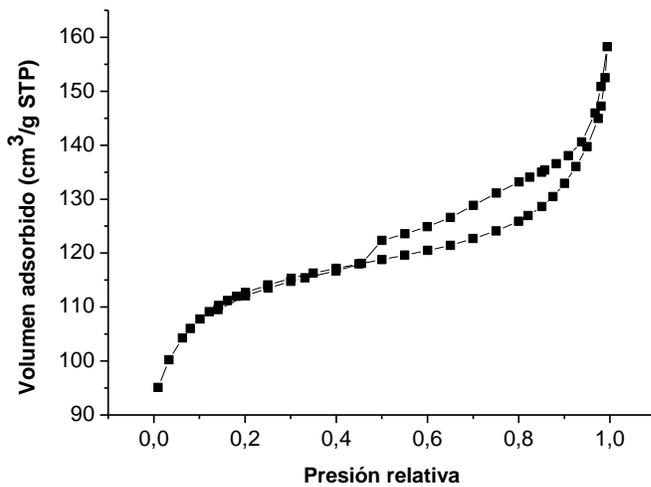
Muestra	Tiempo cristalización	Área de superficie (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
ZSM-5	24	261,23	0,18	3,8
ZSM-5	48	337,30	0,22	8,3
ZSM-5	120	308,0	0,24	7,6
Zeolita ccial	-	378,5	0,10	5,7

Como se indica en la tabla 5, el volumen de poro calculado por adsorción de CO₂ de las zeolitas sintetizadas variando el tiempo de cristalización y la zeolita comercial se encuentra aproximadamente entre 0,18 y 0,24 cm³/g los cuales, de acuerdo con la literatura, son muy cercanos a los valores reportados para la estructura zeolítica MFI (Gao et al., 2016) indicando de esta manera que estas zeolitas poseen microporos en su estructura. Tanto las zeolitas sintetizadas como las comerciales mostraron grandes áreas superficiales y volumen de microporo, debido probablemente al tamaño nano del cristalito y a la formación de partículas porosas apiladas.

Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de la zeolita sintetizada a 48 horas y de la zeolita comercial, se muestran en la figura 19. El área de superficie y el volumen de poro de estas zeolitas fueron calculados utilizando el método BET. En la figura 19 se puede apreciar que tanto las zeolitas sintetizadas como la comercial exhibieron isothermas de adsorción – desorción tipo IV según la IUPAC, con áreas de superficie 337,3 ± 4,94 m²/g y 378,5 ± 4,6 m²/g respectivamente. Además, se observa un alto volumen de adsorción de nitrógeno a muy baja presión relativa ($P/P_0 = 0.1$). Esto sugiere la presencia de estructuras microporosas y mesoporosas, predominando microporosidad.



a)



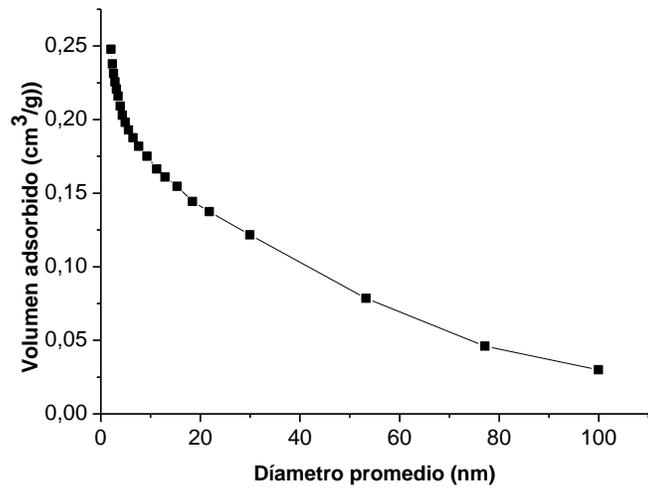
b)

Figura 19. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ de zeolitas. a) ZSM-5 48h, b) Zeolita ccial.

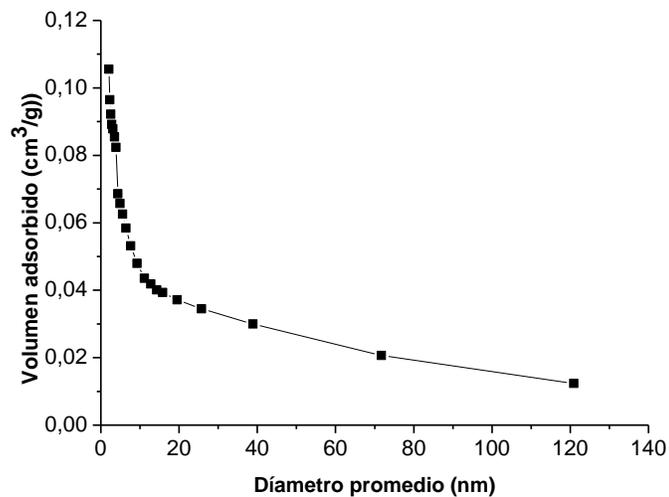
Las zeolitas sintetizadas exhibieron pequeños bucles de histéresis con algunos solapamientos de las curvas de adsorción y desorción de nitrógeno lo que indica una elevada microporosidad y mesoporosidad de los materiales sintetizados. Estos resultados, de acuerdo con la literatura, indican que las zeolitas ZSM-5 sintetizadas, poseen una alta microporosidad e igualmente una baja mesoporosidad intercrystalina, posiblemente relacionada con la agregación de los cristales (Wei et al., 2014). La muestra de zeolita comercial exhibe un bucle de histéresis un poco más amplio lo cual puede ser debido a la formación de mesoporos adicionales en la estructura intercrystalina, indicando que en la zeolita comercial no se tiene controlado el crecimiento de los cristales y su morfología.

En síntesis, estas isotermas exhibieron un bucle de histéresis en el rango de $p/p_0 = 0,43 - 0,99$ lo cual indica que existe una fuerte adsorción de nitrógeno entre la superficie externa de los cristalitos y los espacios entre ellos (mesoporos). La disposición paralela de las bandas de adsorción y desorción implican que existen mesoporos abiertos conectados con la superficie externa (Gao et al., 2016).

La figura 20 (a) y (b) muestra la distribución de tamaño de poro de la zeolita sintetizada con tiempos de cristalización de 48 horas y la zeolita comercial determinada utilizando el método BJH desde las bandas de adsorción de las isotermas de nitrógeno. Los tamaños de poros de las zeolitas sintetizadas a 120 y 48 horas se calcularon utilizando el método de adsorción de CO₂. Los resultados en la figura 20 indican un incremento en la adsorción de nitrógeno entre más pequeño sea el tamaño de poro de las partículas nanoestructuradas. De acuerdo con la anterior tanto en la zeolita sintetizada como comercial la distribución de tamaño promedio de poro se concentra en un rango de 3 – 10 nm.



a)



b)

Figura 20. Diámetro promedio de poro de zeolitas. a) ZSM-5 24h, b) Zeolita ccial.

Análisis termogravimétrico. La medida de pérdida de peso en función de la temperatura, se realizó por análisis termogravimétrico (TGA) para todas las muestras de zeolitas sintetizadas, variando el tiempo de cristalización. La curva de variación del peso con respecto a la temperatura que se obtuvo en los termogramas fue similar entre ellas y se muestra en la figura 21.

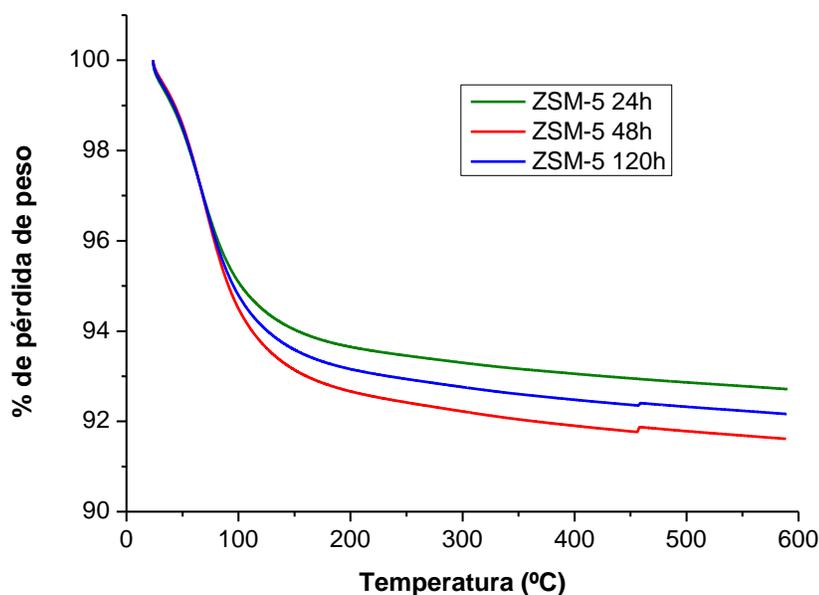


Figura 21. Termogramas TGA de zeolitas sintetizadas a 24, 48 y 120 horas.

El análisis de TGA, fue realizado con el fin de determinar la estabilidad térmica de las zeolitas sintetizadas y con el fin de determinar la pérdida de peso, tanto del agua absorbida por la muestra como del director orgánico de estructura utilizado. En los termogramas de la figura 21 se pueden apreciar dos eventos importantes de pérdida de peso. La primera pérdida de peso que se observa, a una temperatura inferior de 150 °C, aproximadamente en un rango de 80 – 150 °C puede ser atribuido a la remoción de agua de las muestras de zeolitas. Es de destacar que, aunque las zeolitas están calcinadas, ellas son higroscópicas, lo cual conlleva a que pudieron haber absorbido agua del medio, antes del análisis de TGA. La segunda pérdida de peso se registra en un rango de 200 – 500 °C debido posiblemente a la remoción del director orgánico de estructura TPAOH (G. Wu et al., 2013).

En el rango de temperatura de 500 - 600 °C todas las zeolitas ZSM-5, mostraron pérdidas de peso despreciables, posiblemente debidas a una completa descomposición térmica de todo el director orgánico. De los resultados obtenidos se concluye que todas las muestras de zeolitas ZSM-5 sintetizadas variando el tiempo de cristalización, son estables a altas temperaturas.

Generalmente, las zeolitas sufren cambios endotérmicos entre 50 y 500 °C debido a la desorción física del agua de la zeolita. En las muestras de zeolitas, la adsorción física de agua comúnmente se pierde entre 50 y 200 °C, pero el agua que se encuentra coordinada a los cationes de zeolita regularmente se pierde a altas temperaturas (Shams-Ghahfarokhi & Nezamzadeh-Ejhieh, 2015).

Finalmente, en la tabla 6 se resumen los parámetros de síntesis evaluados para las zeolitas ZSM-5 sintetizadas por método hidrotermal variando el tiempo de cristalización. En la tabla

se puede apreciar que el tiempo de cristalización es un factor determinante en la modificación de los parámetros estructurales y morfológicos de las zeolitas sintetizadas.

Tabla 6. Parámetros estructurales de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas por método hidrotermal que se afectan por la variación del tiempo de cristalización

Zeolita ZSM-5	Tiempo (horas)	Cristalinidad (%)	Tamaño promedio cristalito (nm)	Tamaño promedio de partícula (nm)	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
	24	38	28,4	174,3	261,2	0,18	3,8
	48	55	33,9	210,8	337,3	0,22	8,3
	120	67	43,8	264,7	308,9	0,24	7,6

De los datos indicados en la tabla 6, se puede observar que a medida que el tiempo de cristalización aumenta, igualmente se incrementa la cristalinidad, el tamaño promedio del cristalito y el tamaño promedio de la partícula; de lo anterior se concluye que el tiempo de cristalización afecta de manera directa los parámetros anteriormente mencionados. Estas consideraciones están de acuerdo con la literatura. Narayanan y colaboradores reportan que el incremento en el tiempo de cristalización afecta de manera directa estos parámetros estructurales (Narayanan et al., 2015b).

Con respecto a los parámetros de área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro, la tendencia parece no ser igual que las anteriormente descritas. El área superficial, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro se incrementan conforme aumenta el tiempo de cristalización pero solo en 24 y 48 horas, lo cual es lógico con la secuencia que se tenía de incrementos de los otros parámetros que de una u otra forma deben de afectar estos parámetros; sin embargo, en un tiempo de cristalización de 120 horas se observó una disminución en el área de superficie de las zeolitas sintetizadas y por consiguiente, se evidenció disminución en el diámetro promedio del poro. Esto podría deberse a que a medida que se incrementa el tiempo de cristalización se favorece el crecimiento de partículas de mayor tamaño lo cual afecta el área de superficie; en otras palabras, entre más grande la partícula menor área superficial y por tanto menor volumen y diámetro promedio de poro.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, la zeolita ZSM-5 sintetizada por el método hidrotermal a 48 horas presento un área de superficie de 337,3 m²/g y un volumen de poro de 0,22 cm³/g, siendo estos valores mayores a los que exhibieron las zeolitas sintetizadas a 24 y 120 horas, por tanto, esta zeolita fue seleccionada en este trabajo, para el refuerzo de matrices poliméricas.

De los resultados anteriores se puede concluir que fueron sintetizadas exitosamente en laboratorio zeolitas del tipo ZSM-5. Con respecto a los objetivos específicos planteados inicialmente, se puede concluir que las partículas obtenidas no pueden ser clasificadas como nanopartículas porque su tamaño medio de partícula se encuentra por fuera de la nanoescala (1-100 nm). Sin embargo, se puede observar que las partículas obtenidas si son nanoestructuradas debido a que poseen características importantes y controlables

mediante la síntesis en la nanoescala. Estas características son: tamaño promedio de cristalito (28-43 nm) y alta área superficial (261-337 m²/g). Adicionalmente de acuerdo con la definición vigente por parte de ISO 80004-1, el tamaño de poro podría ser una característica adicional que evidencie, que se está obteniendo un material nanoestructurado.

5.2 Evaluación térmica y mecánica del polipropileno reforzado con zeolitas ZSM-5.

En esta sección se analiza la influencia de la interacción entre los diferentes porcentajes de carga de partículas nanoestructuradas y la matriz polimérica con respecto a las propiedades mecánicas de módulo de Young, resistencia a la tensión y deformación a la ruptura, así como también se evalúan las propiedades térmicas de temperatura de degradación y se realiza la estimación del porcentaje de cristalinidad.

Cabe mencionar, que las partículas nanoestructuradas ZSM-5 y zeolita comercial 822 son altamente higroscópicas, gracias a su microporosidad y su alta área superficial. Esta propiedad hace que estos materiales, absorban humedad del medio con gran facilidad, lo que posiblemente podría interferir en la preparación de los materiales compuestos, y por consiguiente, afecte su comportamiento mecánico y térmico. Esta absorción de agua se puede evidenciar en los termogramas de ZSM-5.

5.2.1 Propiedades mecánicas del material compuesto.

La adición de partículas nanoestructuradas a matrices poliméricas tiende a modificar algunas de sus propiedades mecánicas como el módulo de Young y la deformación en rotura. Las partículas nanoestructuradas confieren rigidez y el polímero flexibilidad al material compuesto, permitiendo obtener materiales compuestos con propiedades superiores cuando son comparadas con la matriz únicamente. Sin embargo, existen otras variables como la naturaleza de la interacción de la matriz polimérica con la partícula nanoestructurada y el estado de dispersión de las partículas que pueden ocasionar que las propiedades mecánicas del material compuesto tiendan a disminuir en relación al polímero sin refuerzo (Sarkar & Alexandridis, 2014).

Sobre las muestras de tensión analizadas se evaluó el módulo de elasticidad, la deformación y la resistencia a la ruptura. Las muestras obtenidas a partir de materiales compuestos fueron comparadas con muestras del polímero puro. Los resultados se muestran en la tabla 5.

El comportamiento del compuesto en relación a la gráfica de esfuerzo – deformación proveniente de los ensayos de tensión, realizados sobre el polipropileno puro y sobre el polipropileno cargado con ZSM-5 al 1% p/p se muestran en la figura 22. Se muestra las gráficas de esfuerzo deformación del polipropileno cargado con ZSM-5 al 1% p/p debido a que es el porcentaje en peso de reforzante que mostró diferencia significativa en la

resistencia máxima a la tensión con respecto al polipropileno puro, evidenciada en la tabla 5.

La curva que se muestra en la figura 22, muestra los comportamientos típicos de deformación de polipropileno puro y del compuesto. Se observa que la resistencia a la tensión tiende a incrementar cuando el polipropileno está cargado con ZSM-5. Además, es evidente que la deformación del polipropileno cargado, es menor con respecto al polímero puro, lo cual indica que la carga tuvo un efecto significativo sobre la matriz. Las gráficas del comportamiento esfuerzo/deformación del polipropileno respecto al compuesto cargado con 5% de zeolita ZSM-5 y 822 comercial fueron similares.

Esta fuerte disminución ha sido reportada previamente en la literatura y corresponde con una fuerte interacción entre las partículas de refuerzo y la matriz [(Pedrazzoli, Khumalo, Karger-Kocsis, & Pegoretti, 2014)]. Esta disminución en la deformación durante la aplicación obedece a que las partículas ejercen un efecto de bloqueo del alineamiento de las cadenas poliméricas durante la aplicación del esfuerzo (D. N. Bikiaris, Vassiliou, Pavlidou, & Karayannidis, 2005). En el polímero sin partículas no existe esta restricción y se alcanzan altos valores de deformación como resultados de la rotación, alineación y deslizamiento de las cadenas durante la prueba de tensión.

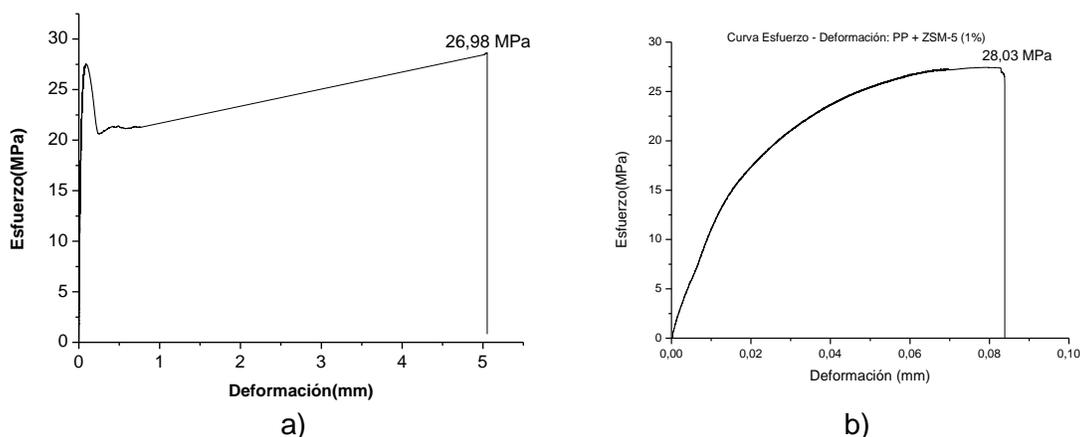


Figura 22. Curvas de tensión deformación de polipropileno cargado con ZSM-5 1% p/p. a) Polipropileno puro, b) polipropileno cargado.

En la tabla 7, se resumen los valores calculados de las propiedades mecánicas para las diferentes muestras estudiadas. En esta tabla se pueden evidenciar los efectos de los diferentes porcentajes de cargas sobre el polipropileno puro, además, las figuras 24, 25 y 26 muestran las tendencias de comportamiento mecánico del material compuesto.

El polipropileno puro tiene un comportamiento diferente al material compuesto cuando es sometido a tensión. En el polipropileno puro se observó la formación de un cuello y una deformación significativa para una misma fuerza. Este fenómeno se presenta gracias a la propiedad de viscoelasticidad que estos materiales poseen. En este sentido, la respuesta mecánica del polipropileno se ve fuertemente afectada por la adición de partículas nanoestructuradas ZSM-5, probablemente debido a las restricciones del movimiento de la cadena molecular (Pedrazzoli et al., 2014) lo cual indica que las partículas sintetizadas si interactúan efectivamente con la matriz polimérica.

Tabla 7. Propiedades del polipropileno reforzado con zeolita ZSM-5 sintetizada en el laboratorio y zeolita ccial.

Compuesto	Resistencia máxima tensión / MPa	Desviación estándar	Módulo de Young MPa	Desviación estándar	Deformación en ruptura mm	Desviación estándar
PP + ZSM-5 1%	28,0	0,94	1062	9	0,08	0,002
PP + ZSM-5 3%	25,6	1,00	1021	4	0,05	-
PP + ZSM-5 5%	26,5	0,76	1143	27	0,06	0,008
PP + Zeolita ccial 1%	22,3	1,00	1092	27	0,07	0,010
PP + Zeolita ccial 3%	27,0	0,68	934	25	0,04	0,003
PP + Zeolita ccial 5%	27,7	0,87	943	12	0,04	0,01
Polipropileno	26,9	2,3	1003	3	5	0,02

Igualmente, se observó que todas las muestras de polipropileno puro se tornaron blancas en la zona que se estiraba, como se muestra en la figura 23. Este comportamiento ha sido reportado en la literatura (Arencón & Velasco, 2009), cuando un polímero es sometido a un esfuerzo mecánico, la concentración del esfuerzo provoca la formación de huecos en la matriz polimérica. La luz es dispersada por los huecos, haciendo que el polímero se observe de color blanco. Igualmente, en la aplicación del esfuerzo, el polímero es sometido a un arreglo estructural con alargamiento y arreglo de sus cadenas, provocando cambios físicos como la forma y el color. Por el contrario, el material compuesto, no experimenta este fenómeno. De acuerdo con la literatura, cuando se introducen reforzantes inorgánicos dentro de la matriz polimérica se forma un sistema heterogéneo. Bajo el efecto de una carga externa este sistema heterogéneo induce concentración de esfuerzo. La distribución del esfuerzo heterogéneo y la localización del máximo esfuerzo desarrollados en el material compuesto influencia la deformación y el comportamiento de fractura, evitando la generación de huecos y provocando el bloqueo de las cadenas del polímero, por lo tanto, el material compuesto no experimenta cambio de color y forma en la zona de estiramiento (Arencón & Velasco, 2009).

Durante la prueba de tensión no se evidenció claramente la formación de un cuello pronunciado, dándose la ruptura en un menor tiempo. La baja elongación en los valores de ruptura, para los materiales reforzados con zeolitas, indica que se presentó un tipo de fractura frágil del material reforzado, asociado a la adición de la carga, la cual restringe el movimiento de las cadenas del polímero, haciéndolo más frágil. Este comportamiento, de acuerdo con la literatura, es típico de los materiales reforzados con partículas nanoestructuradas (Pehlivan et al., 2005).

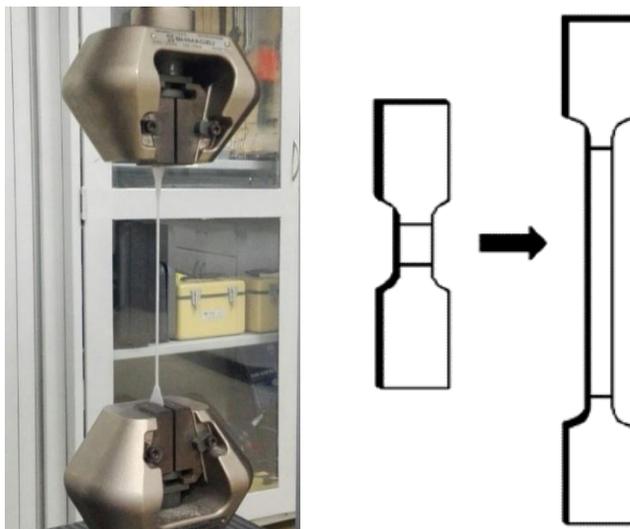


Figura 23. Ensayo de tensión del polipropileno puro.

Los reforzantes rígidos como las partículas nanoestructuradas ZSM-5 son naturalmente resistentes al esfuerzo al tratarse de materiales cerámicos, y adicionalmente poseen un alto módulo de elasticidad, dado que la curva de pozo de potencial de un material cerámico es más pronunciada con respecto a la curva de un material polimérico. De acuerdo con lo anterior, cuando estas partículas son utilizadas como reforzantes en matrices poliméricas, les modifican sus propiedades mecánicas siempre y cuando logren interactuar efectivamente con la matriz.

Además, las partículas nanoestructuradas ZSM-5 sintetizadas por el método hidrotérmal, utilizando un tiempo de cristalización de 48 horas mostraron valores de área superficial de $374 \text{ m}^2/\text{g}$, lo cual le permite una mayor interacción con el polímero provocando grandes efectos de refuerzo en este, incluso cuando están presentes en cantidades muy pequeñas en el polímero (Pavlidou & Papaspyrides, 2008). Dado que, a mayor área superficial del reforzante, hay mayores sitios disponibles en este para albergar cadenas poliméricas, obstaculizando de esta manera su libre movimiento. En la literatura, se reporta que bajas concentraciones de carga de partículas nanoestructuradas son suficientes para lograr importantes efectos en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, debido probablemente a sus características de tamaño de partícula, área superficial, tamaño de poro, cristalinidad, entre otras (Pavlidou & Papaspyrides, 2008).

El efecto de la adición de las partículas nanoestructuradas ZSM-5, en el módulo de elasticidad se puede evidenciar en la figura 24. Allí se observa que la adición incrementó el módulo de elasticidad del compuesto cuando es comparado con el módulo de la matriz polimérica.

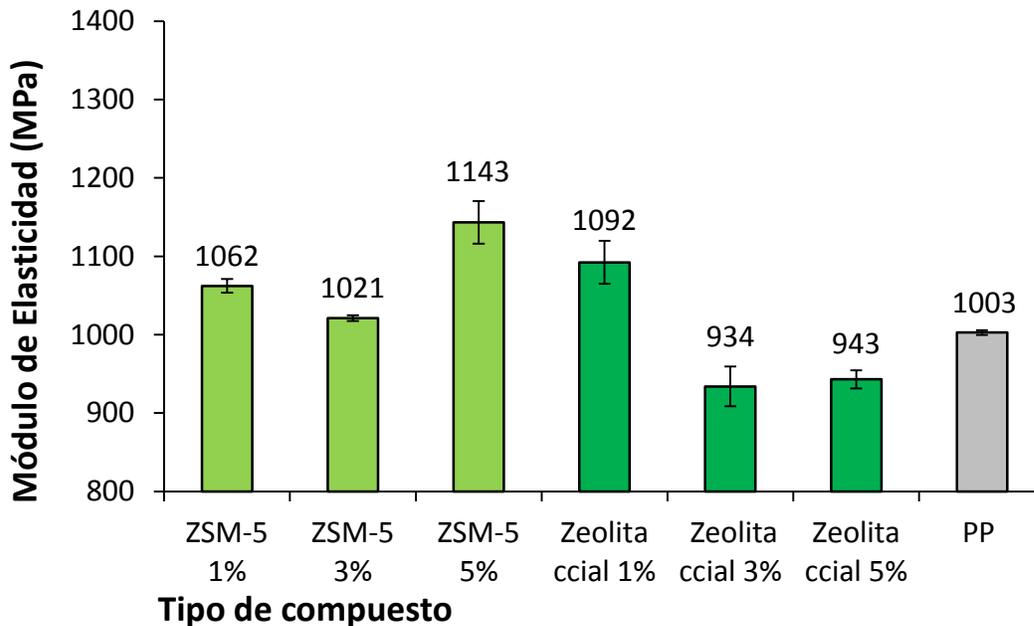


Figura 24. Módulo de elasticidad del polipropileno cargado con ZSM-5 y zeolita ccial

En la figura 24, se observa que el módulo de elasticidad de la matriz polimérica reforzada con ZSM-5, presentó una tendencia a aumentar el módulo de elasticidad frente al polipropileno puro. El mayor incremento en el módulo de elasticidad se evidenció en un porcentaje de carga de 5% p/p donde el módulo de Young incrementó en 140 MPa correspondiente a un incremento cercano al 14% en la propiedad. Cuando el polipropileno es reforzado con 822 ccial, se observa mejoramiento de la propiedad únicamente con una adición de carga de 1% p/p. Esto podría ser atribuido a las características morfológicas de la zeolita comercial. Como se mencionó, las características morfológicas de las zeolitas comerciales difieren de las zeolitas sintetizadas. Características morfológicas como: tamaño de cristal, área superficial, morfología alargada, podrían influenciar la interacción entre la matriz y el reforzante. El tamaño de partícula al igual que el área superficial, afectan la interacción matriz polimérica reforzante, puesto que entre más grande es la partícula, el área superficial es menor, y por ende, los sitios disponibles para albergar cadenas poliméricas.

Además, en la figura 24, se observa que con la zeolita comercial al 3 y 5 % el módulo de Young tiende a disminuir, esto podría ser atribuido, de acuerdo con la literatura, a la formación de espacios vacíos alrededor del reforzante, debido a la unión deficiente entre las partículas de zeolita y la matriz de polipropileno (Pehlivan et al., 2005).

Para los casos donde se generó un incremento efectivo, el efecto de rigidez inducida por la incorporación de reforzantes nanoestructurados, usualmente es atribuida a la formación de una interface rígida entre la matriz y las partículas que ocasiona bloqueos de rotación las cadenas poliméricas (Dorigato, Dzenis, & Pegoretti, 2013) generando un incremento en el módulo de Young.

En la figura 25, se realiza una comparación entre el polipropileno cargado con diferentes porcentajes de ZSM-5 sintetizada y zeolita comercial 822 con respecto a la matriz polimérica sin adición de carga, con el fin de evaluar la resistencia a la tensión del polipropileno reforzado.

En la figura 25, se observa que el polipropileno reforzado con ZSM-5 1% p/p no incrementa la resistencia a la tensión, porque la mejora es del orden del 4% lo cual no es significativo a nivel de ingeniería. Por otro lado, con cargas de 3 y 5 % p/p la resistencia tiende a disminuir lo cual muestra que la inclusión de las partículas puede producir problemas durante el procesamiento que no son apreciables macroscópicamente tales como microporos. Además, siendo el polipropileno, un material orgánico, no tiene ninguna tendencia de humedecer y cubrir la superficie de partículas de zeolitas inorgánicas durante la producción del material compuesto. Observando estos resultados, y de acuerdo con la literatura (Pehlivan et al., 2005), la resistencia a la tensión, podría ser mejorada, si se mejora la compatibilización del polipropileno y la zeolita. El objetivo de modificar la superficie de la zeolita, es obtener zeolitas hidrofóbicas, con una baja tendencia a formar aglomerados. Las zeolitas son altamente higroscópicas, lo cual indica que posiblemente, absorbieron agua del medio durante su procesamiento, este fenómeno, posiblemente evitó una correcta interacción con la matriz de polipropileno, trayendo como consecuencia la afectación de las propiedades mecánicas del material compuesto.

Cuando el polipropileno es cargado con zeolita ccial, parece tener una tendencia diferente, como se observa en la figura 26, donde hay una tendencia a aumentar la resistencia del material cuando se adiciona una mayor cantidad de carga (3 y 5% p/p), sin embargo, la resistencia a la tensión sigue siendo inferior a la que se presenta con una carga de ZSM-5 1% p/p.

En general, la diferencia que se evidencia entre las muestras con una carga de ZSM-5 del 1% p/p y con una carga de zeolita ccal al 5% p/p, podría asociarse al modo de falla en el cual la pérdida de adherencia de las partículas más grandes (Zeolitas ccial) ocurre primero y se genera una intercara a través de la cual no se transmiten efectivamente los esfuerzos entre la matriz y la partícula. Al no transmitirse esfuerzos se generan microhoyuelos (que en la literatura se conocen como vacíos) que resultan en una falla prematura de la matriz porque no permiten la microfibrilación (D. N. Bikiaris et al., 2005). Este comportamiento ha sido reportado previamente en la literatura por Pedrazzoli y colaboradores, quienes argumentaron que existe una formación de vacancias y posterior coalescencia de las mismas durante la falla (Pedrazzoli et al., 2014).

Por otro lado, cuando se compara la resistencia a la tensión de los materiales compuestos con diferentes porcentajes en peso de partículas se puede concluir que la concentración de partículas nanoestructuradas, no tiene un efecto significativo en dicha propiedad con respecto al polipropileno puro.

Por otro lado, la resistencia mecánica también puede ser afectada por la interacción en la intercara entre la matriz polimérica y el reforzante ya que se ha reportado que esta interacción afecta notablemente las propiedades mecánicas de los compuestos (Pehlivan et al., 2005). En este trabajo de investigación se funcionalizó la matriz de polipropileno con el fin de lograr una buena interacción con el reforzante. La eficiencia del proceso de funcionalización se comprobó mediante análisis químico utilizando métodos de

retrotiluación, con este método se corroboró que la funcionalización del polímero se encontraba dentro de los rangos establecidos en las fichas técnicas del polipropileno funcionalizado.

De otro lado, se ha reportado que dentro de las propiedades mecánicas del polipropileno, este posee la ventaja de tener una buena resistencia mecánica, además, se ha reportado que la resistencia es mejorada levemente cuando se utilizan porcentajes bajos de reforzantes inorgánicos (1%), por el contrario a medida que aumenta la cantidad de reforzante, la resistencia tiende a disminuir, este comportamiento, podría estar asociado con la formación de agregados de las partículas reforzantes, la cual incrementa con la cantidad de partículas. Por lo tanto, el contenido de partículas nanoestructuradas exhibe un rol importante para su eficiencia como agente reforzante (D. N. Bikiaris et al., 2005).

Adicionalmente, las zeolitas son altamente higroscópicas, pudieron haber absorbido humedad del medio, durante el procesamiento del compuesto, haciéndola más polar y por ende menos compatible con la matriz orgánica apolar. Una posible estrategia que ayudaría a que mejoren las propiedades mecánicas del polipropileno, sería funcionalizar la zeolita. Al funcionalizar la zeolita, se busca que esta tenga menos carácter hidrofílico y sea menos polar, estas características son esenciales para que pueda existir una adhesión interfacial fuerte, entre la matriz y el reforzante (Frida et al., 2014).

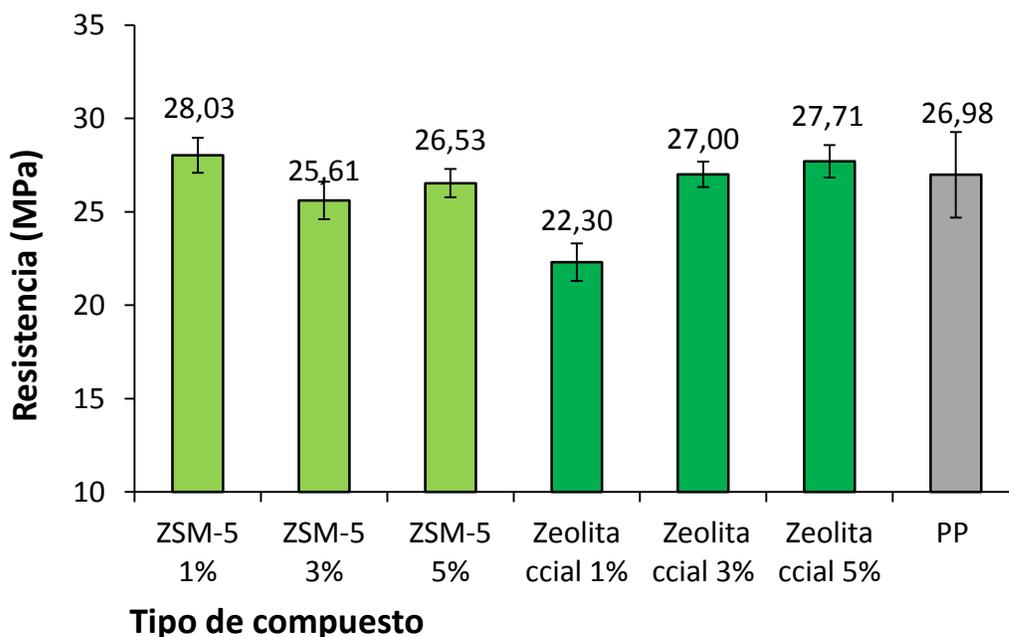


Figura 25. Resistencia a la tensión del polipropileno cargado con diferentes porcentajes de ZSM-5 sintetizada y zeolita ccial.

En la figura 26, se observa la deformación en rotura de la matriz polimérica reforzada con diferentes porcentajes de ZSM-5 sintetizada y comercial, respecto al polipropileno puro.

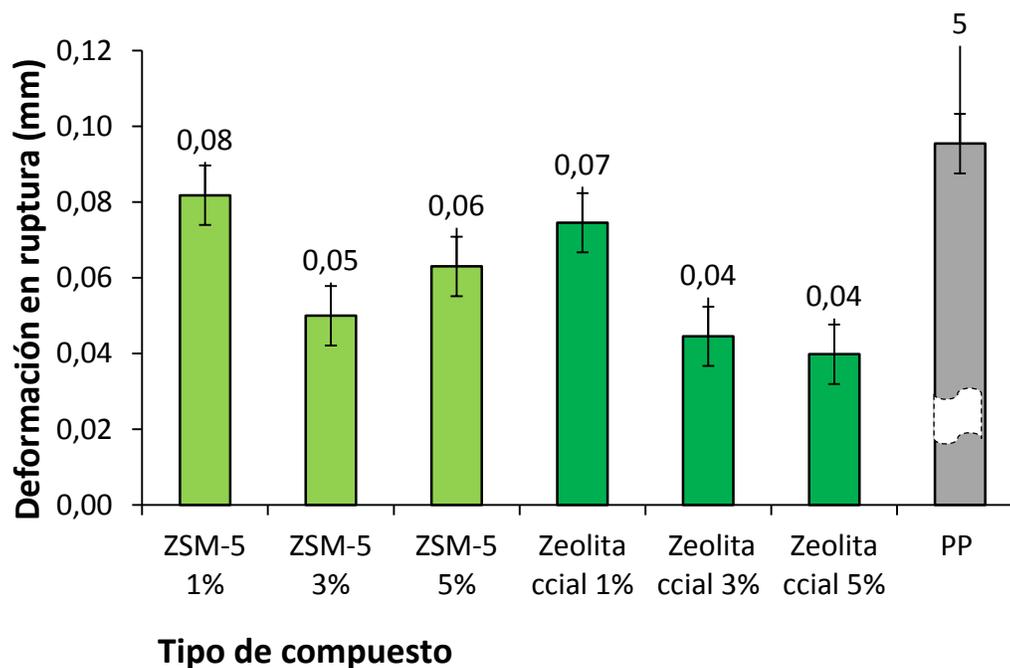


Figura 26. Deformación en ruptura de la matriz polimérica reforzada respecto al polipropileno puro.

En la figura 26, se observa una notable disminución de la deformación a la rotura del polipropileno reforzado con ZSM-5 sintetizada y comercial con respecto al polipropileno puro. La adición de partículas nanoestructuradas a matrices poliméricas, ocasiona disminuciones considerables en la ductilidad de los materiales compuestos. La disminución en la ductilidad evidenciada para la matriz polipropileno/ZSM-5 puede ser atribuida a un bloqueo de la movilidad de las cadenas poliméricas durante la deformación y a la formación de intercaras entre las partículas y la matriz. Adicionalmente, ha sido reportado que las partículas en compuestos inhiben la deformación dado que las partículas poseen un comportamiento frágil al ser materiales cerámicos (D. N. Bikiaris et al., 2005).

De acuerdo con la figura 26, la deformación en la rotura tiende a disminuir con el incremento en la cantidad de partícula nanoestructuradas adicionadas a la matriz polimérica. La propiedad de deformación en rotura puede ser explicada desde el comportamiento particular que presentan materiales poliméricos como el polipropileno, la propiedad de viscoelasticidad. El material compuesto exhibió un comportamiento viscoelástico no lineal, lo que puede sugerir posibles irregularidades en la distribución de la partícula nanoestructurada.

En la literatura se reporta que el comportamiento viscoelástico es el resultado de efectos de competición debido a dos características principales a saber: volumen libre debido a un perfil de densidad de polímero no homogénea sobre la superficie de la partícula nanoestructurada que disminuye la movilidad de la cadena y a efectos de anclaje sobre la superficie de la partícula nanoestructurada que parcialmente obstaculizan el movimiento de la cadena (Sarkar & Alexandridis, 2015).

5.2.2 Propiedades térmicas.

Una vez la matriz de polipropileno se cargó con los diferentes porcentajes de zeolitas ZSM-5 y zeolita comercial por medio de la técnica de mezclado en fundido, se realizó la evaluación del comportamiento térmico del material compuesto y del material puro, utilizando análisis de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido.

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido DSC, se utilizó para estudiar el efecto de los diferentes porcentajes de carga de zeolitas sobre la cristalinidad y el cambio de fase (fusión), y el grado de cristalinidad del material. Para esto, se analizaron las curvas de DSC del material compuesto con respecto a la matriz polimérica pura y se estimó el porcentaje de cristalinidad (X_c).

El porcentaje de cristalinidad de los materiales compuestos se estimó utilizando la ecuación 3:

$$X = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}} \times 100$$

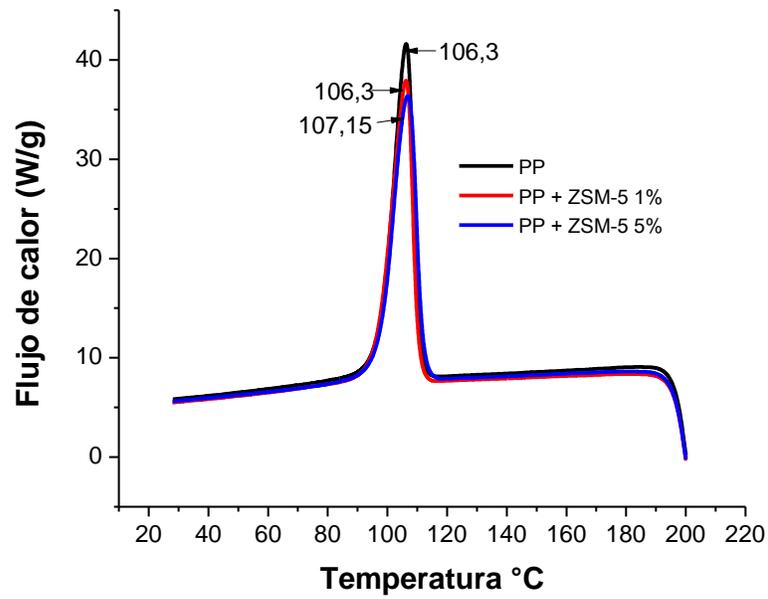
Ecuación 3: cálculo del porcentaje de cristalinidad de materiales compuestos.

Dónde: ΔH es el calor de cristalización de la muestra analizada en (J/g) y ΔH_{100} es un valor de referencia que representa el calor de cristalización para un polímero 100% cristalino. Para el polipropileno puro este valor es de 209 J/g (Modesti et al., 2006). El calor de cristalización de los materiales compuestos fue medido después del punto de fusión del material con el fin de eliminar la historia térmica y mecánica del mismo.

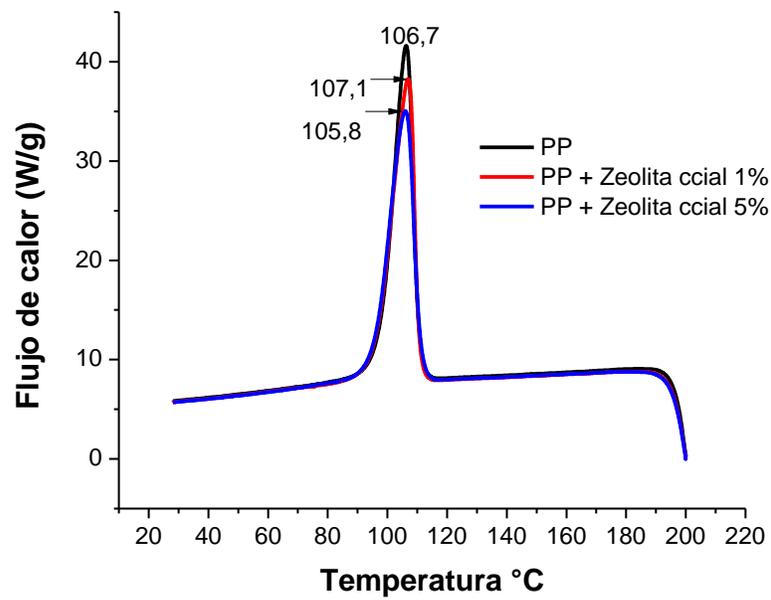
La principal información que se obtiene de los análisis de DSC con respecto a las propiedades térmicas es el calor involucrado en los eventos térmicos como una función del tiempo y la temperatura. El calor involucrado, es comúnmente expresado en términos de entalpía, la cual es la cantidad de calor liberado o adsorbido durante el tratamiento térmico. Por lo tanto, el análisis DSC provee información cuantitativa acerca del punto de fusión y la transición de fase de la muestra (Bukit, Mekanik, Tanpa, & Kalsinasi, 2012b).

Para los análisis de DSC se tomaron porcentajes extremos dentro de los porcentajes de carga de partículas nanoestructuradas establecidos inicialmente, es decir, se evaluó la matriz reforzada con 822 ccial y ZSM-5 al 1% p/p y 5% p/p.

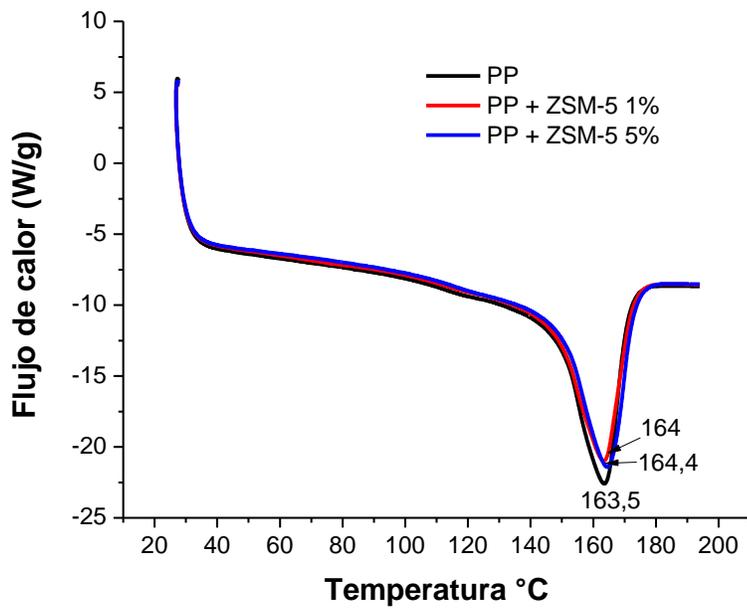
Las curvas de cristalización y fusión del polipropileno reforzado con ZSM-5 y zeolita comercial 822 se indican en la figura 27.



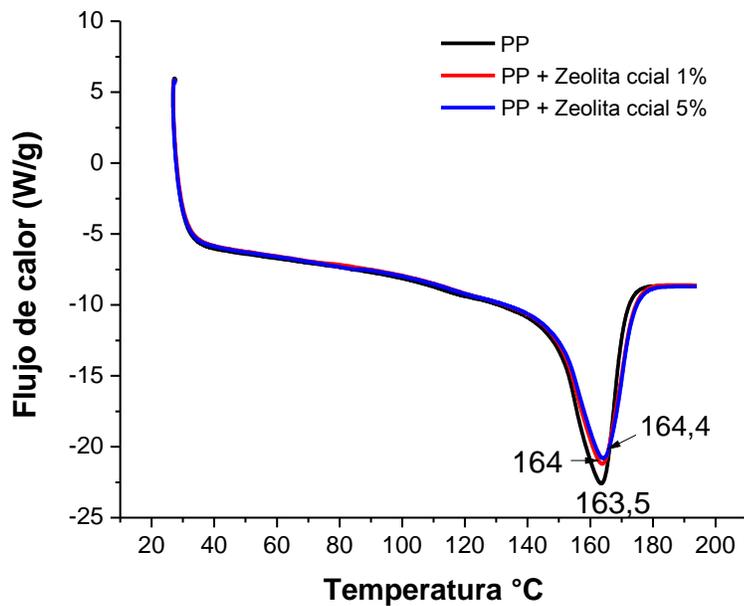
a)



b)



c)



d)

Figura 27. Curvas de cristalización y fusión del polipropileno cargado con ZSM-5 y zeolita ccial. a) Cristalización de PP reforzado con ZSM-5, b) Cristalización de PP reforzado con zeolita ccial, c) Fusión de PP reforzado con ZSM-5, d) Fusión de PP reforzado con zeolita ccial.

A partir de los termogramas obtenidos en la figura 27 se determinaron algunos parámetros como la temperatura de cristalización (T_c), tomada como el máximo del pico exotérmico; la temperatura de fusión (T_m), tomada como el máximo del pico endotérmico y las entalpías de fusión (ΔH_m) y cristalización (ΔH_c), siendo éstas las áreas de los picos de fusión y cristalización respectivamente. Estos parámetros se visualizan en las figuras 28 y 29 y se resumen en la tabla 9.

El comportamiento del material compuesto de las figuras 28 y 29, es estimado de los datos de calorimetría diferencial de barrido. En estas figuras se puede ver, la variación de la matriz polimérica reforzada con respecto al polipropileno puro, en cuanto a la temperatura de cristalización (T_c , ver figura 28), temperatura de fusión (T_m) y sus respectivas entalpías de cristalización y fusión con respecto a polipropileno puro.

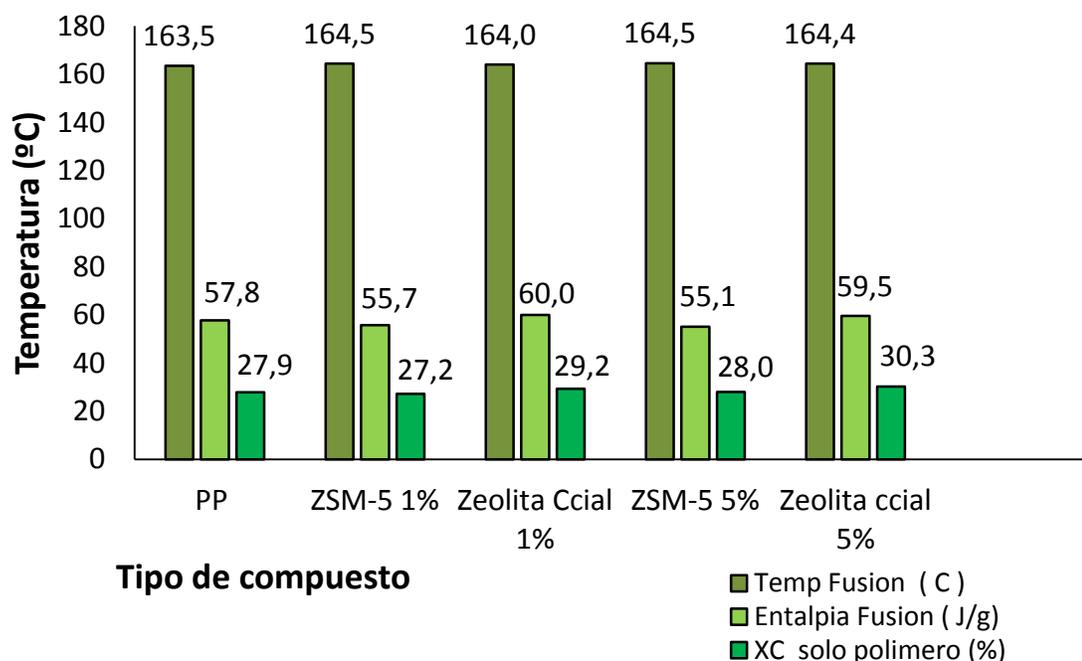


Figura 28. Temperatura de fusión, entalpia de fusión y porcentaje de cristalización del polipropileno reforzado con ZSM-5 y zeolita ccial, 1% p/p y 5% p/p.

En la figura 28, se puede observar que el material compuesto exhibió un leve cambio del punto de fusión cuando se cargó con ZSM-5 y zeolita comercial al 1 y 5% p/p con respecto al polipropileno puro. El aumento observado en la temperatura de fusión del material compuesto podría indicar una tendencia a incrementarse, a medida que se aumenta el porcentaje de zeolita en la matriz polimérica, lo cual es coherente con el alto punto de fusión de la zeolita. Por lo tanto, se puede observar que el punto de fusión del polipropileno reforzado es levemente mayor que cuando se encuentra puro, indicando que parte del calor fue absorbido por el material zeolítico (Bukit et al., 2012b).

Con respecto a las entalpías de fusión, estas disminuyeron cuando el polipropileno se cargó con ZSM-5 al 1 y 5 % p/p, sin embargo, cuando la matriz se cargó con zeolita comercial 822, se presentaron ligeros incrementos. El porcentaje de cambio de la entalpía de fusión fue del 4% cuando se utilizó ZSM-5 al 1 y 5% p/p de ZSM-5 y del 2% cuando se utilizó zeolita comercial al 1 y 5% p/p. En términos generales, la zeolita comercial, gracias a sus características morfológicas (tamaño, forma y área de superficial), exhibió mayores cambios de entalpía, lo cual está asociado con la estabilidad térmica de la zeolita, por lo tanto, la zeolita comercial en el material compuesto requiere más calor para llegar a la fusión de la muestra (Bukit et al., 2012b).

La entalpía de fusión para el polipropileno 100% cristalino reportado en la literatura es de 209 kJ/kg (Pehlivan et al., 2005). Este valor fue utilizado para determinar el porcentaje de cristalinidad del material compuesto. El porcentaje de cristalinidad del polipropileno puro y reforzado fue determinado de los valores de entalpía de fusión, de acuerdo a la ecuación 1.

Los porcentajes calculados de cristalinidad del material compuesto fueron de 27,8% y 28%, para el polipropileno cargado con ZSM-5 al 1% y 5% respectivamente y de 29,4% y 30,3% para el polipropileno cargado con zeolita comercial 822 al 1% y 5% respectivamente. Estos valores representan porcentajes no significativos para compuestos reforzados con las zeolitas sintetizadas del tipo ZSM-5. Sin embargo, se apreciaron cambios significativos (9%) del porcentaje de cristalinidad para el polipropileno reforzado zeolita comercial. Estos porcentajes de cambio evidencian que las características morfológicas de las partículas nanoestructuradas inciden en las propiedades térmicas del polipropileno. También se tiene de la literatura, que altos contenidos de zeolita representan altos valores de cristalinidad para los materiales compuestos, una vez que las zeolitas pueden actuar como agentes de nucleación en la matriz de polipropileno (Pehlivan et al., 2005). Además, la entalpía de cristalización de la matriz polipropileno/zeolita ccal fue superior con respecto al polipropileno puro, esto podría deberse a que las zeolitas comerciales exhibieron mayores tamaños de partícula de morfologías alargadas, que les permiten más fácilmente establecer enlaces con las cadenas poliméricas para establecer nuevamente la red cristalina del material compuesto.

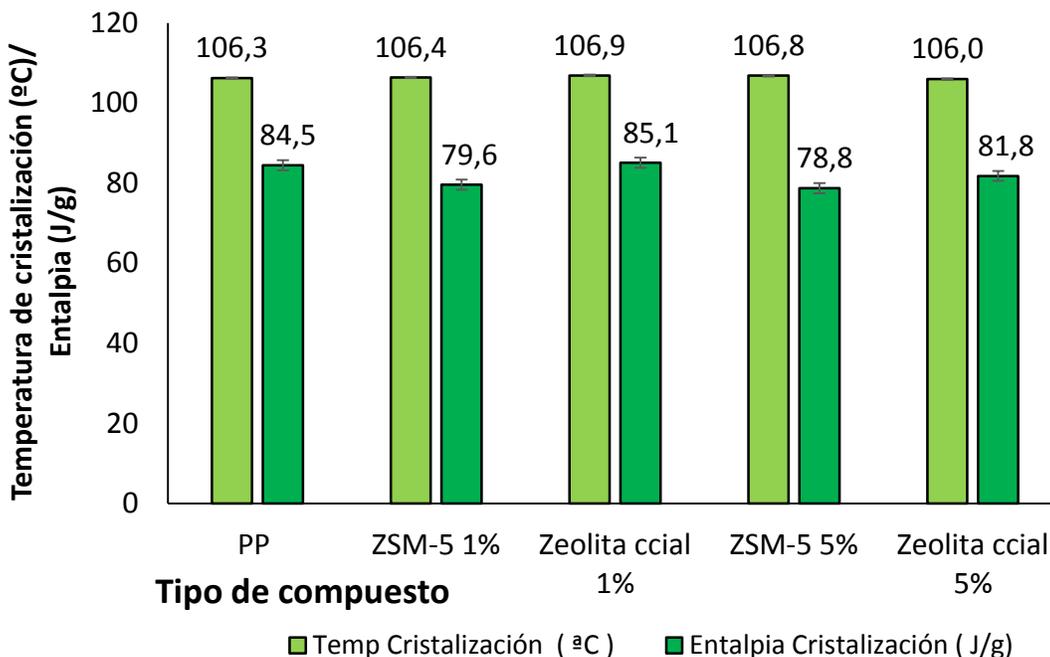


Figura 29. Temperatura de cristalización, entalpía de cristalización del polipropileno reforzado con ZSM-5 y zeolita ccial, 1% p/p y 5% p/p.

En la figura 29, se puede observar que la temperatura de cristalización no se vio afectada por el contenido de zeolita incorporada en la matriz de polipropileno. Estos resultados están de acuerdo con los datos reportados en la literatura, en dónde se explica que este fenómeno podría deberse posiblemente a que la cristalización del polímero se produce lentamente y por tanto esta estructura se destruye tras la fusión y no se puede recuperar mediante cristalización en estado fundido durante el enfriamiento de la muestra en el equipo de DSC (Thipmanee, Lukubira, Ogale, & Sane, 2016)

Las propiedades térmicas derivadas de los termogramas de DSC se sintetizan en la tabla 8.

Tabla 8. Propiedades térmicas del polipropileno reforzado con ZSM-5 y zeolita ccial derivados de los termogramas de DSC.

Material	Temperatura de cristalización (Tc) °C	Temperatura de fusión (Tm) °C	Entalpia de cristalización (ΔHc) J/g	Entalpia de fusión (ΔHm) J/g	Porcentaje de cristalinidad (xc)
PP + ZSM-5 1%	106,3	163,5	79,6	55,7	27,2
PP + ZSM-5 5%	107,1	164,5	78,8	55,1	28,0
PP + zeolita ccial 1%	107,1	164,0	85,1	59,9	29,2
PP + zeolita ccial 5%	105,8	164,4	81,8	59,5	30,3
Polipropileno	106,3	163,8	84,5	57,8	27,9

La disminución en el calor de reacción (ΔH) de los materiales compuestos cargados con 1 y 5% p/p de ZSM-5 respecto al polipropileno puro, relacionados en la tabla 8 y en las figuras 28 y 29, podría ser atribuida, de acuerdo con la literatura, a la intercalación de las partículas nanoestructuradas dentro del polímero, impidiendo de esta forma, entrecruzamientos que conduzcan a una baja reactividad del material compuesto (Chieruzzi, Miliozzi, & Kenny, 2013). De otro lado, el ligero incremento en el calor de reacción del polipropileno cargado con 1 y 5% p/p de zeolita ccial con respecto al polímero puro indicado en la tabla 8 y en las figuras 28 y 29, podría ser atribuido a las características morfológicas de la zeolita comercial, en específico a la intercalación del polímero con el material zeolítico. La zeolita comercial tiene un tamaño de partícula superior al de la ZSM-5 sintetizada, lo que conduce a una disminución del área superficial y conlleva, a que no se de una adecuada intercalación de esta, sobre el polímero.

Además de las propiedades térmicas anteriormente mencionadas, también, se evaluó la estabilidad térmica de los materiales compuestos en términos de temperatura de degradación térmica y pérdida de peso del polipropileno cargado con ZSM-5 y zeolita 822 al 1 y 5% p/p, mediante análisis termogravimétricos. La pérdida de peso debida a la formación de compuestos volátiles luego de la degradación a altas temperaturas, es registrada como función de la temperatura y/o el tiempo. Cuando el calentamiento es llevado a cabo bajo un flujo de gas inerte, se da lugar una degradación térmica de las muestras, como en el caso del material compuesto objetivo de esta investigación, el cual se llevó a degradación en atmósfera inerte con un flujo de gas nitrógeno.

La figura 30, indica las curvas de temperatura de degradación con respecto al peso compuesto.

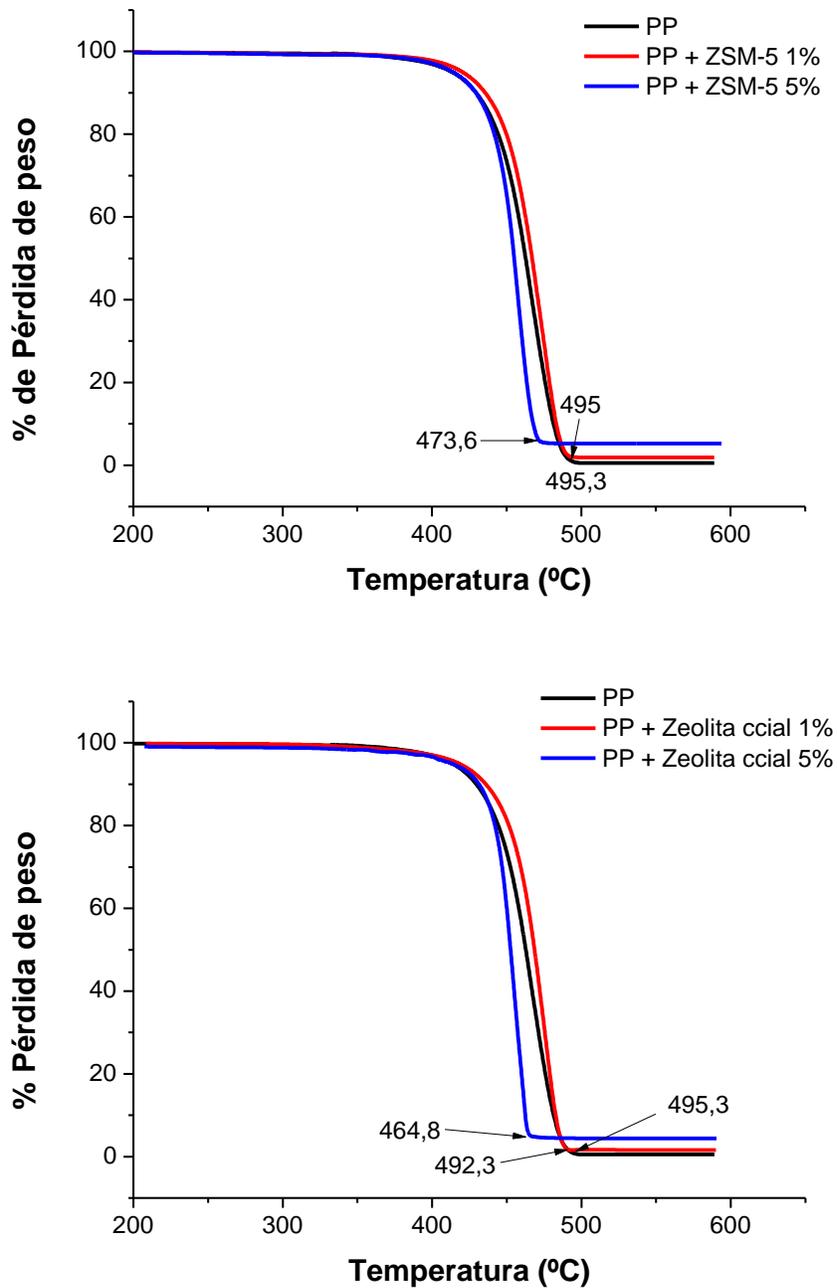


Figura 30. Temperatura de cristalización, entalpia de cristalización del polipropileno reforzado con ZSM-5 y zeolita ccial, 1% p/p y 5% p/p.

Las curvas de termogravimetría que se observan en la figura 30, indican la pérdida de peso, en función de la temperatura de degradación térmica del material compuesto cargado con ZSM-5 y zeolita comercial, al 1 y 5% p/p, con respecto al polipropileno puro, los datos de pérdida de peso se resumen en la tabla 9.

El mecanismo de pirólisis del polipropileno involucra la formación de radicales libres y la extracción de hidrógenos de la cadena polimérica ocasionando una disminución del peso molecular y finalmente permitiendo la formación de compuestos volátiles. En el rango de temperatura de 370 - 400 °C, no se aprecian cambios de pérdida de peso, sin embargo, esto puede variar dependiendo del peso molecular del polímero, la velocidad de calentamiento y el peso de la muestra, de acuerdo a lo reportado por García y colaboradores (García, Hoyos, Guzmán, & Tiemblo, 2009).

En general, en la figura 30, se puede apreciar que, por encima de 497 ° C, no se observó más pérdida de peso, demostrando que la muestra ha alcanzado un estado estable. Además, a mayor cantidad de zeolita utilizada, mayor fue el porcentaje de pérdida de peso de la muestra. Un comportamiento similar fue previamente reportado en la literatura (Bukit et al., 2012b), de tal forma que más partículas de zeolitas suprimen la descomposición de las moléculas de polipropileno y la compatibilización del mismo, debido a la interacción de la zeolita con las moléculas de la matriz que fortalece las cadenas del polímero, haciendo que sea más resistente a la descomposición.

Las curvas de temperatura de degradación térmica de la figura 30, indicaron que las muestras de polipropileno reforzado con zeolitas, fueron estables térmicamente hasta 370°C. La descomposición térmica ocurrió entre 400 – 500 °C. El resultado anterior indica que en esta zona ocurre la descomposición substancial de los componentes orgánicos del material compuesto y la cristalización de la zeolita. Esto podría significar, de acuerdo con la literatura (Bukit et al., 2012b), que se dio una mezcla homogénea entre las partículas de zeolitas y las cadenas poliméricas para formar un material compacto como un resultado de la fuerte adhesión entre el polipropileno y la zeolita.

Igualmente, se puede apreciar que la adición de ZSM-5 y zeolita comercial disminuyen la temperatura de degradación del polipropileno reforzado, con respecto al polipropileno puro, dejando además un mayor porcentaje de peso residual. Este fenómeno, podría indicar, que la inclusión de zeolitas en las matrices poliméricas puede catalizar la degradación térmica del polipropileno hasta cierto punto, dejando una mayor capa carbonizada protegiendo de una mayor descomposición en la región de temperatura más alta (Wang, Zhang, Chen, Zhang, & Li, 2015). De acuerdo con los resultados observados en las curvas de TGA las partículas nanoestructuradas ZSM-5 tienen efectos catalíticos en la degradación térmica de matrices poliméricas.

Además, se observó que la temperatura de degradación disminuyó cuando la cantidad de zeolita adicionada al polipropileno se incrementa, es decir se observó una temperatura de degradación mayor cuando se utilizó una carga de 5% de ZSM-5 y zeolita ccal, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura, donde a mayor cantidad de zeolita adicionada la probabilidad de catalizar la degradación térmica del polímero es mayor.

La figura 31, indica el comportamiento de degradación térmica del polipropileno reforzado con zeolitas.

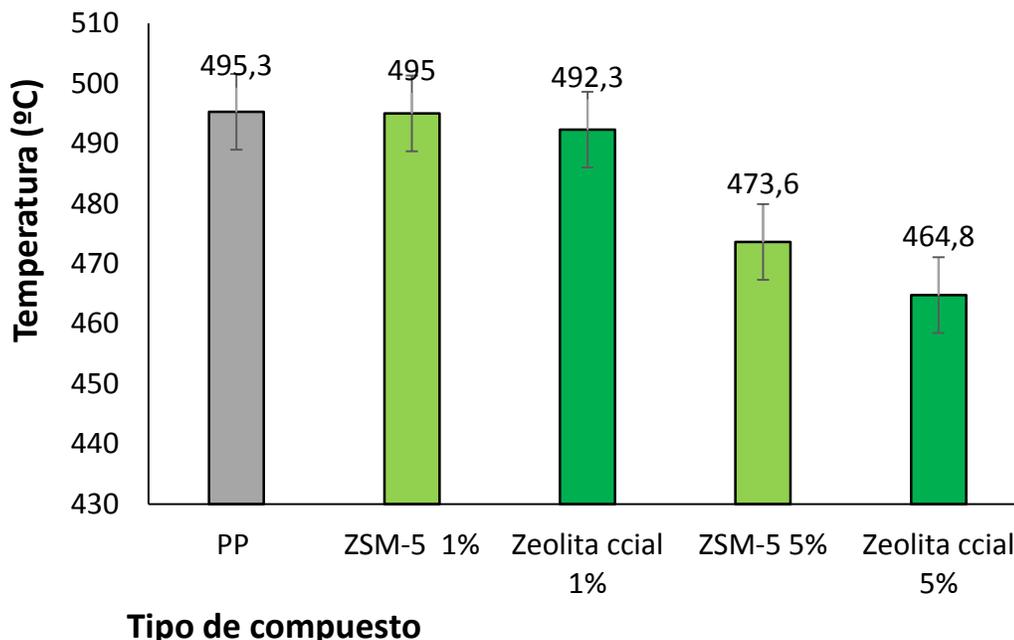


Figura 31. Variación de la temperatura de degradación del polipropileno reforzado con ZSM-5 y zeolita ccial al 1% y 5% p/p.

En la figura 31, se observa que la temperatura de degradación del polipropileno reforzado con partículas nanoestructuradas, ZSM-5 y zeolita comercial fue menor con respecto al polipropileno puro. Igualmente, se observa una tendencia a disminuir la temperatura de degradación en la medida que la cantidad de zeolita adicionada aumenta.

La temperatura de degradación del material compuesto reforzado con ZSM-5 al 1 y 5% p/p disminuyó en 1,3 °C y 22,7 °C respectivamente, en relación al polímero puro. La temperatura de degradación de los materiales compuestos reforzados con cargas de 1 y 5% p/p 822 ccial disminuyó con respecto al polímero puro en 3 y 30,3 °C respectivamente. Estas disminuciones, representan porcentajes de cambios de 4% cuando el polipropileno es reforzado con ZSM-5 al 5% p/p y del 6% cuando el polipropileno fue reforzado con zeolita comercial 822. Aunque el inicio de la degradación térmica del polipropileno es retardada por la zeolita, en la literatura, se ha encontrado que la velocidad de degradación del polipropileno reforzado con zeolita es más rápida que la del polipropileno puro una vez iniciada la degradación (Özmiñçi, Balköse, & Ülkü, 2001).

La disminución en la temperatura de degradación del polipropileno reforzado con ZSM-5 y zeolita comercial, cuando se incrementó el porcentaje de carga, indica que las zeolitas modificaron esta propiedad. Este fenómeno podría ser aprovechado para que el proceso de reciclaje o disposición final del polímero sea menos costoso energéticamente. Se evidenció que el porcentaje de cambio de la temperatura de degradación del polipropileno reforzado con ZSM-5 tanto a 1 y 5 % p/p con respecto a la zeolita comercial son menores, indicando que las características morfológicas de las zeolitas sintetizadas son importantes para ser utilizadas como reforzantes de materiales poliméricos.

De otro lado, el efecto catalítico, que ejerce la zeolita sobre la matriz de polipropileno, evidenciado en la figura 30, podría deberse a que cuando se incrementa la cantidad de zeolita, esta tiende a formar aglomeraciones en la matriz polimérica, lo que conduce a que la zeolita no se disperse entre las cadenas del polipropileno, sino que permanezca suspendida en el medio, favoreciendo reacciones de catálisis.

En la figura 32, se muestra el porcentaje de pérdida de peso del polipropileno cargado con ZSM-5 y la zeolita comercial, al 1 y 5% p/p, con respecto al polipropileno puro.

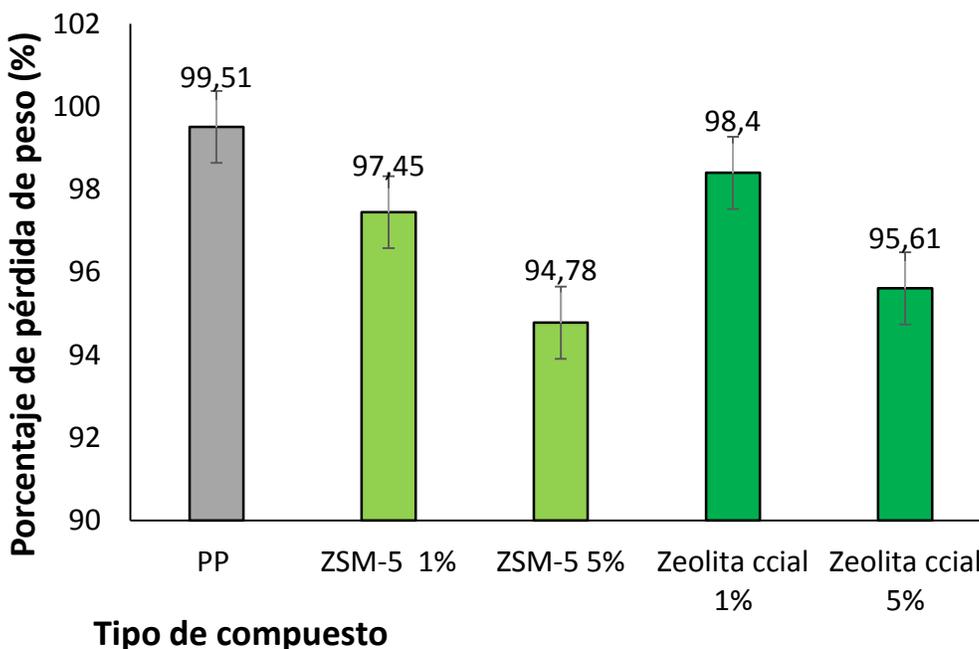


Figura 32. Porcentaje de pérdida de peso del polipropileno cargado con ZSM-5 y zeolita ccial.

Se evidenció, que la pérdida de peso del polipropileno puro es 99,5% lo que indica que se dio una degradación completa del polímero, es decir se volatilizó en su totalidad, en contraste el polipropileno cargado con ZSM-5 y zeolita comercial 822 no llegó a una degradación total puesto que las cargas son estables térmicamente y quedan como residuos finales sin volatilizarse.

Finalmente, los datos de propiedades térmicas del polipropileno reforzado con ZSM-5 y zeolita 822, se sintetizan en la tabla 9.

Tabla 9. Temperatura de degradación y % de pérdida de peso del polipropileno reforzado con ZSM-5 sintetizada y zeolita ccial

Compuesto	Temperatura de degradación °C	Pérdida de peso %	% restante de peso
ZSM-5 1%	495	97,4	2,1
ZSM-5 5%	473,6	94,8	4,7
Zeolita ccial 1%	493,3	98,4	1,1
Zeolita ccial 5%	466	95,2	4,3
Polipropileno	496,3	99,5	0,5

Los resultados discutidos anteriormente, demostraron que la adición de zeolita ZSM-5 a la matriz polimérica para formar un material compuesto, ejerció efectos significativos sobre la modificación de las propiedades térmicas y mecánicas del material compuesto polipropileno - zeolita. Los resultados demostraron también, que la adición de zeolitas ZSM-5 incrementó el módulo de Young y disminuyó la deformación en ruptura del material compuesto con respecto al polipropileno puro. Ambos efectos han sido reportados previamente en la literatura, pero para matrices similares pero modificadas con partículas diferentes.

Además, los materiales compuestos mostraron ser más estables térmicamente cuando son reforzados con bajos porcentajes (1%) de zeolitas. Igualmente, se evidenció que la adición de porcentajes mayores del 5% de zeolitas modifica la temperatura de degradación del material compuesto con respecto al polipropileno puro, haciendo que esta temperatura sea menor. Este hallazgo, puede ser importante en procesos de reciclaje de polímeros, puesto que el proceso podría tener ventajas desde el punto de vista energético.

Por lo tanto, se puede concluir, que mediante la adición de partículas nanoestructuradas ZSM-5 sintetizadas, si fue posible modificar algunas de las propiedades térmicas y mecánicas, como se planteó en la hipótesis inicial de esta investigación. Sin embargo, el hecho de adicionar partículas a matrices poliméricas, plantea un reto tecnológico, en términos de procesamiento del material, puesto que queda claro que, variables como la humedad, la porosidad, la compatibilización, entre otras, afectan las propiedades finales del material compuesto.

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

Se obtuvieron Zeolitas HZSM-5 cristalinas, en formas discos, con tamaños de partícula de 216 nm y tamaños de cristalitas de 28 nm, 33 nm y 43 nm, para los tiempos de cristalización de 24, 48 y 120 horas respectivamente, evidenciando la influencia del tiempo de cristalización en el crecimiento de los cristales.

Las zeolitas sintetizadas mostraron patrones de FTIR idénticos, independientemente del tiempo de cristalización. Se observaron las bandas de absorción de la estructura MFI en todos los casos.

El análisis de superficie mediante BET, indicó que las partículas sintetizadas exhibieron isotermas de adsorción tipo IV. Respecto al área superficial, se evidenció que el tiempo de cristalización influyó en este parámetro en el material sintetizado.

Mediante la adición de las partículas de zeolitas sintetizadas, se modificaron algunas de las propiedades mecánicas del polipropileno cuando se le adicionaron porcentajes de carga de ZSM-5 en concentraciones de 1 y 5% p/p. El módulo de elasticidad incrementó un 14%, con respecto a la matriz atribuido posiblemente a la formación de una interface rígida entre la matriz y las partículas que ocasiona bloqueos de rotación las cadenas poliméricas.

La resistencia a la tensión de la matriz polipropileno/ZSM-5 no mostró cambios significativos. Probablemente, debido al bloqueo y acortamiento de las cadenas poliméricas cuando estas interactúan con las partículas nanoestructuradas.

La deformación en ruptura del material compuesto disminuyó con respecto al polipropileno puro. Esta disminución en la ductilidad puede ser atribuida a un bloqueo de la movilidad de las cadenas poliméricas durante la deformación y a la formación de intercaras entre las partículas y la matriz.

En la temperatura de cristalización y de fusión del material compuesto no se evidenciaron cambios significativos posiblemente debido a la estabilidad térmica de la carga; sin embargo, la temperatura de degradación del compuesto fue menor con respecto a la matriz polimérica, posiblemente debido a la presencia de un mayor número de sitios ácidos producto de la adición de la carga lo cual favoreció la degradación del compuesto.

De acuerdo con los resultados anteriores se puede evidenciar que, las propiedades mecánicas y térmicas de compuestos de matriz polimérica con zeolitas sintetizadas en el laboratorio de polímeros del ITM, pueden ser modificadas.

6.2 Recomendaciones

Dentro de las recomendaciones para futuros trabajos encaminados a la utilización de zeolitas para refuerzo de matrices poliméricas, podríamos mencionar:

Es importante continuar en la investigación de este tipo de zeolitas ZSM-5, como se evidencio en este trabajo, estos materiales son capaces de modificar las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales compuestos, además, gracias a la facilidad de intercambio de cationes, podrían ser utilizadas como materiales reforzantes y además con propiedades microbianas para aplicar, por ejemplo, en la industria de utensilios plásticos de cocina.

Existen varios parámetros de síntesis que pueden variarse para obtener nanopartículas (1-100nm), entre ellos, se recomienda variar la temperatura de síntesis, ajustar otros tiempos de tratamiento hidrotermal, utilizar surfactantes para mayor control de tamaño de las zeolitas.

Tener precaución al momento de almacenar y manipular las zeolitas, debido a que estas son altamente higroscópicas, absorben fácilmente la humedad del medio, afectando el procesamiento del material compuesto.

Es recomendable hacer ensayos adicionales para verificar la eficiencia de la funcionalización como FTIR y SEM.

Para verificar si las cadenas del polímero se están incrustando dentro de los canales porosos de las zeolitas es recomendable, adicional a los ensayos de tensión, realizar análisis mecánico dinámico, además este análisis ayuda a detectar pequeños cambios que se hayan presentado en las propiedades térmicas que no es posible detectarlos con DSC.

Se recomienda en trabajos futuros funcionalizar tanto la matriz como la carga con el fin de que se tengan superficies más afines químicamente para lograr mejores interacciones carga – matriz.

La técnica de polimerización in situ es muy adecuada para preparar materiales compuestos reforzados con carga, puesto que la polimerización y la dispersión suceden simultáneamente, favoreciendo mayor interacción entre ellas, por tanto, es recomendable evaluar esta técnica en trabajos futuros de polímeros con ZSM-5.

ANEXOS

ANEXO A. Tabla resumen de síntesis de zeolitas

Tabla 1 Resultado de recopilación bibliográfica de síntesis de zeolitas por el método hidrotermal.

Fuente bibliográfica	Reactivos utilizados	Equipos utilizados	Condiciones de reacción	Observaciones
(Morales-Pacheco et al., 2011)	<p>Sulfato de Aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, J.T. Baker)</p> <p>Silica vaporizante (CAB-O-SIL)</p> <p>Hidróxido de Tetrapropilamonio (TPAOH, Aldrich)</p>	<p>Autoclave en acero inoxidable</p> <p>Centrífuga</p> <p>Baño de ultrasonido</p>	<p>Presión atmosférica,</p> <p>Temperatura de 80 °C, Tiempo de cristalización 216 horas,</p> <p>Centrifugación a 2×10^4 rpm por 50 minutos, Secado a 110 °C por 12 horas, Calcinación a 550 °C por 4 horas</p>	<p>Tamaño 20 - 40 nm</p> <p>Díámetro de poro 2.4nm</p> <p>Área de superficie 495 m²/g</p> <p>Después de 216 horas de cristalización esta zeolita es térmicamente estable.</p>
(Serrano et al., 2009)	<p>Tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich)</p> <p>Isopropóxido de Aluminio (AIP, Aldrich)</p> <p>Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, Alfa)</p> <p>Agua Destilada</p> <p>Fenilaminopropiltrimetoxysilane (PHAPTMS, Aldrich)</p>	<p>Autoclave en acero inoxidable revestida con teflon.</p> <p>Centrífuga.</p> <p>Muffla</p>	<p>La solución de precursores fue precristalizada bajo reflujo con agitación (100 rpm) a 40 °C y 90 °C por 20 horas.</p> <p>Los cristales obtenidos se funcionalizaron con PHAPTMS a 90 °C por 6 horas.</p> <p>Cristalización a presión autógena y temperatura de 170 °C por 7 días. Secado 110 °C por 12 horas. Calcinado a 550 °C por 5 horas.</p>	<p>Tamaño de partícula 10 nm</p> <p>Área de superficie 785 m²/g</p>

(Majano, Darwiche, Mintova, & Valtchev, 2009)	<p>Tetraetilortosilicato (TEOS, Merck)</p> <p>Hidróxido de Tetrapropilamonio (20 % en agua, Merck)</p> <p>Solución de silicato de sodio (VWR Prolabo, 10 % NaOH and 27 % SiO₂)</p> <p>Sulfato de aluminio (Al₂(SO₄)₃·18H₂O Rectapur Prolabo)</p>	<p>Autoclave</p> <p>Plancha de agitación</p> <p>Centrífuga</p>	<p>Cristales en gel de silicio: hidrólisis a temperatura ambiente por 14 horas, tratamiento hidrotérmico a 90 °C por 24 horas.</p> <p>Síntesis de ZSM-5 a partir del gel precursor: tratamiento hidrotérmico a 100, 120, 150 y 170 °C</p>	<p>La zeolita ZSM-5 cristalizó completamente a 170 °C y con un diámetro de poro de 0.13 cm³/g</p> <p>La mayor área superficial se presentó a temperatura de 120 °C : 71 m²/g</p>
(Fouad, Mohamed, Hassan, & Ibrahim, 2006)	<p>Aluminato de sodio (Aldrich)</p> <p>Silica fumante (Aldrich)</p> <p>Hidróxido de sodio en granallas</p> <p>Hidróxido de Tetrametilamonio (TMAOH), Hidróxido de Tetraetilamonio (TEAOH), Hidróxido de Tetrapropilamonio (TPAOH) e Hidróxido de Tetrabutilamonio</p>	<p>Autoclave 500 ml</p>	<p>En autoclave temperatura de reacción 230 OC por 45 horas.</p> <p>Enfriamiento de sólido, ajuste de pH (11 – 9)</p> <p>Secado a 110 OC por 12 horas</p>	<p>La zeolita ZSM-5 fue sintetizada con mejores resultado cuando se utilizó como patrón orgánico Hidróxido de Tetrapropilamonio (TPAOH)</p> <p>Superficie de área: 358.21 m²/g</p> <p>Tamaño promedio de cristal 55.8 nm</p> <p>% de cristalización de</p> <p>ZMS-5: 97.3</p>
(Y. Liu, Zhang, & Pinnavaia, 2001)	<p>Hidróxido de Tetrapropilamonio</p> <p>Aluminato de sodio</p> <p>Silica fumante</p>	<p>Autoclave</p>	<p>Cristales de ZSM-5: Temperatura 50 °C y Tempo de reacción 18h</p> <p>Reacción de los cristales com CTAB: temperatura 150 OC y tiempo de reacción: 2 días</p>	<p>Área de superficie: 1231 m²/g</p> <p>Diámetro de poro: 36.8 Amstrong</p> <p>Volumen de poro: 1.06m³/g</p>
(Van Grieken et al., 2000)	<p>Hidróxido de Tetrapropilamonio (TPAOH,)</p>	<p>Autoclave en acero inoxidable</p>	<p>Presión autógena, Temperatura 170 °C</p>	<p>Formación de hidrogéles</p> <p>Tamaño de ZSM-5</p>

	<p>Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich)</p> <p>Isopropóxido de Aluminio (AIP,)</p> <p>Nitrato de Aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,)</p> <p>Sulfato de Aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,)</p> <p>Hidróxido de Sodio (NaOH, Pareac)</p> <p>Solución acuosa de Amoníaco</p>	<p>revestida de teflón</p> <p>Centrifuga</p> <p>Mufla</p>	<p>Tempo de reacción 24h, agitación constante</p> <p>Secado: 110 °C por 12h, Calcinado: 550 °C por 7h, médo de reacción alcalino</p>	60 – 70nm
(de Moor, Beelen, van Santen, Beck, & Davis, 2000)	<p>Hidróxido de Tetrapropilamonio</p> <p>Hidróxido de Sodio</p> <p>Silica fumante</p>	<p>Agitador magnético</p> <p>Autoclave en acero inoxidable</p>	<p>Temperatura de reacción: 125 °C</p> <p>Tempo de reacción: 40h</p>	Tamaño de partícula: 72 nm
(Nmr, Jacobsen, Madsen, Janssens, & Jakobsen, 2000)	<p>Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich)</p> <p>Hidróxido de tetrapropilamonio</p> <p>Hidróxido de sodio (NaOH,)</p> <p>Isopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{iPrO})_3$,</p> <p>Aluminato de sodio (NaAlO_2)</p> <p>Etanol</p> <p>Nitrato de amonio (NH_4NO_3)</p> <p>Carbón negro: Black Pearls 700 y Black Pearls 2000</p>	<p>Autoclave en acero inoxidable</p> <p>Mufla</p>	<p>Temperatura de reacción 180 °C por 48 horas</p> <p>Secado a 110 °C por 3 horas</p> <p>Calcinado a 550 °C por 10 horas</p>	<p>Se obtuvieron tamaños de cristal entre 20 y 45 nm</p> <p>Utilizando como fuente de aluminio aluminato de sódio se obtuvo una acidez de 0.249 mmol/g, mayor q la acidez que se presento con las otras fuentes de aluminio</p>
(Zhang, Bao, Guo, & Wang, 1999)	<p>Butilamina</p> <p>Water glass commercial</p> <p>Sulfato de aluminio</p> <p>Hidróxido de sodio</p>	<p>Autoclave</p> <p>Mufla</p>	<p>Temperatura de reacción 80 °C por 40 horas</p> <p>Secado a 393 K por 2 horas</p> <p>Calcinado a 923 K por 5 horas</p>	Tamaño de partícula de 70 nm

<p>(Mintova & Valtchev, 1993)</p>	<p>Silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Na_2O- 18%, SiO_2-63%)</p> <p>Sulfato de Aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$).</p> <p>Ácido sulfúrico (H_2SO_4 98%).</p> <p>1,2- diaminoetano (En).</p> <p>1,3-diaminopropano (Dia).</p> <p>1,4-diaminobutano (Db).</p> <p>1,6- diaminohexano (Dh).</p> <p>Bromuro de tetrapropilamonio (TPA)</p>	<p>Autoclave de 10 ml</p> <p>Horno de calentamiento</p> <p>Agitador magnético</p>	<p>Autoclave es calentada en horno con control de temperatura</p> <p>Temperatura de síntesis 423, 438, y 453 K</p> <p>Temperatura de secado 363 K por 10 horas</p>	<p>Se determinó la efectividad de los diferentes patrones orgánicos utilizados en el crecimiento del cristal así: TPA>> En> Dia> Db> Dh</p>
<p>(Gaag, Jansen, & Bekkum, 1985)</p>	<p>Aerosil sílica</p> <p>Hidróxido de sodio ($\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)</p> <p>Aluminato de sodio (NaAlO_2)</p> <p>1,6 hexanediol, 1,6 hexanediamine</p> <p>1-propanol, Bromuro de tetrapropilamonio</p> <p>Waterglass (solución de silicato de, 26.7 wt% SiO_2, 8.1 wt% Na_2O.)</p> <p>Ácido sulfúrico</p> <p>Sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.)</p>	<p>Autoclave de acero inoxidable (tipo 316, 35 ml), equipada con agitador magnético.</p> <p>Plancha de calentamiento electrónica de aluminio, con agitación magnética</p>	<p>En la síntesis 1 se utilizó aerosil como fuente de silicio, en la síntesis 2 se utilizó Waterglass como fuente de silicio</p> <p>En autoclave: Temperatura de reacción 448 K, agitación, por 44 horas</p> <p>Enfriamiento y lavado del sólido con agua destilada.</p> <p>Secado a 373 K 12 horas</p>	<p>Se concluye de los análisis de los sólidos obtenidos que las la síntesis de ZMS- 5 con una alta relación Si/Al se obtiene con 1,6 hexanediol y TPA, obteniéndose un producto 100% cristalino.</p> <p>Las muestras preparadas utilizando waterglass como fuente de silicio presentaron mas alta cristalinidad que las preparadas de aerosil.</p> <p>Tamaño de partícula de 5 μm</p>

Bibliografía

- Alastuey, A., Herna, E., Querol, X., Moreno, N., Uman, J. C., Plana, F., & Lo, A. (2002). Synthesis of zeolites from coal fly ash : an overview, *50*, 413–423.
- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation , properties and uses of a new class of materials, *28*(March), 1–63.
- Arencón, D., & Velasco, J. I. (2009). Fracture toughness of polypropylene-based particulate composites. *Materials*, *2*(4), 2046–2094. <http://doi.org/10.3390/ma2042046>
- Baradaran, S., Sohrabi, M., Moghimpour Bijani, P., & Royaei, S. J. (2015a). Isobutane aromatization in the presence of propane as a co-reactant over H-ZSM-5 catalysts using different crystallization times. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *27*, 354–361. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.014>
- Baradaran, S., Sohrabi, M., Moghimpour Bijani, P., & Royaei, S. J. (2015b). Isobutane aromatization in the presence of propane as a co-reactant over H-ZSM-5 catalysts using different crystallization times. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *27*, 354–361. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.014>
- Behnajady, M. a., Eskandarloo, H., Modirshahla, N., & Shokri, M. (2011). Investigation of the effect of sol–gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. *Desalination*, *278*(1-3), 10–17. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.019>
- Bikiaris, D. (2010). Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. *Materials*, *3*(4), 2884–2946. <http://doi.org/10.3390/ma3042884>
- Bikiaris, D. N., Vassiliou, A., Pavlidou, E., & Karayannidis, G. P. (2005). Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing. *European Polymer Journal*, *41*(9), 1965–1978. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.03.008>
- Bore, M. T., Mokhonoana, M. P., Ward, T. L., Coville, N. J., & Datye, A. K. (2006). Synthesis and reactivity of gold nanoparticles supported on transition metal doped mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, *95*(1-3), 118–125. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.05.007>
- Bukit, N., Mekanik, S., Tanpa, Z., & Kalsinasi, Z. (2012). MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE REINFORCED BY CALCINED AND UNCALCINED ZEOLITE. *Makara, Teknologi*, *16*(2), 121–128.

- Byrappa, K., & Adschiri, T. (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(2), 117–166.
<http://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001>
- Cardona Santiago, Peláez Daniel, B. S. (2013). INFLUENCIA DEL TIPO DE CARGA SOBRE EL MECANIZADO DE MATERIALES COMPUESTOS DE POLIÉSTER INSATURADO. *Revista Colombiana de Materiales*, 42–47.
- Chieruzzi, M., Miliozzi, A., & Kenny, J. M. (2013). Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 45, 44–48.
<http://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.09.016>
- Davis, M. E., & Lobo, R. F. (1992). Zeolite and Molecular Sieve Synthesis, 11(9), 756–768.
- De Moor, P.-P. E. a., Beelen, T. P. M., van Santen, R. a., Beck, L. W., & Davis, M. E. (2000). Si-MFI Crystallization Using a “Dimer” and “Trimer” of TPA Studied with Small-Angle X-ray Scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(32), 7600–7611.
<http://doi.org/10.1021/jp0006476>
- Díez-Pascual, A. M., & Naffakh, M. (2013). Mechanical and thermal behaviour of isotactic polypropylene reinforced with inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles: Effect of filler loading and temperature. *Materials Chemistry and Physics*, 141(2-3), 979–989.
<http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.06.039>
- Díez-Pascual, A. M., Naffakh, M., Marco, C., Ellis, G., & Gómez-Fatou, M. a. (2012). High-performance nanocomposites based on polyetherketones. *Progress in Materials Science*, 57(7), 1106–1190. <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.003>
- Dorigato, A., Dzenis, Y., & Pegoretti, A. (2013). Filler aggregation as a reinforcement mechanism in polymer nanocomposites. *Mechanics of Materials*, 61, 79–90.
<http://doi.org/10.1016/j.mechmat.2013.02.004>
- Dos Santos, W. N. (2007). Thermal properties of polymers by non-steady-state techniques. *Polymer Testing*, 26(4), 556–566. <http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.02.005>
- Fouad, O. a., Mohamed, R. M., Hassan, M. S., & Ibrahim, I. a. (2006). Effect of template type and template/silica mole ratio on the crystallinity of synthesized nanosized ZSM-5. *Catalysis Today*, 116(1), 82–87. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.03.004>
- Frida, E., Bukit, N., & Zebua, F. (2014). Analysis Mechanics and Thermal Composites Thermoplastic High Density Polyethylene with Zeolite Modification Filler. *Chemistry and Materials Research*, 6(3), 126–134.
- Gaag, F. J. V. A. N. D. E. R., Jansen, J. C., & Bekkum, H. V. A. N. (1985). were :, 17, 261–271.

- Gao, Y., Wu, G., Ma, F., Liu, C., Jiang, F., Wang, Y., & Wang, A. (2016). Modified seeding method for preparing hierarchical nanocrystalline ZSM-5 catalysts for methanol aromatisation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 251–259. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.066>
- García, N., Hoyos, M., Guzmán, J., & Tiemblo, P. (2009). Comparing the effect of nanofillers as thermal stabilizers in low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 94(1), 39–48. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.011>
- Georgiev, D., & Bogdanov, B. (2009). Synthetic zeolites—Structure, classification, current trends in zeolite synthesis. *Int. Scientific Conf., ..., VII*(June), 1–5.
- Ghobarkar, H., Schäfer, O., & Guth, U. (1999). Zeolites—from kitchen to space. *Progress in Solid State Chemistry*, 27(2-4), 29–73. [http://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00002-9](http://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00002-9)
- Gleiter, H. (1990). NANOCRYSTALLINE MATERIALS, 33, 223–315.
- Guo, Y. P., Wang, H. J., Guo, Y. J., Guo, L. H., Chu, L. F., & Guo, C. X. (2011). Fabrication and characterization of hierarchical ZSM-5 zeolites by using organosilanes as additives. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 391–400. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.057>
- Guzmán, M., & Murillo, E. a. (2014). Funcionalización de Polietileno de Baja Densidad con Anhídrido Maleico en Estado Fundido. *Polímeros*, 24(2), 162–169. <http://doi.org/10.4322/polimeros.2014.034>
- Haag, W. (1994). Catalysis by zeolites—science and technology. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 84, 1375–1394.
- Hao, Y., Huang, Z., Wang, J., Yang, X., Fan, X., Li, Y., & Peng, Y. (2016). Improved thermal stability of poly (l-lactide) with the incorporation of zeolite ZSM-5. *Polymer Testing*, 49, 46–56. <http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.11.010>
- Harada, M., Abe, D., & Kimura, Y. (2005). Synthesis of colloidal dispersions of rhodium nanoparticles under high temperatures and high pressures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(1), 113–21. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.081>
- Hu, D., Chen, J., Zhao, L., & Liu, T. (2015). Melting and non-isothermal crystallization behaviors of polypropylene and polypropylene/montmorillonite nanocomposites under pressurized carbon dioxide. *Thermochimica Acta*, 617, 65–75. <http://doi.org/10.1016/j.tca.2015.08.019>
- Jiang, J., Li, G., Tan, N., Ding, Q., & Mai, K. (2012). Crystallization and melting behavior of isotactic polypropylene composites filled by zeolite supported β -nucleator. *Thermochimica Acta*, 546, 127–133. <http://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.032>

- Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., & Kumar, R. (2013). Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. *Progress in Polymer Science*, *38*(8), 1232–1261. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003>
- Karandikar, P., Patil, K. R., Mitra, a., Kakade, B., & Chandwadkar, a. J. (2007). Synthesis and characterization of mesoporous carbon through inexpensive mesoporous silica as template. *Microporous and Mesoporous Materials*, *98*(1-3), 189–199. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.003>
- Karimi, R., Bayati, B., Charchi Aghdam, N., Ejtemaee, M., & Babaluo, A. A. (2012). Studies of the effect of synthesis parameters on ZSM-5 nanocrystalline material during template-hydrothermal synthesis in the presence of chelating agent. *Powder Technology*, *229*, 229–236. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.037>
- Khorsand Zak, a., & Abd. Majid, W. H. (2010). Characterization and X-ray peak broadening analysis in PZT nanoparticles prepared by modified sol–gel method. *Ceramics International*, *36*(6), 1905–1910. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.03.022>
- Kiliaris, P., & Papaspyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, *35*(7), 902–958. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>
- Kim, Y. K., Rajesh, K. P., & Yu, J.-S. (2013). Zeolite materials prepared using silicate waste from template synthesis of ordered mesoporous carbon. *Journal of Hazardous Materials*, *260*, 350–7. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.009>
- Kumar, A. P., Depan, D., Singh Tomer, N., & Singh, R. P. (2009). Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, *34*(6), 479–515. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002>
- Lethbridge, Z. a. D., Williams, J. J., Walton, R. I., Evans, K. E., & Smith, C. W. (2005). Methods for the synthesis of large crystals of silicate zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, *79*(1-3), 339–352. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.12.022>
- Liu, H., Wu, Q., Han, G., Yao, F., Kojima, Y., & Suzuki, S. (2008). Compatibilizing and toughening bamboo flour-filled HDPE composites: Mechanical properties and morphologies. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *39*(12), 1891–1900. <http://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.09.011>
- Liu, Y., Zhang, W., & Pinnavaia, T. J. (2001). Steam-Stable MSU-S Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite ZSM-5 and Zeolite Beta Seeds. *Angewandte Chemie*, *113*(7), 1295–1298. [http://doi.org/10.1002/1521-3757\(20010401\)113:7<1295::AID-ANGE1295>3.0.CO;2-Z](http://doi.org/10.1002/1521-3757(20010401)113:7<1295::AID-ANGE1295>3.0.CO;2-Z)

- Majano, G., Darwiche, A., Mintova, S., & Valtchev, V. (2009). Seed-Induced Crystallization of Nanosized Na-ZSM-5 Crystals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(15), 7084–7091. <http://doi.org/10.1021/ie8017252>
- Mandilas, C., Daskalos, E., Karagiannakis, G., & Konstandopoulos, A. G. (2013). Synthesis of aluminium nanoparticles by arc plasma spray under atmospheric pressure. *Materials Science and Engineering: B*, 178(1), 22–30. <http://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.10.004>
- Mintova, S., & Valtchev, V. (1993). On the crystallization mechanism of zeolite ZSM-5: Part 1. Kinetic compensation effect for the synthesis with some diamines, (September 1992), 299–304.
- Mittal, V. (2009). Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review. *Materials*, 2(3), 992–1057. <http://doi.org/10.3390/ma2030992>
- Modesti, M., Lorenzetti, a., Bon, D., & Besco, S. (2006). Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91(4), 672–680. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.018>
- Mohamed, M. M., Zidan, F. I., & Fodail, M. H. (2007). Synthesis of ZSM-5 zeolite of improved bulk and surface properties via mixed templates. *Journal of Materials Science*, 42(11), 4066–4075. <http://doi.org/10.1007/s10853-006-0172-y>
- Morales-Pacheco, P., Domínguez, J. M., Bucio, L., Alvarez, F., Sedran, U., & Falco, M. (2011). Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene. *Catalysis Today*, 166(1), 25–38. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.07.005>
- Mourad, A.-H. I. (2010). Thermo-mechanical characteristics of thermally aged polyethylene/polypropylene blends. *Materials & Design*, 31(2), 918–929. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.07.031>
- Naffakh, M., Díez-Pascual, A. M., Marco, C., Ellis, G. J., & Gómez-Fatou, M. a. (2013). Opportunities and challenges in the use of inorganic fullerene-like nanoparticles to produce advanced polymer nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.04.001>
- Naffakh, M., Díez-Pascual, A. M., Remškar, M., & Marco, C. (2012). New inorganic nanotube polymer nanocomposites: improved thermal, mechanical and tribological properties in isotactic polypropylene incorporating INT-MoS₂. *Journal of Materials Chemistry*, 22(33), 17002. <http://doi.org/10.1039/c2jm33422d>
- Namratha, K., & Byrappa, K. (2012). Novel solution routes of synthesis of metal oxide and hybrid metal oxide nanocrystals. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 58(1), 14–42. <http://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2011.10.005>

- Narayanan, S., Vijaya, J. J., Sivasanker, S., Kennedy, L. J., & Jesudoss, S. K. (2015). Structural, morphological and catalytic investigations on hierarchical ZSM-5 zeolite hexagonal cubes by surfactant assisted hydrothermal method. *Powder Technology*, 274, 338–348. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.01.054>
- Nmr, A. S., Jacobsen, C. J. H., Madsen, C., Janssens, T. V. W., & Jakobsen, H. J. (2000). Zeolites by con[®] ned space synthesis ± characterization of the acid sites in nanosized ZSM-5 by ammonia desorption and, 39.
- Nunes dos Santos, W., Mummery, P., & Wallwork, A. (2005). Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique. *Polymer Testing*, 24(5), 628–634. <http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.03.007>
- Özmihçi, F., Balköse, D., & Ülkü, S. (2001). Natural zeolite polypropylene composite film preparation and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(12), 2913–2921. <http://doi.org/10.1002/app.2147>
- Papers, R. (1996). High Resolution Electron Microscopy of Zeolites. *Materials*, 27(3), 219–238.
- Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. D. (2008). Progress in Polymer Science A review on polymer – layered silicate nanocomposites, 33, 1119–1198. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>
- Pedrazzoli, D., Khumalo, V. M., Karger-Kocsis, J., & Pegoretti, a. (2014). Thermal, viscoelastic and mechanical behavior of polypropylene with synthetic boehmite alumina nanoparticles. *Polymer Testing*, 35, 92–100. <http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.03.003>
- Pehlivan, H., Balköse, D., Ülkü, S., & Tihminliog˘lu, F. (2005). Characterization of pure and silver exchanged natural zeolite filled polypropylene composite films. *Composites Science and Technology*, 65(13), 2049–2058. <http://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.011>
- Peponi, L., Puglia, D., Torre, L., Valentini, L., & Kenny, J. M. (2014). Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 85, 1–46. <http://doi.org/10.1016/j.mser.2014.08.002>
- Petushkov, A., Yoon, S., & Larsen, S. C. (2011). Synthesis of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 with controlled particle size and mesoporosity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 137(1-3), 92–100. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.09.001>
- Picasso, G., Gutiérrez, M., Pina, M. P., & Herguido, J. (2007). Preparation and characterization of Ce-Zr and Ce-Mn based oxides for n-hexane combustion: Application to catalytic membrane reactors. *Chemical Engineering Journal*, 126(2-3), 119–130. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.005>

- Rabinal, M. K., Kalasad, M. N., Praveenkumar, K., Bharadi, V. R., & Bhikshavartimath, a. M. (2013). Electrochemical synthesis and optical properties of organically capped silver nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 562, 43–47. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.043>
- Sales, M. J. a., Dias, S. C. L., Dias, J. a., & Pimentel, T. D. a. P. F. (2005). Stability studies of ZSM-5/polystyrene and Y/polystyrene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 87(1), 153–160. <http://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2004.08.003>
- Salim, W., & Ho, W. W. (2015). Recent developments on nanostructured polymer-based membranes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 8, 76–82. <http://doi.org/10.1016/j.coche.2015.03.003>
- Sarkar, B., & Alexandridis, P. (2014). Block copolymer-nanoparticle composites: Structure, functional properties, and processing. *Progress in Polymer Science*, 40, 33–62. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.10.009>
- Sarkar, B., & Alexandridis, P. (2015). Block copolymer–nanoparticle composites: Structure, functional properties, and processing. *Progress in Polymer Science*, 40, 33–62. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.10.009>
- Sazama, P., Wichterlova, B., Dedecek, J., Tvaruzkova, Z., Musilova, Z., Palumbo, L., ... Gonsiorova, O. (2011). FTIR and 27Al MAS NMR analysis of the effect of framework Al- and Si-defects in micro- and micro-mesoporous H-ZSM-5 on conversion of methanol to hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 143(1), 87–96. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.013>
- Schmidt, F., Hoffmann, C., Giordanino, F., Bordiga, S., Simon, P., Carrillo-Cabrera, W., & Kaskel, S. (2013). Coke location in microporous and hierarchical ZSM-5 and the impact on the MTH reaction. *Journal of Catalysis*, 307, 238–245. <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.020>
- Serrano, D. P., Aguado, J., Morales, G., Rodri, J. M., Peral, A., & Thommes, M. (2009). Molecular and Meso- and Macroscopic Properties of Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 Zeolite Prepared by Seed Silanization, 216(1), 641–654. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.009>
- Shams-Ghahfarokhi, Z., & Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2015). As-synthesized ZSM-5 zeolite as a suitable support for increasing the photoactivity of semiconductors in a typical photodegradation process. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 265–275. <http://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.022>
- Shubhra, Q. T., Alam, a., & Quaiyyum, M. (2011). Mechanical properties of polypropylene composites: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26(3), 362–391. <http://doi.org/10.1177/0892705711428659>

- Sinha Ray, S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539–1641. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
- Strobel, R., & Pratsinis, S. E. (2009). Direct synthesis of maghemite, magnetite and wustite nanoparticles by flame spray pyrolysis. *Advanced Powder Technology*, 20(2), 190–194. <http://doi.org/10.1016/j.apt.2008.08.002>
- Suzuki, T., & Okuhara, T. (2001). Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 43(1), 83–89. [http://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00349-8](http://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00349-8)
- Tao, H., Yang, H., Liu, X., Ren, J., Wang, Y., & Lu, G. (2013). Highly stable hierarchical ZSM-5 zeolite with intra- and inter-crystalline porous structures. *Chemical Engineering Journal*, 225, 686–694. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.109>
- Thipmanee, R., Lukubira, S., Ogale, A. a., & Sane, A. (2016). Enhancing distributive mixing of immiscible polyethylene/thermoplastic starch blend through zeolite ZSM-5 compounding sequence. *Carbohydrate Polymers*, 136, 812–819. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.090>
- Tsou, A. H., Waddell, W. H. (2004). Fillers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* Published Online: 15 MAR 2004 DOI: 10.1002/0471440264.pst130.
- Treacy, M. M. J., & Higgins, J. B. (2001). Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. *Elsevier*, 13. [http://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81382-2](http://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81382-2)
- Valdés, M. G., Pérez-Cordoves, a. I., & Díaz-García, M. E. (2006). Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(1), 24–30. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2005.04.016>
- Van Grieken, R., Sotelo, J. L., Menéndez, J. M., & Melero, J. a. (2000). Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39(1-2), 135–147. [http://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00190-6](http://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00190-6)
- Wang, W., Zhang, W., Chen, H., Zhang, S., & Li, J. (2015). Synergistic effect of synthetic zeolites on flame-retardant wood-flour/polypropylene composites. *Construction and Building Materials*, 79, 337–344. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.038>
- Wei, Y., de Jongh, P. E., Bonati, M. L. M., Law, D. J., Sunley, G. J., & de Jong, K. P. (2014). Enhanced catalytic performance of zeolite ZSM-5 for conversion of methanol to dimethyl ether by combining alkaline treatment and partial activation. *Applied Catalysis A: General*, 1–9. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.027>

- Wu, G., Wu, W., Wang, X., Zan, W., Wang, W., & Li, C. (2013). Nanosized ZSM-5 zeolites: Seed-induced synthesis and the relation between the physicochemical properties and the catalytic performance in the alkylation of naphthalene. *Microporous and Mesoporous Materials*, *180*, 187–195. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.11.011>
- Wu, W., Wagner, M. H., & Xu, Z. (2003). Surface treatment mechanism of nano-SiO₂ and the properties of PP/nano-SiO₂ composite materials. *Colloid and Polymer Science*, *281*(6), 550–555. <http://doi.org/10.1007/s00396-002-0802-0>
- Xu, X., Li, X.-P., Jin, B.-Q., Sheng, Q., Wang, T., & Zhang, J. (2016). Influence of morphology evolution on the mechanical properties of beta nucleated isotactic polypropylene in presence of polypropylene random copolymer. *Polymer Testing*, *51*, 13–19. <http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.02.005>
- Zaarour, M., Dong, B., Naydenova, I., Retoux, R., & Mintova, S. (2014). Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, *189*, 11–21. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.014>
- Zaharri, N. D., Othman, N., & Ishak, Z. a. M. (2012). Thermal and Mechanical Properties of Zeolite Filled Ethylene Vinyl Acetate Composites. *Procedia Chemistry*, *4*, 95–100. <http://doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.014>
- Zhang, W., Bao, X., Guo, X., & Wang, X. (1999). A high-resolution solid-state NMR study on nano-structured HZSM-5 zeolite, *60*, 89–94.