



**UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN**  
**CAMPUS TUXTEPEC**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**TESIS**

**ESTUDIO DE LA COMPATIBILIDAD DE ESPECIES  
QUÍMICAS DEL MAGNESIO CON COPOLÍMEROS DE  
ETILENO-ACETATO DE VINILO (EVA) COMO  
PROMETEDORES MATERIALES ALMACENADORES DE  
HIDRÓGENO**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PRESENTA  
I.Q. GUADALUPE PALACIOS HERNÁNDEZ**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. ERICK A. JUÁREZ ARELLANO**

**CODIRECTOR DE TESIS:  
DR. MARIO VALERA ZARAGOZA**

**SAN JUAN BAUTISTA TUXTEPEC, OAXACA, MÉXICO DE 2016**





# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

## DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO:	DEP/2016/034
ASUNTO:	Jurado asignado para examen de grado MCQ

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 07 de Septiembre de 2016

**C. GUADALUPE PALACIOS HERNÁNDEZ**  
 ESTUDIANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS  
 UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Por este medio le informo que el jurado de su examen para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas estará integrado por los siguientes investigadores.

M. C. Miguel Ángel García Muñoz	UNPA	Presidente
M. C. Aurelio Ramírez Hernández	UNPA	Vocal
Dr. Alejandro Aparicio Saguilán	UNPA	Secretario
Dr. Omar Viñas Bravo	UNPA	1er Suplente
Dr. Lemuel Pérez Picaso	UNPA	2º Suplente

Esperando contar con su visto bueno, le envío saludos cordiales.

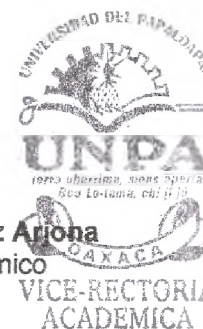
Atentamente

*terra uberrima, mens aperta*  
Bou Lo-tama, chi ji jú



**Dr. MARIO VALERA ZARAGOZA**  
 Jefe de la División de Estudios de Posgrado

**M. en C. Héctor López Arriaga**  
 Vice-rector Académico  
 Vo. Bo.



C. c.p. Dr. Erick A. Juárez Arellano – Asesor de tesis.  
 C. c.p. L. P. Yesenia Barrientos Arenal – Jefa de Servicios Escolares.  
 C. c.p. Archivo.

CAMPUS TUXTEPEC  
 C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.  
 C.P. 38301, Tuxtepec, Oax.  
 Tel. 01(287)8759240

[www.unpa.edu.mx](http://www.unpa.edu.mx)

CAMPUS LOMA BONITA  
 Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.  
 C.P. 68400, Loma Bonita, Oax.  
 Tel. 01(281)8729230



# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

## DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP/2016/147
ASUNTO	Autorización de impresión de tesis MCQ

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 01 de Noviembre de 2016

**L. P. YESENIA BARRIENTOS ARENAL**  
JEFA DE SERVICIOS ESCOLARES  
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Sirva la presente para informarle que el jurado del examen para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas de la C. Guadalupe Palacios Hernández, matrícula 13130003, ha autorizado la impresión del manuscrito que lleva por título **"Estudio de la compatibilidad de especies químicas del magnesio con copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) como prometedores materiales almacenadores de hidrógeno"** para su posterior presentación y defensa por parte del sustentante.

Sin otro asunto en particular, me despido quedando atento ante cualquier duda y deseándole suerte en todas sus actividades.

Atentamente

*terra uberrima, mens aperta*  
Beu Lo-tama, chi ji ju



**Dr. MARIO VALERA ZARAGOZA**  
Jefe de la División de Estudios de Posgrado

C.c.p. Guadalupe Palacios Hernández  
C.c.p. Archivo.

CAMPUS TUXTEPEC  
C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.  
C.P. 38301, Tuxtepec, Oax.  
Tel. 01(287)8759240

[www.unpa.edu.mx](http://www.unpa.edu.mx)

CAMPUS LOMA BONITA  
Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.  
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax.  
Tel. 01(281)8729230

# AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis Dr. Erick A. Juárez Arellano y codirector de tesis Dr. Mario Valera Zaragoza por su dedicación en la asesoría de este trabajo de tesis, por sus valiosos consejos, enseñanzas, ayuda, amistad, apoyo en la revisión y conclusión de esta tesis.

Al laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN-Tuxtepec) por el apoyo para la realización de este trabajo.

A la Universidad del Papaloapan campus Tuxtepec, por permitir la realización del trabajo experimental dentro de sus instalaciones, así como por poner a mi disposición el material, equipos e infraestructura necesarios para la realización del mismo.

Al Dr. Edilso Francisco Reguera Ruiz por el apoyo en el estudio de microscopía electrónica de barrido (MEB) realizado en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria del Instituto Politécnico Nacional (CICATA-IPN Unidad Legaria).

A mis amistades, Dr. Alejandro Aparicio Saguilán, Dra. Nelda Xanath Martínez Galero, Dr. Omar Viñas Bravo, M. C. Miguel Ángel García, M. C. Q. Jade Alejandrina Galicia Apolinar, M. C. Q. Diana Agüero Valdez, M. C. Q. Alfredo Martínez García, L. C. Q. Beatriz Castro Hilario y a todos mis compañeros de la Maestría en Ciencias Químicas y Maestría en Biotecnología generación 2013-2015, por su ayuda, consejos, apoyo y amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada número 590281/304983 y al programa de fortalecimiento académico para indígenas CONACyT-2014. Este trabajo fue financiado por el proyecto CB-2009-01-129934.

# **DEDICATORIA**

Dedico esta tesis a mi madre Mirna Hernández Ortiz por su confianza, apoyo incondicional, su tolerancia y su cariño.

## ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABLAS .....	XIII
RESUMEN.....	1
ABSTRACT .....	3
1. INTRODUCCIÓN .....	4
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	6
2.1. Magnesio, Mg. ....	6
2.1.1. Funciones bioquímicas. ....	6
2.1.2. Distribución y usos del magnesio. ....	6
2.2. Especies químicas del magnesio.....	7
2.2.1. Características del hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$ . ....	8
2.2.2. Características del nitruro de magnesio, $Mg_3N_2$ . ....	9
2.2.3. Características del óxido de magnesio, $MgO$ . ....	10
2.2.4. Características del hidruro de magnesio, $MgH_2$ . ....	10
2.3. Energías renovables (hidrógeno).....	11
2.3.1. Hidruros como almacenadores de hidrógeno. ....	12
2.4. Materiales compuestos.....	16
2.4.1. Clasificación de los compositos.....	16
2.5. Copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA). ....	17
2.5.1. Aplicaciones de los copolímeros EVA. ....	19
2.6. Procesamiento por extrusión.....	21
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN.....	23
4. HIPÓTESIS.....	24
5. OBJETIVOS .....	25
5.1. OBJETIVOS GENERALES.....	25

<b>5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>25</b>
<b>6. METODOLOGÍA.....</b>	<b>26</b>
<b>6.1. Componentes de las mezclas EVA/Mg<sub>b</sub> y EVA/Mg<sub>esp</sub>.....</b>	<b>26</b>
<b>6.2. Desarrollo experimental. ....</b>	<b>28</b>
<b>6.3. Caracterización de los materiales compuestos. ....</b>	<b>32</b>
6.3.1. Microscopía óptica con contraste de fase. ....	32
6.3.2. Microscopia electrónica de barrido MEB. ....	32
6.3.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.....	32
6.3.4. Difracción de rayos X. ....	32
<b>7. RESULTADOS .....</b>	<b>33</b>
<b>7.1. Condiciones de procesamiento en el extrusor. ....</b>	<b>33</b>
7.1.1. Efecto del glicerol en el material compuesto.....	33
7.1.2. Determinación de las temperaturas óptimas de procesamiento del material compuesto. ....	34
7.1.3. Determinación de la velocidad óptima para el procesamiento del material compuesto. ....	35
7.1.4. Contenido del material metálico en la formación del compuesto. ....	37
<b>7.2. Comportamiento físico y estructural de los compuestos EVA18/Mg<sub>b</sub>. ...</b>	<b>38</b>
7.2.1. Ciclos de procesamiento del EVA18. ....	38
7.2.2. Caracterización de los compuestos EVA18/Mg <sub>b</sub> con glicerol. ....	41
<b>7.3. Evaluación de los compuestos EVA/Mg<sub>b</sub> con eliminación del glicerol. ...</b>	<b>48</b>
<b>7.4. Materiales compuestos EVA/Mg<sub>esp</sub> utilizando diferentes especies químicas del magnesio.....</b>	<b>54</b>
<b>7.5. Estudio de estabilidad del Mg metálico en el sistema EVA40/Mg. ....</b>	<b>76</b>
<b>8. CONCLUSIONES .....</b>	<b>81</b>
<b>9. PERSPECTIVAS DE TRABAJO .....</b>	<b>82</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>83</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>89</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>92</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Energía específica de sistemas productores de energía (DOE, 2001).....	<b>12</b>
<b>Figura 2.</b> Clasificación de los hidruros según Paneth (Borrás, 2006).....	<b>13</b>
<b>Figura 3.</b> Almacenamiento de hidrógeno: <b>(a)</b> gas comprimido, <b>(b)</b> a bajas temperaturas (hidrógeno líquido), <b>(c)</b> nanotubos de carbono y <b>(d)</b> hidruros metálicos.....	<b>14</b>
<b>Figura 4.</b> Esquema representativo de la combinación de un polímero con magnesio (Jeon <i>et al.</i> , 2011).....	<b>15</b>
<b>Figura 5.</b> Compuesto y nanocompuesto polímero/arcilla (Zubitur, 2009).....	<b>17</b>
<b>Figura 6.</b> Esquema estructural del copolímero EVA.....	<b>18</b>
<b>Figura 7.</b> Principales parte del extrusor con monohusillo (Montaño, 2004)....	<b>21</b>
<b>Figura 8.</b> Tipos de husillo: <b>A)</b> monohusillo y <b>B)</b> doble husillo, corrotatorio y contrarrotatorio (Beltran y Marcilla, 2012).....	<b>22</b>
<b>Figura 9.</b> Horno tubular GSL-1700X.....	<b>27</b>
<b>Figura 10.</b> (Copolímeros de EVA provenientes de DuPont™: <b>(a)</b> Elvax® 460 (EVA 18%), <b>(b)</b> Elvax® 260 (EVA 28%) y <b>(c)</b> Elvax® 40W (EVA 40%).....	<b>27</b>
<b>Figura 11.</b> <b>(a)</b> Magnesio + hidróxido de magnesio (Mg+Mg(OH) <sub>2</sub> ), <b>(b)</b> magnesio (Mg), <b>(c)</b> hidróxido de magnesio (Mg(OH) <sub>2</sub> ), <b>(d)</b> nitrato de magnesio (Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) y <b>(e)</b> óxido de magnesio (MgO).....	<b>28</b>
<b>Figura 12.</b> Diagrama de flujo de experimentación.....	<b>29</b>
<b>Figura 13.</b> Extrusor con monohusillo.....	<b>30</b>
<b>Figura 14.</b> <b>(a)</b> Material compuesto EVA18/Mg <sub>b</sub> con 1 % de glicerol y <b>(b)</b> material compuesto EVA18/Mg <sub>b</sub> con 3 % de glicerol.....	<b>33</b>
<b>Figura 15.</b> Materiales compuestos EVA/Mg <sub>b</sub> con los siguientes perfiles de temperatura: <b>(a)</b> T1 = 105 °C, T2 = 115 °C y T3 = 120 °C, <b>(b)</b> T1 = 80 °C, T2 = 85 °C y T3 = 100 °C y <b>(c)</b> T1 = 70 °C, T2 = 85 °C y T3 = 95 °C.....	<b>34</b>
<b>Figura 16.</b> Materiales compuestos procesados en el extrusor monohusillo a velocidades de: <b>(a)</b> 40, <b>(b)</b> 60, <b>(c)</b> 80 y <b>(d)</b> 100 rpm.....	<b>36</b>

<b>Figura 17.</b> Materiales compuestos EVA18/Mg <sub>b</sub> a diferente contenido del material metálico Mg <sub>b</sub> ; <b>(a)</b> 5, <b>(b)</b> 10, <b>(c)</b> 20 y <b>(d)</b> 40 %.....	<b>37</b>
<b>Figura 18.</b> Copolímero EVA18 a los tres ciclos de procesamiento en el extrusor.....	<b>38</b>
<b>Figura 19.</b> Espectros de FT-IR del EVA18 en pellets y después de los tres ciclos de procesamiento en el extrusor.....	<b>39</b>
<b>Figura 20.</b> Patrones de difracción de rayos X de EVA18pellet y EVA18 después de los tres ciclos de extrusión (E1, E2 y E3).....	<b>40</b>
<b>Figura 21.</b> Materiales compuestos de EVA18/Mg <sub>b</sub> con glicerol a los tres ciclos de procesamiento en el extrusor indicados con el número en cada figura.....	<b>41</b>
<b>Figura 22.</b> Espectros de FT-IR del Mg <sub>b</sub> , EVA18 y EVA18/Mg <sub>b</sub> con glicerol después de los tres ciclos de procesamiento en el extrusor.....	<b>42</b>
<b>Figura 23.</b> Patrones de difracción de rayos X del Mg <sub>b</sub> , EVA18E1, EVA18Mg <sub>b</sub> E1-g, EVA18Mg <sub>b</sub> E2-g y EVA18Mg <sub>b</sub> E3-g.....	<b>43</b>
<b>Figura 24.</b> Imágenes de MEB del <b>(a-d)</b> Mg <sub>b</sub> .....	<b>44</b>
<b>Figura 25.</b> Imágenes de MEB de EVA18 y EVA18/Mg <sub>b</sub> con glicerol a los tres ciclos de procesamiento en el extrusor <b>(a)</b> EVA18E1, <b>(b)</b> EVA18E2, <b>(c)</b> EVA18E3, <b>(d)</b> EVA18Mg <sub>b</sub> E1-g, <b>(e)</b> EVA18Mg <sub>b</sub> E2-g y <b>(f)</b> EVA18Mg <sub>b</sub> E3-g.....	<b>45</b>
<b>Figura 26.</b> Imágenes de MEB de los materiales compuestos EVA18/Mg <sub>b</sub> con glicerol; <b>(a1 y a2)</b> EVA18Mg <sub>b</sub> E1-g, <b>(b1 y b2)</b> EVA18Mg <sub>b</sub> E2-g y <b>(c1 y c2)</b> EVA18Mg <sub>b</sub> E3-g.....	<b>46</b>
<b>Figura 27.</b> Lado izquierdo, micrografía donde se realizó el análisis químico EDX y en el lado derecho se muestra la gráfica de análisis de elementos presentes en la muestra EVA18Mg <sub>b</sub> E2-g.....	<b>47</b>
<b>Figura 28.</b> Fotografías de los materiales compuestos EVA/Mg <sub>b</sub> sin glicerol.....	<b>49</b>
<b>Figura 29.</b> Espectros FT-IR de las muestras EVA18(E1, E2 y E3) con y sin Mg <sub>b</sub> .....	<b>50</b>
<b>Figura 30.</b> Espectros FT-IR de las muestras EVA28 (E1, E2 y E3) con y sin Mg <sub>b</sub> .....	<b>51</b>

<b>Figura 31.</b> Espectros FT-IR de las muestras EVA40 (E1, E2 y E3) con y sin Mg <sub>b</sub> .....	<b>51</b>
<b>Figura 32.</b> Patrones de difracción de rayos X de las muestras con EVA18 (E1, E2 y E3)/Mg <sub>b</sub> .....	<b>53</b>
<b>Figura 33.</b> Patrones de difracción de rayos X de las muestras con EVA28 (E1, E2 y E3)/Mg <sub>b</sub> .....	<b>53</b>
<b>Figura 34.</b> Patrones de difracción de rayos X de las muestras con EVA40 (E1, E2 y E3)/Mg <sub>b</sub> .....	<b>54</b>
<b>Figura 35.</b> Imágenes de los materiales compuestos con Mg metálico: <b>(a, b y c)</b> EVA18Mg con E1, E2 y E3; <b>(d, e y f)</b> EVA28Mg con E1, E2 y E3 y <b>(g, h y i)</b> EVA40Mg con E1, E2 y E3.....	<b>55</b>
<b>Figura 36.</b> Imágenes de los materiales compuestos con hidróxido de magnesio: <b>(a, b y c)</b> EVA18Mg(OH) <sub>2</sub> con E1, E2 y E3, <b>(d, e y f)</b> EVA28Mg(OH) <sub>2</sub> con E1, E2 y E3 y <b>(g, h y i)</b> EVA40Mg(OH) <sub>2</sub> con E1, E2 y E3.....	<b>56</b>
<b>Figura 37.</b> Imágenes de los materiales compuestos con nitruro de magnesio: <b>(a, b y c)</b> EVA18Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> con E1, E2 y E3, <b>(d, e y f)</b> EVA28Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> con E1, E2 y E3 y <b>(g, h y i)</b> EVA40Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> con E1, E2 y E3.....	<b>57</b>
<b>Figura 38.</b> Imágenes de los materiales compuestos con óxido de magnesio: <b>(a, b y c)</b> EVA18MgO con E1, E2 y E3, <b>(d, e y f)</b> EVA28MgO con E1, E2 y E3 y <b>(g, h y i)</b> EVA40MgO con E1, E2 y E3.....	<b>58</b>
<b>Figura 39.</b> Imágenes de microscopia óptica con contraste de fase de los materiales compuestos EVA (18, 28 y 40) con Mg metálico y con los ciclos de extrusión (E1, E2 y E3).....	<b>60</b>
<b>Figura 40.</b> Imágenes de microscopia óptica con contraste de fase de los materiales compuestos EVA (18, 28 y 40) con Mg(OH) <sub>2</sub> y con los ciclos de extrusión (E1, E2 y E3).....	<b>61</b>
<b>Figura 41.</b> Imágenes de microscopia óptica con contraste de fase de los materiales compuestos EVA (18, 28 y 40) con Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> y con los ciclos de extrusión (E1, E2 y E3).....	<b>62</b>

<b>Figura 42.</b> Imágenes de microscopia óptica con contraste de fase de los materiales compuestos EVA (18, 28 y 40) con MgO y con los ciclos de extrusión (E1, E2 y E3).....	<b>63</b>
<b>Figura 43.</b> Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA18E1 y compuestos EVA18/Mg <sub>esp</sub> primer ciclo de procesamiento (E1).....	<b>64</b>
<b>Figura 44.</b> Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA18E2 y compuestos EVA18/Mg <sub>esp</sub> segundo ciclo de procesamiento (E2).....	<b>65</b>
<b>Figura 45.</b> Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA18E3 y compuestos EVA18/Mg <sub>esp</sub> tercer ciclo de procesamiento (E3).....	<b>65</b>
<b>Figura 46.</b> Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA28E1 y compuestos EVA28/Mg <sub>esp</sub> primer ciclo de procesamiento (E1).....	<b>66</b>
<b>Figura 47.</b> Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA28E2 y compuestos EVA28/Mg <sub>esp</sub> segundo ciclo de procesamiento (E2).....	<b>66</b>
<b>Figura 48.</b> Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA28E3 y compuestos EVA28/Mg <sub>esp</sub> tercer ciclo de procesamiento (E3).....	<b>67</b>
<b>Figura 49.</b> Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA40E1 y compuestos EVA40/Mg <sub>esp</sub> primer ciclo de procesamiento (E1).....	<b>67</b>
<b>Figura 50.</b> Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA40E2 y compuestos EVA40/Mg <sub>esp</sub> segundo ciclo de procesamiento (E2).....	<b>68</b>
<b>Figura 51.</b> Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA40E3 y compuestos EVA40/Mg <sub>esp</sub> , tercer ciclo de procesamiento (E3).....	<b>68</b>
<b>Figura 52.</b> Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA18E1 y compuestos EVA18/Mg <sub>esp</sub> , primer ciclo de procesamiento (E1).....	<b>70</b>
<b>Figura 53.</b> Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA18E2 y compuestos EVA18/Mg <sub>esp</sub> segundo ciclo de procesamiento (E2).....	<b>71</b>
<b>Figura 54.</b> Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA18E3 y compuestos EVA18/Mg <sub>esp</sub> , tercer ciclo de procesamiento (E3).....	<b>71</b>
<b>Figura 55.</b> Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA28E1 y compuestos EVA28/Mg <sub>esp</sub> primer ciclo de procesamiento (E1).....	<b>72</b>
<b>Figura 56.</b> Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA28E2 y compuestos EVA28/Mg <sub>esp</sub> segundo ciclo de procesamiento (E2).....	<b>72</b>

<b>Figura 57.</b> Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA28E3 y compuestos EVA28/Mg <sub>esp</sub> tercer ciclo de procesamiento (E3).....	<b>73</b>
<b>Figura 58.</b> Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA40E1 y compuestos EVA40/Mg <sub>esp</sub> primer ciclo de procesamiento (E1).....	<b>73</b>
<b>Figura 59.</b> Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA40E2 y compuestos EVA40/Mg <sub>esp</sub> segundo ciclo de procesamiento (E2).....	<b>74</b>
<b>Figura 60.</b> Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , EVA40E3 y compuestos EVA40/Mg <sub>esp</sub> tercer ciclo de procesamiento (E3).....	<b>74</b>
<b>Figura 61.</b> Espectros FT-IR de las muestras Mg, Mg(OH) <sub>2</sub> , MgO y los compuestos EVA40/Mg en el 0, 1 y 2 meses después de haber sido procesado, primer ciclo de extrusión.....	<b>77</b>
<b>Figura 62.</b> Espectros FT-IR de las muestras Mg, Mg(OH) <sub>2</sub> , MgO y los compuestos EVA40/Mg en el 0, 1 y 2 meses después de haber sido procesado, segundo ciclo.....	<b>77</b>
<b>Figura 63.</b> Espectros FT-IR de las muestras Mg, Mg(OH) <sub>2</sub> , MgO y los compuestos EVA40/Mg en el 0, 1 y 2 meses después de haber sido procesado, tercer ciclo .....	<b>78</b>
<b>Figura 64.</b> Patrones DRX de las muestras Mg, Mg(OH) <sub>2</sub> , MgO y los compuestos EVA40/Mg en el 0, 1 y 2 meses después de haber sido procesado; primer ciclo de procesamiento.....	<b>79</b>
<b>Figura 65.</b> Patrones DRX de las muestras Mg, Mg(OH) <sub>2</sub> , MgO y los compuestos EVA40/Mg en el 0, 1 y 2 meses después de haber sido procesado, segundo ciclo.....	<b>79</b>
<b>Figura 66.</b> Patrones DRX de las muestras Mg, Mg(OH) <sub>2</sub> , MgO y los compuestos EVA40/Mg en el 0, 1 y 2 meses después de haber sido procesado, tercer ciclo.....	<b>80</b>
<b>Figura 67.</b> Microscopio óptico con contraste de fase marca Leica modelo DM 300.....	<b>92</b>
<b>Figura 68.</b> Esquema de un microscopio electrónico de barrido (MEB).....	<b>94</b>
<b>Figura 69.</b> Microscopio electrónico de barrido (MEB), Marca Jeol, Modelo JSM-6390LV.....	<b>95</b>

<b>Figura 70.</b> Cuatro modos de operación en espectroscopia infrarrojo; a) transmisión, b) reflectancia difusa, c) reflexión-absorción y d) reflectancia total atenuada (Cotarelo <i>et al.</i> , 2008).....	<b>96</b>
<b>Figura 71.</b> Espectrómetro infrarrojo modelo Spectrum 100 de la compañía Perkin Elmer.....	<b>97</b>
<b>Figura 72.</b> Ley de Bragg.....	<b>98</b>
<b>Figura 73.</b> Difractómetro de rayos x, modelo: D8 Advance, marca: Bruker AXS serie HX-L4-102.....	<b>99</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Características de las especies químicas del magnesio.....	<b>8</b>
<b>Tabla 2.</b> Propiedades de los copolímeros EVA en función del contenido de VA (Sempere <i>et al.</i> , 2002).....	<b>19</b>
<b>Tabla 3.</b> Aplicaciones del copolímero EVA.....	<b>20</b>
<b>Tabla 4.</b> Propiedades de los copolímeros EVA.....	<b>26</b>
<b>Tabla 5.</b> Rampa de temperatura para la síntesis química del Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> y MgO.....	<b>27</b>
<b>Tabla 6.</b> Etiquetas asignadas a las muestras.....	<b>31</b>
<b>Tabla 7.</b> Resultados de análisis químico de los elementos de la muestra EVA18Mg <sub>b</sub> E2-g.....	<b>47</b>
<b>Tabla 8.</b> Determinación por FT-IR de EVA y de las especies del Mg.....	<b>70</b>
<b>Tabla 9.</b> Datos cristalográficos de las especies del magnesio.....	<b>75</b>

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se estudia la mezcla del copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA, por sus siglas en inglés) con diferentes porcentaje de acetato de vinilo (18, 28 y 40 %) y diferentes especies de magnesio (Mg metálico,  $Mg(OH)_2$ ,  $Mg_3N_2$  y  $MgO$ ) con el objetivo de generar compuestos EVA/ $Mg_{esp}$  a través de un proceso de extrusión. Para ello, se utilizaron tres ciclos de procesamiento con el fin de mejorar la compatibilidad del copolímero y el magnesio y lograr la dispersión del Mg en escala nanométrica.

Los compuestos EVA/ $Mg_{esp}$  se analizaron y caracterizaron mediante métodos físicos y espectroscópicos, microscopía óptica (MO), espectroscopía infrarroja (FT-IR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Además, a través de FT-IR y DRX se monitoreo la estabilidad del Mg metálico en los copolímeros EVA con 40 % de acetato de vinilo (VA, por sus siglas en inglés), durante dos meses, con el fin de determinar el efecto de las condiciones ambientales en el Mg integrado al compuesto EVA/Mg, dado que el Mg metálico de manera inmediata en condiciones ambientales se transforma en  $Mg(OH)_2$  y  $MgO$ .

Los resultados mostraron la formación de materiales compuestos EVA/ $Mg_{esp}$  con diferentes dispersiones de las especies del Mg (Mg,  $Mg(OH)_2$ ,  $Mg_3N_2$  y  $MgO$ ) en los copolímeros de EVA. Los productos obtenidos de E2 y E3 son mejores para dispersar a las especies del Mg en EVA que solo un ciclo de extrusión. El  $Mg(OH)_2$  y el  $Mg_3N_2$  muestran la mayor dispersión en EVA, principalmente en EVA con 40 % de acetato de vinilo. No se observó degradación del EVA por efecto del reprocesamiento o presencia de las especies del Mg. El Mg metálico permanece estable cuando está incorporado al copolímero EVA.

Los estudios de este trabajo tienen la finalidad de servir como base para la generación de materiales almacenadores de hidrógeno, utilizando hidruros metálicos inmovilizados en polímeros, específicamente  $MgH_2$  en EVA.

## ABSTRACT

This thesis is focused on the study of the combination of ethylene vinyl-acetate (EVA) copolymer (with different content of vinyl acetate (VA): 18, 28 and 40 %) with different chemical magnesium species (metallic Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> and MgO) to form EVA/Mg<sub>spe</sub> composite by extrusion processing. Three extrusion processing cycles (E1, E2 and E3) were studied in order to improve the compatibility of the components and to increase the dispersion of the Mg-species in EVA.

EVA/Mg<sub>spe</sub> composites were physically examined and characterized by optical microscopy (OM), infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Also, the stability of the metallic Mg was monitoring for two months through XRD and FT-IR in the EVA copolymer with 40 % VA in order to determine the effect of environmental conditions into the EVA/Mg composite.

The results show that the formation of different EVA/Mg<sub>spe</sub> composites was achieved. The dispersion of Mg species in the EVA is better when two (E2) or three (E3) extrusion processing cycles are used rather than only one cycle (E1). The Mg(OH)<sub>2</sub> and Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> show greater dispersion in the EVA, mainly in the EVA with 40 % of VA. No degradation is observed in the EVA due to effects of processing or the presence of Mg species. The metallic Mg is stable when it is incorporated into the copolymer.

This work is intended to serve as a preliminary study in order to achieve a composite material using metal hydrides immobilized in polymer, specifically MgH<sub>2</sub> in the EVA, which can be used as hydrogen storage material.

# 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la generación de energía basada en los combustibles fósiles presenta grandes problemas de sostenibilidad, por lo que existe la necesidad de buscar nuevas alternativas energéticas. La opción más atractiva contempla el uso del hidrógeno ( $H_2$ ), el cual no es una fuente de energía, sino sólo un portador de energía (vector energético). Se han identificado tres áreas importantes (producción, almacenamiento y aplicaciones) que deben ser desarrolladas antes de considerar al hidrógeno como una fuente de energía económicamente viable.

Actualmente se exploran diferentes alternativas de almacenamiento como: lodos de hidrógeno a altas presiones, nanotubos de carbono, fulerenos, zeolitas, microesferas de vidrio, nanofibras de grafito, formación de estructuras metal-orgánicas, de materiales compuestos y formación de hidruros metálicos, entre otros. De la amplia gama de alternativas para el almacenamiento de hidrógeno, la formación de hidruros metálicos se perfila como una de las vías más seguras, compactas y eficientes de almacenar hidrógeno, particularmente la formación de hidruro de magnesio ( $MgH_2$ ).

El magnesio es uno de los elementos más abundantes en la tierra y tiene una relativa alta capacidad de almacenamiento gravimétrico de hidrógeno (7.6 % en peso). El problema del magnesio es su inestabilidad termodinámica y alta reactividad con el oxígeno y con el ambiente generando especies de magnesio tales como  $Mg(OH)_2$ ,  $Mg_3N_2$  y  $MgO$ . Una alternativa para evitar este problema es inmovilizar al magnesio en algún polímero. El EVA es un copolímero con una diversidad de propiedades que dependen de la relación etileno-acetato de vinilo presente. Las características polares del EVA pueden permitir interacciones con otros componentes aún aquellos inorgánicos tales como el magnesio.

En este proyecto se muestran los resultados de la combinación del Mg metálico y de las especies  $Mg(OH)_2$ ,  $Mg_3N_2$  y  $MgO$  con el copolímero EVA a diferentes

contenidos de acetato de vinilo (18, 28 y 40%) para obtener materiales compuestos EVA/Mg<sub>esp</sub> por el proceso de extrusión con monohusillo.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Magnesio, Mg.

El magnesio es un elemento químico que más se ha estudiado debido a sus características físicas y químicas. Es el séptimo elemento químico en abundancia sobre la corteza terrestre y el tercero más abundante disuelto en el agua de mar. Es el metal estructural más ligero que se conoce, es un 40 % más ligero que el aluminio. El magnesio metálico puede laminarse y estirarse cuando se calienta entre 300 y 475 °C, pero es quebradizo por debajo de esta temperatura y puede encenderse fácilmente por una chispa o llama casual y arder a una temperatura de ~1107 °C. Es soluble y forma compuestos con varios ácidos, pero los ácidos fluorhídrico y crómico no lo afectan. A diferencia del aluminio, es resistente a la corrosión alcalina. El ion magnesio es esencial para todas las células vivas.

#### 2.1.1. Funciones bioquímicas.

El magnesio es el cuarto catión más abundante del organismo y el segundo en importancia dentro de la célula. Interviene en procesos bioquímicos primitivos como la fotosíntesis y adhesión celular; actúa como regulador de la estructura del ribosoma, en el transporte de la membrana, síntesis de proteínas y ácidos nucleicos; en la generación y transmisión del impulso nervioso, en la contracción muscular y cardíaca así como en la fosforilación oxidativa (Nordberg *et al.*, 2000).

El magnesio ha jugado un papel importante en el proceso de la evolución biológica, generando organismos diferenciados que utilizan más eficazmente la energía. Este elemento formó parte de la molécula de clorofila que se desarrolló hace alrededor de mil millones de años (Aranda *et al.*, 2000).

#### 2.1.2. Distribución y usos del magnesio.

El magnesio no se encuentra en estado puro en la naturaleza sino en una de las siguientes formas: dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), brucita

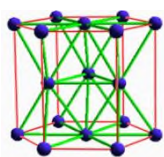
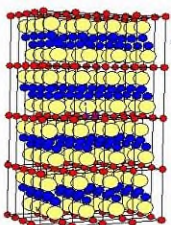
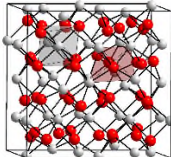
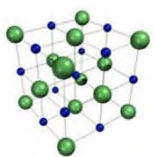
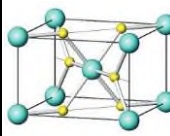
(Mg(OH)<sub>2</sub>), periclasa (MgO), carnalita (KClMgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) o kieserita (MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O). También se encuentra como silicato en el amianto y en el talco. El magnesio está tan ampliamente distribuido que el lugar de extracción se elige teniendo en cuenta las facilidades para el tratamiento y el transporte del mineral. El magnesio se utiliza principalmente en forma de aleación para componentes de aviones, barcos, automóviles y herramientas de mano que requieren resistencia y ligereza al mismo tiempo. También se utiliza en la fabricación de instrumentos de precisión y espejos ópticos, así como en la recuperación del titanio (Nordberg *et al.*, 2000). El magnesio arde con llama blanca muy intensa y deslumbrante (imepi, 2014), se emplea mucho en pirotecnia, bengalas, balas incendiarias y trazadoras, y en los bulbos de los flashes.

Otros compuestos importantes que contienen magnesio son: el cloruro, el hidróxido, el nitrato y el sulfato de magnesio. El cloruro de magnesio es un componente de los extintores de incendios y objetos cerámicos. También se utiliza en el tratamiento de la madera para hacerla incombustible y en la fabricación de textiles y papel. El cloruro de magnesio es un intermediario químico del oxiclورو de magnesio, que se utiliza para fabricar cemento. Una mezcla de óxido y cloruro de magnesio forma una pasta muy dura, que se utiliza para suelos (Nordberg *et al.*, 2000).

## **2.2. Especies químicas del magnesio.**

Las principales especies químicas del magnesio que se forman al entrar en contacto con el medio ambiente y la humedad a temperatura ambiente se muestran en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Características de las especies químicas del magnesio.

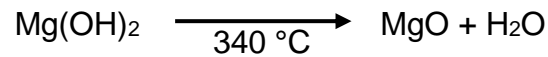
Características de las especies químicas de magnesio					
Características	Mg	Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	MgO	MgH <sub>2</sub>
Densidad relativa g/cm <sup>3</sup>	1.74	2.36	2.71	3.58	1.45
Punto de fusión °C	648	350	649	2852	327
Peso molecular g/mol	24.31	58.32	100.93	40.30	26.32
Entalpia (ΔH) kJ/mol	146.0	-928.4	-482.0	-601.8	-75.3
Estructura cristalina <sup>a</sup>	Hexagonal	Hexagonal	Cúbico	Cúbico	Tetragonal
	P63/mmc (194)	P-3m1 (164)	Ia-3 (206)	Fm-3m (225)	P42/mnm (136)
					

<sup>a</sup>Obtenidos de la base de datos: *International Centre for Diffraction Data® (ICDD®)*.

### 2.2.1. Características del hidróxido de magnesio, Mg(OH)<sub>2</sub>.

El hidróxido de magnesio está formado por cationes de Mg<sup>2+</sup> e iones OH<sup>-</sup>, unidos a través de un enlace iónico, su fórmula química es Mg(OH)<sub>2</sub>. Los gránulos tradicionales de hidróxido de magnesio o magnesia deshidratada son generalmente obtenidos a partir de agua de mar (Morhain y Velasco 2001). El hidróxido de magnesio es un compuesto inorgánico que se utiliza en el refinado del azúcar y en el procesamiento de uranio. En el área médica es importante como un antiácido (leche de magnesia) o como un laxante. En disolución acuosa o fundido el hidróxido de magnesio presenta propiedades básicas y conduce la corriente eléctrica (Chang, 2002).

De uso relativamente reciente, el hidróxido de magnesio  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  puede considerarse como carga retardante de flama en materiales poliméricos. La acción ignífuga de los hidróxidos se basa en su descomposición térmica, la cual resulta en la liberación de vapor de agua y la formación del óxido correspondiente ( $\text{MgO}$ ), mediante la siguiente reacción endotérmica.



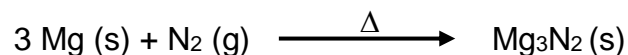
La acción ignífuga de hidróxido de magnesio se debe por lo tanto a tres procesos diferentes:

1. La energía disponible para la combinación se ve reducida debido a la absorción de energía por la reacción endotérmica.
2. Los gases combustibles de la fase gaseosa de la combustión son diluidos por el vapor de agua liberado.
3. La capa de óxido de magnesio formado en la superficie del material aísla el sistema polimérico del oxígeno (Morhain y Velasco 2001).

Uno de los aspectos más importantes de hidróxido de magnesio como carga mineral para plásticos son las propiedades mecánicas que aporta al polímero.

### **2.2.2. Características del nitruro de magnesio, $\text{Mg}_3\text{N}_2$ .**

Cuando se quema magnesio metálico en aire se obtienen dos productos, uno es óxido de magnesio y el otro es el nitruro de magnesio. A continuación se muestra la reacción de combinación del nitrógeno con el magnesio (Chang, 2002).



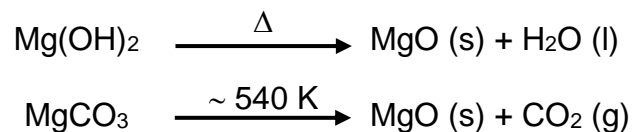
El nitruro de magnesio, al igual que todos los nitruros, se disuelve en agua produciendo amoníaco y el hidróxido correspondiente (Atkins y Jones, 2007).



El nitruro de magnesio en polvo es un catalizador sólido bien conocido y se utiliza como un aditivo en una gama de aplicaciones, incluyendo la fabricación de aleaciones y cerámicas especiales.

### 2.2.3. Características del óxido de magnesio, MgO.

El porcentaje en peso de los elementos que componen el óxido de magnesio es; Mg = 60.30 % y O = 39.70 %. El óxido es obtenido por medio de la calcinación controlada del mineral de magnesita (carbonato de magnesio). Sus principales propiedades químicas son: absorbe fácilmente la humedad y el dióxido de carbono cuando se expone al aire; y reacciona vigorosamente con halógenos y ácidos fuertes. La formación del óxido de magnesio es posible a partir de la degradación térmica del hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio (Chang, 2002).



El óxido de magnesio tiene una elevada temperatura de fusión (~2852 °C) y a menudo se incorpora en los revestimientos de los refractarios. También se utiliza como compuesto en el alimento para animales, fertilizantes, aislantes, placas para la construcción de tabiques, aditivos del petróleo y resistencias eléctricas. Además de ser usado en la industria del papel, como acelerador en la industria del caucho y como reflejante en instrumentos ópticos (Nordberg *et al.*, 2000). También como recubrimiento para celdas solares debido a su gran respuesta fotovoltaica (Li *et al.*, 2014). Ultimamente, ha sido usado en la formación de nanocompuestos que contienen polietileno de alta densidad, fosfato tricálcico e hidroxiapatita (Pourdanesh *et al.*, 2014).

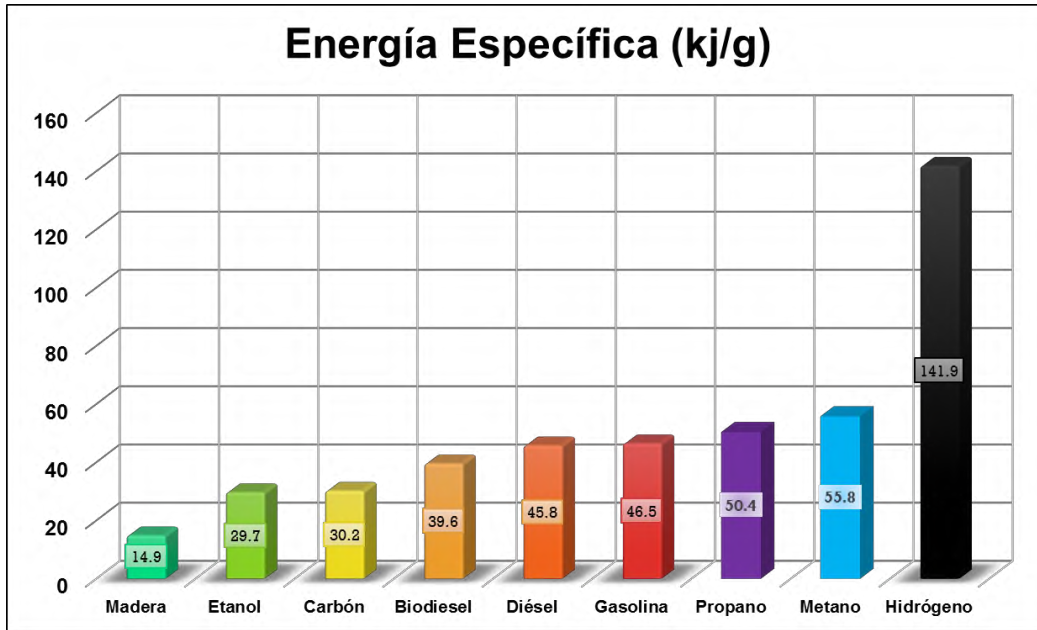
### 2.2.4. Características del hidruro de magnesio, MgH<sub>2</sub>.

El hidruro de magnesio contiene 7.66 % en peso de hidrógeno. Se encuentra disponible a partir de la interacción directa de magnesio metálico y gas hidrógeno a alta presión (~200 atm) y temperatura (~ 500 °C) (Zhu *et al.*, 2009).

El hidruro de magnesio es un compuesto muy estable termodinámicamente (Jerez, 2013) algunas propiedades se dan en la **Tabla 1**, es uno de los hidruros ligeros más investigado en la última década y está considerado como un sistema modelo para otros hidruros más complejos, además está siendo estudiado como un material para almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, tiene limitaciones fundamentales; la energía de activación de algunas de las etapas de los procesos de formación/descomposición del  $MgH_2$  son elevadas, la cinética de absorción y desorción de hidrógeno son muy lentas, pierde hidrógeno cuando se calienta por encima de  $250\text{ }^{\circ}C$  (Shriver y Atkins, 2010). Para intentar reducir la estabilidad termodinámica del  $MgH_2$  algunos investigadores realizan diferentes estudios usando aleaciones más o menos complejas de Mg con elementos que presenten en general poca afinidad hacia el hidrógeno.

### **2.3. Energías renovables (hidrógeno).**

Con la creciente demanda de fuentes de energía más limpias y más eficientes, las investigaciones sobre obtención y uso del hidrógeno ha llamado fuertemente la atención de la comunidad científica (Rehim *et al.*, 2011; Troya *et al.*, 2012; Humana *et al.*, 2013). El hidrógeno es el más sencillo de los elementos químicos que se conocen, su fórmula atómica solo contiene un protón y un electrón. Sin embargo, el hidrógeno solo existe en estado atómico a temperatura muy elevada. Por lo general, el hidrógeno elemental es una molécula diatómica, producto de una reacción exotérmica entre dos átomos de H. El hidrógeno gaseoso podría reemplazar a la gasolina de los automóviles (considerando modificaciones al motor) o se podría utilizar con oxígeno gaseoso en celdas de combustible para producir electricidad (Chang, 2002). De acuerdo a la **Figura 1**, el hidrógeno tiene un alto potencial energético, por encima de cualquiera de los actuales sistemas de energía.



**Figura 1.** Energía específica de sistemas productores de energía (DOE, 2001)

Una de las principales ventajas del uso del hidrógeno gaseoso sería que las reacciones no producen contaminantes; así, el producto final en un motor que funciona con hidrógeno o en una celda de combustible es agua, igual que en la combustión del hidrógeno gaseoso en el aire.

Se han identificado la producción, aplicaciones y almacenamiento como las tres principales áreas de interés para el uso del hidrógeno antes de considerarlo como una fuente de energía económicamente viable las cuales deben ser desarrolladas tecnológicamente y optimizadas.

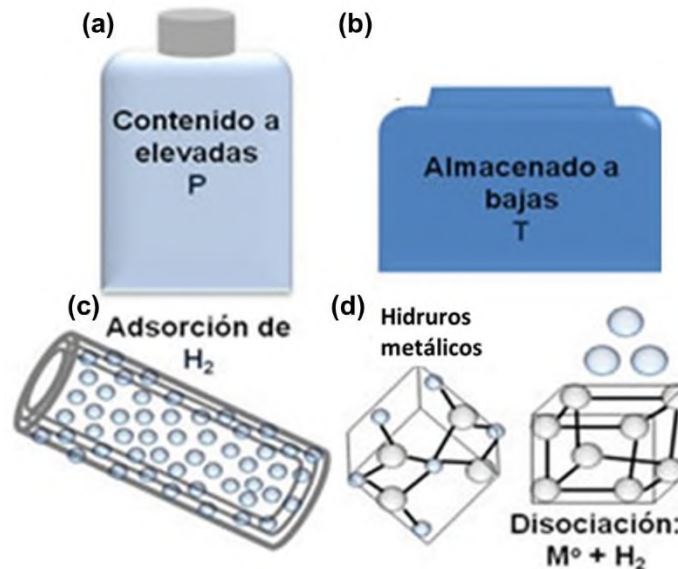
Una alternativa de almacenamiento de hidrógeno es a través de la formación de hidruros.

### **2.3.1. Hidruros como almacenadores de hidrógeno.**

Los compuestos del hidrógeno con otros elementos se llaman hidruros o hidruros binarios. Los elementos que se unen con el hidrógeno pueden ser metálicos o no



Actualmente, muchos de los hidruros metálicos disponibles comercialmente son hidruros de tierras raras, con capacidades de almacenamiento de hidrógeno del 1.4 % en peso. Esto hace sea más eficiente almacenar hidrógeno como gas comprimido o como hidrógeno líquido en lugar de usar hidruros metálicos (ver **Figura 3**).

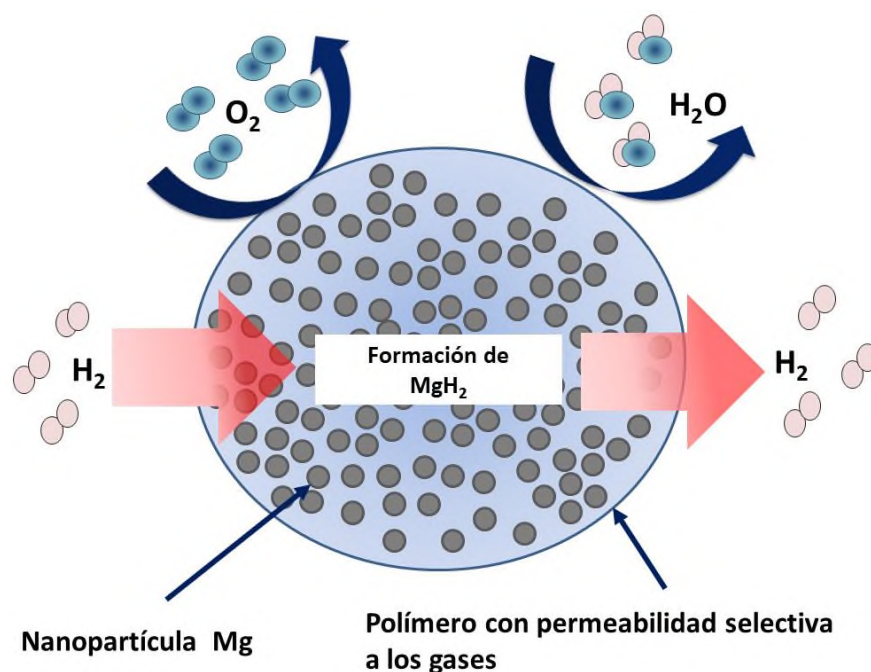


**Figura 3.** Almacenamiento de hidrógeno: **(a)** gas comprimido, **(b)** a bajas temperaturas (hidrógeno líquido), **(c)** nanotubos de carbono y **(d)** hidruros metálicos.

Entre los diferentes metales ligeros que podrían usarse para almacenar el hidrógeno en forma de hidruro, el magnesio es uno de los más prometedores, a causa de su bajo costo, fácil obtención, abundancia y baja toxicidad. Sin embargo, esta alternativa tiene dos limitaciones fundamentales. Debido al fuerte enlace iónico entre los átomos de magnesio e hidrógeno ( $Mg^{2+}/H^{-}$ ), el hidruro presenta una gran estabilidad, por lo que es necesario trabajar a temperaturas superiores a 300 °C para descomponerlo y liberar el hidrógeno acumulado. Las reacciones de formación/descomposición del hidruro están limitados por procesos como la difusión de los iones  $H^{-}$  o la nucleación y crecimiento de las fases metal/hidruro. De acuerdo con algunas predicciones teóricas, la estabilidad del hidruro podría reducirse si se trabaja con nanopartículas de magnesio, lo cual, además, sería también de beneficio para mejorar la cinética de formación/descomposición del hidruro. Estas predicciones se han visto, en parte, confirmadas por algunos

resultados experimentales. Sin embargo, estos resultados están influenciados por la formación de una capa de óxido/hidróxido en la superficie de las nanopartículas de Mg, algo prácticamente inevitable dada la gran afinidad del metal hacia el oxígeno (Kanagaprabha *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2013). El inconveniente para trabajar con magnesio metálico es su inestabilidad termodinámica y alta reactividad con el oxígeno. Una variedad de enfoques para soportar al magnesio y evitar la reacción con oxígeno ha sido la inclusión en nanoestructuras de carbono, en aerogeles de carbono, con armazones organometálicos (Rehim *et al.*, 2011). Sin embargo, los procesos de síntesis de estos materiales son complejos. Una alternativa podría ser soportar al magnesio en un polímero a través de la formación de un material compuesto polímero/Mg.

De acuerdo a los trabajos reportados por Urban *et al.*, (Jeon *et al.*, 2011; Ruminsk *et al.*, 2011; Bardhan *et al.*, 2011) se pueden formar compuestos polímero/Mg (**Figura 4**) considerando la capacidad de permeabilidad del polímero y la compatibilidad del Mg con el polímero.



**Figura 4.** Esquema representativo de la combinación de un polímero con magnesio (Jeon *et al.*, 2011).

En otro trabajo (Makridis *et al.*, 2013) reportaron un estudio sobre nanocompuestos polímero/magnesio preparados por ablación con láser para uso en almacenamiento de hidrógeno.

## **2.4. Materiales compuestos.**

Un material compuesto o composito está formado por dos o más componentes y se caracteriza porque las propiedades del material final son superiores a las que tienen los materiales constituyentes por separado. Los materiales compuestos están formados por dos fases; una continua denominada matriz y otra denominada fase dispersa. La fase dispersa puede reforzar a la matriz generando incrementos en las propiedades finales del material compuesto.

Las propiedades de los materiales compuestos dependen de una serie de factores: características de la matriz y del refuerzo, contenido del refuerzo, orientación del refuerzo y método de producción del material compuesto (Zubitur, 2009).

### **2.4.1. Clasificación de los compositos.**

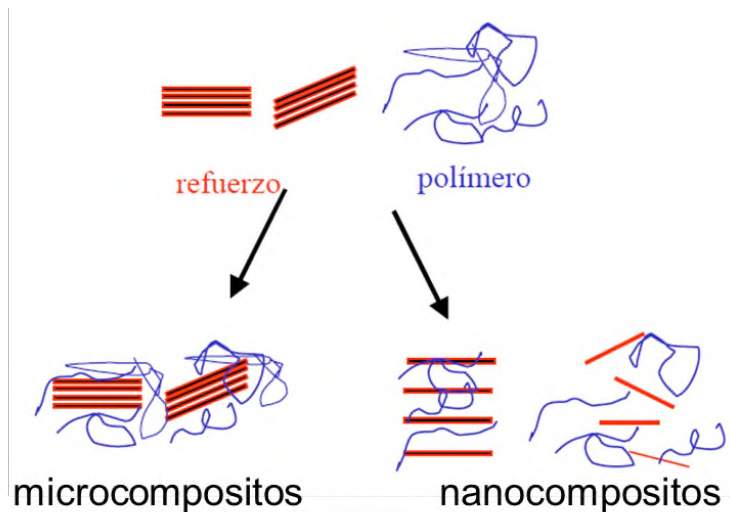
Los materiales compuestos se clasifican de acuerdo a la matriz. Por ejemplo, materiales compuestos con matriz metálica (aleaciones de aluminio, titanio y magnesio), de matriz cerámica (alúmina, carburo de silicio) y de matriz polimérica. También, se clasifican según la forma del refuerzo. Por lo tanto, hay materiales compuestos particulados, tales como; caucho reforzado con negro de humo, compuestos fibrosos, tales como; poliepóxido con fibra de vidrio y compuestos laminares tales como; polímero/arcilla. En la mayor parte de las aplicaciones, el refuerzo tiene una resistencia mecánica y un módulo mayor que el de la matriz (Groover, 1997; Smith y Hashemi, 2004; Besednjak, 2005).

Los compuestos también se clasifican de acuerdo al tamaño del refuerzo.

a) Microcompositos o compositos convencional. Tiene refuerzos del orden de micras. Son altamente producidos debido a los favorables incrementos en

propiedades mecánicas del compuesto. Sin embargo, el contenido del reforzante en la matriz está por encima del 25 % en peso.

b) Nanocompositos. El tamaño del reforzante es del orden de nanómetros. En este caso, las interacciones matriz-refuerzo se dan a nivel molecular. La **Figura 5** esquematiza la diferencia entre un compuesto y un nanocompuesto polímero/arcilla.



**Figura 5.** Compuesto y nanocompuesto polímero/arcilla (Zubitur, 2009).

Uno de los polímeros que se han estudiado como matriz polimérica en la formación de compuestos y nanocompuestos es el copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA).

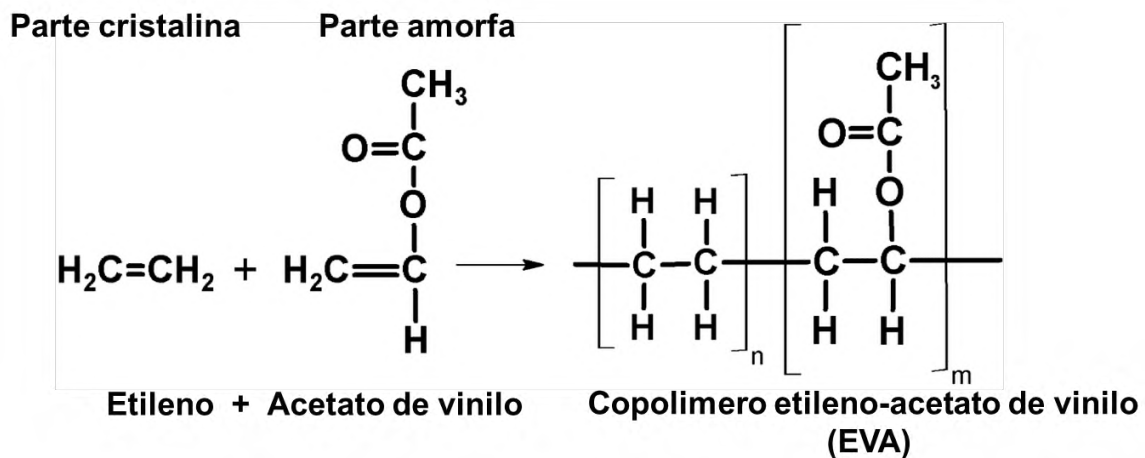
## 2.5. Copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA).

El copolímero EVA comenzó a sintetizarse industrialmente en 1960. Estos copolímeros se obtienen por reacción a alta presión entre los monómeros etileno y acetato de vinilo. Inicialmente, sólo bajos contenidos de monómero de acetato de vinilo se utilizaron para producir "polietileno modificado". Actualmente, la gama de los copolímeros EVA se ha ampliado considerablemente, lo que refleja una apreciación de la versatilidad del material.

El EVA es un copolímero que se acerca a los elastómeros en cuanto a la suavidad y flexibilidad, sin embargo, puede ser procesado al igual que los termoplásticos,

por lo que este tipo de polímero se encuentra en el grupo de elastómeros termoplásticos. El material tiene buena transparencia y brillo, propiedades de barrera, resistencia a bajas temperaturas, resistencia a fracturas, impermeabilidad y resistencia a la radiación UV. El EVA tiene poco o ningún olor y compite con la goma y productos vinílicos en muchas aplicaciones eléctricas. Es tres veces más flexible que el polietileno de baja densidad (LDPE), mostrando un alargamiento por tracción del 750 %.

Las propiedades del EVA son dependientes del contenido cristalino otorgado por el etileno y el contenido amorfo dado por el VA, **Figura 6**. Por lo tanto, si incrementamos el contenido de acetato de vinilo disminuimos la cristalinidad del EVA. Una disminución de la cristalinidad del EVA provoca un incremento de la resistencia a la rotura en frío, menor resistencia a la tensión y a la deformación por calor (punto de reblandecimiento) y un incremento de la flexibilidad (mayores alargamientos bajo tracción).



**Figura 6.** Esquema estructural del copolímero EVA.

Las propiedades del copolímero EVA dependen fuertemente de su contenido de acetato de vinilo (VA), **Tabla 2**.

**Tabla 2.** Propiedades de los copolímeros EVA en función del contenido de VA (Sempere *et al.*, 2002).

Mayor % de acetato de vinilo	
Aumenta	Disminuye
Transparencia	Cristalinidad
Flexibilidad	Rigidez
Compatibilidad con otros polímeros	Punto de fusión
Aceptación de cargas	Punto de reblandecimiento
Adhesión	Aislamiento eléctrico
Coefficiente de fricción	Resistencia en rotura
Permeabilidad	Resistencia Química
Solubilidad	Dureza
Densidad	Temperatura de procesamiento

### 2.5.1. Aplicaciones de los copolímeros EVA.

El EVA es uno de los polímeros ampliamente usados en la industria de recubrimientos de cables, a causa de su resistencia al agua y a los productos químicos, además de sus propiedades mecánicas y reológicas. No obstante, muestra las mismas desventajas que otras poliolefinas como la alta inflamabilidad. Muchos intentos se han hecho para evitar la inflamabilidad del EVA, tales como la introducción de aditivos específicos que podrían participar en el mecanismo de combustión, reduciendo el riesgo de incendio. En los últimos años, el interés principal es el uso de aditivos tipo hidróxido como retardantes de flama, entre ellos el que ha sido ampliamente estudiado es el hidróxido de magnesio (Liu *et al.*, 2014).

Las diferentes propiedades del copolímero EVA han sido aprovechadas para crear productos con diferentes aplicaciones tales como se indica en la **Tabla 3**.

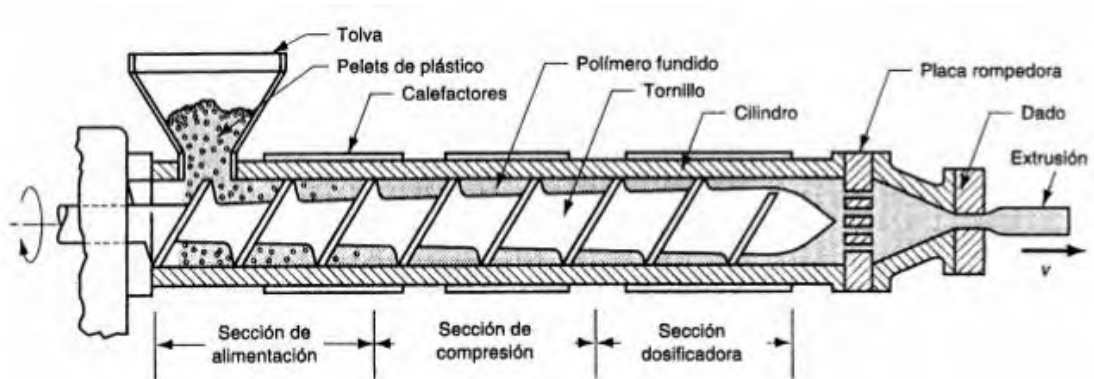
**Tabla 3.** Aplicaciones del copolímero EVA.

Aplicaciones del copolímero EVA	
Uso	Productos
Adhesivos de fusión en caliente	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Barras de pegamento caliente.</li> <li>❖ Parte superior de los zapatos de fútbol de línea.</li> </ul>
Herramientas didácticas y juguetes	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Materiales escolares, manualidades, artesanías en forma de láminas de diversos colores, juegos didácticos escolares</li> </ul>
Espumas	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Se utilizan como relleno en los equipos de varios deportes: como las botas de esquí, sillines de bicicleta, pastillas de hockey, guantes de artes marciales mixtas, boxeo, cascos, botas de esquí acuático sobre tabla, carretes de cañas para pescar, material para cubrir el suelo de habitaciones, foamy®.</li> </ul>
Protectores	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Protector de pantallas de teléfonos táctiles, tabletas, laptops.</li> </ul>
Accesorios para nadar y de baño	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Flotadores, gafas para nadar, cortinas de baño.</li> </ul>
Industria fotovoltaica	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Como un material de encapsulación para las celdas de silicio en la fabricación de módulos fotovoltaicos.</li> </ul>
Agricultura	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Cubiertas de invernadero.</li> </ul>
Empaque	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Protección para alimentos por sus característica de barrera al oxígeno, buena barrera a los sabores y aromas y no es tóxico.</li> </ul>
Ingeniería biomédica	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Como un dispositivo de administración de fármacos. (administración de fármacos de liberación lenta).</li> </ul>

Los polímeros termoplásticos como el EVA se procesan por diferentes métodos tales como; termoformado, moldeo por inyección y extrusión. El proceso de extrusión es un método rápido, ecológico (no utiliza disolventes) y económico para mezclar al polímero con otros componentes y obtener compuestos y/o nanocompuestos (Beltran y Marcilla, 2012).

## 2.6. Procesamiento por extrusión.

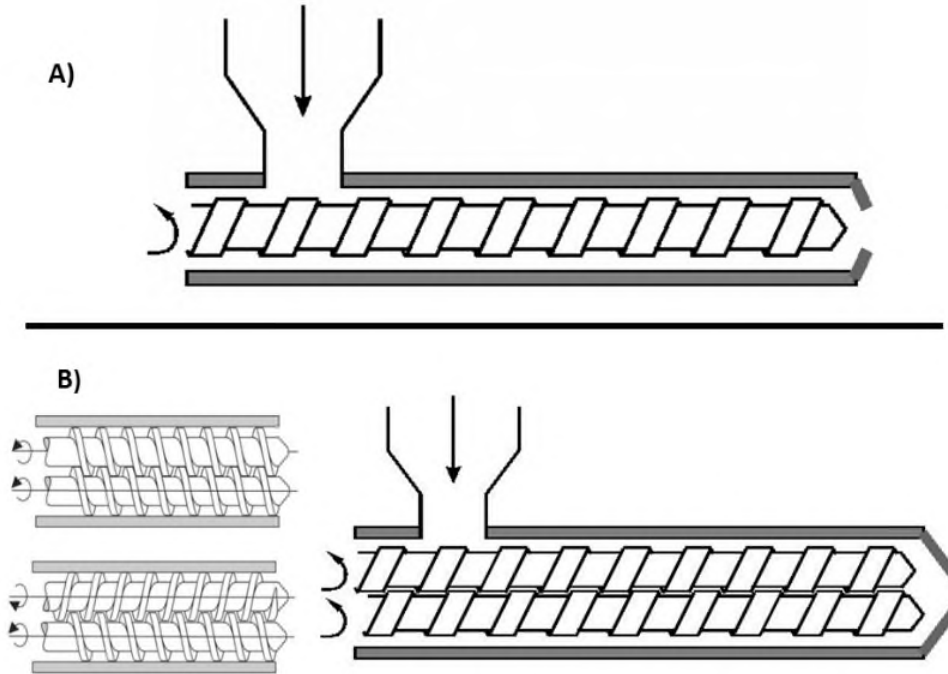
El proceso de extrusión se utiliza ampliamente en la industria y en la investigación de los polímeros para la producción en continuo de piezas de materiales termoplásticos. Para ello se requiere de una máquina compuesta de un cilindro y un husillo o tornillo que gira dentro del cilindro (Beltran y Marcilla, 2012), como se muestra en la **Figura 7**.



**Figura 7.** Principales parte del extrusor con monohusillo (Montaño, 2004).

El material granulado o en forma de polvo se carga en una tolva, desde la cual se alimenta al cilindro, donde el husillo se encarga de introducirlo, transportarlo hacia adelante y comprimirlo. El calentamiento hasta la fusión se realiza desde la cara exterior del cilindro mediante elementos calefactores y desde el interior por conversión del esfuerzo en calor. De esta forma el material termoplástico funde (se plastifica) y al salir del cilindro a través de una boquilla recibe la forma de ésta.

Existen extrusoras de diversos tipos, de un solo husillo (monohusillo) y doble husillo corrotatorio y contrarrotatorio, **Figura 8**.



**Figura 8.** Tipos de husillo: **A)** monohusillo y **B)** doble husillo, corrotatorio y contrarrotatorio (Beltran y Marcilla, 2012).

Para fabricar un producto extruido, además de una extrusora, se necesitan una serie de equipos auxiliares como sistemas de enfriamiento, calibrado, tensionado, recogida y una cortadora (peletizadora).

Además de los polímeros, muchos otros materiales se procesan mediante extrusión, como los metales, cerámicos o alimentos, obteniéndose productos muy variados como tuberías, pastas alimenticias, etc. Desde el punto de vista de los plásticos, la extrusión es claramente uno de los procesos más importantes de transformación (Artiaga *et al.*, 1997; Beltran y Marcilla, 2012).

### 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

El hidrógeno ( $H_2$ ) es considerado una de las fuentes de energía renovable más prometedoras. No obstante, existen varios retos para hacer uso de esta entre ellos, se encuentra el buscar como almacenar el hidrógeno. Actualmente, se exploran diferentes alternativas de almacenamiento de hidrógeno, una de ellas considera el uso de magnesio ya que tiene relativa gran capacidad de almacenamiento gravimétrico de hidrógeno (7.6% en peso). El problema del magnesio es su gran reactividad con el oxígeno y la humedad. Una vez formado el óxido se inhibe la absorción-desorción de hidrógeno.

Una posible solución al problema de la reactividad del magnesio es soportar al magnesio en un polímero, a través de la generación de un material compuesto. Un polímero con posibilidades de compatibilizar con el magnesio por su carácter polar es el copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA). Hasta la fecha no encontramos referencias que nos indiquen respecto a esta combinación. Por lo tanto, la propuesta del presente proyecto fue estudiar la compatibilidad de diferentes especies químicas del magnesio (magnesio, hidróxido de magnesio, nitruro de magnesio y óxido de magnesio) con el EVA a diferentes contenidos de acetato de vinilo (VA; por sus siglas en inglés). Una vez identificadas las interacciones entre EVA y las especies de magnesio se tendrá el conocimiento necesario para desarrollar películas con permeabilidad selectiva y probarlas como materiales almacenadores de hidrógeno.

## 4. HIPÓTESIS

El carácter polar de los copolímeros de EVA a diferentes porcentajes de acetato de vinilo (18, 28 y 40 %) favorecerán la compatibilidad con especies químicas del magnesio ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  y  $\text{MgO}$ ) para obtener materiales compuestos que podrán ser usados como almacenadores de hidrógeno.

## 5. OBJETIVOS

### 5.1. OBJETIVOS GENERALES

Obtener materiales compuestos a partir del copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) a diferentes porcentajes de acetato de vinilo (18, 28 y 40 %) con diferentes especies químicas del magnesio (Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> y MgO).

### 5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Establecer las condiciones de procesamiento en el extrusor del copolímero EVA con las especies químicas del magnesio (temperatura, velocidad de husillo, concentración del componente metálico y uso de glicerol).
2. Obtener materiales compuestos EVA/Mg<sub>esp</sub> por el proceso de extrusión con monohusillo; utilizando el copolímero EVA con 18, 28 y 40 % de acetato de vinilo y cada una de las diferentes especies químicas del magnesio (Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> y MgO).
3. Caracterizar estructural, morfológica y microestructuralmente los materiales compuestos obtenidos.

## 6. METODOLOGÍA

### 6.1. Componentes de las mezclas EVA/Mg<sub>b</sub> y EVA/Mg<sub>esp</sub>.

Se utilizaron copolímeros etileno-acetato de vinilo (EVA) a diferentes porcentajes de acetato de vinilo (18, 28 y 40 %) denominados comercialmente como Elvax 460, 260 y 40w respectivamente. En este trabajo se exploraron diferentes porcentajes de acetato de vinilo en el EVA. Todos los copolímeros de EVA con diferente contenido de acetato de vinilo fueron adquiridos de la empresa DuPont Co™. En la **Tabla 4** se muestran algunas de las propiedades de los copolímeros EVA utilizados.

**Tabla 4.** Propiedades de los copolímeros EVA.

Nombre comercial	% AV	Índice de fluidez g/10 min	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Temperatura de fusión (por DSC) °C	Temperatura máxima de procesamiento °C
Elvax® 460	18	2.5	0.941	88	230
Elvax® 260	28	6.0	0.955	75	230
Elvax® 40W	40	52.0	0.965	47	230

Nota: datos obtenidos de la hoja técnica DuPont.

Se utilizó magnesio metálico Mg y las especies: hidróxido de magnesio Mg(OH)<sub>2</sub>, nitruro de magnesio Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> y óxido de magnesio MgO porque son las especies que se forman cuando el magnesio entra en contacto con el oxígeno y la humedad del medio ambiente. El término Mg<sub>b</sub> = Mg+Mg(OH) fue utilizado en los primeros experimentos. El Mg e Mg(OH)<sub>2</sub> se adquirieron comercialmente con la compañía Sigma-Aldrich Química, S. de R.L. de C.V. El Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> fue sintetizado químicamente a partir del Mg, en un horno tubular (**Figura 9**) utilizando la rampa de temperatura indicada en la **Tabla 5**. El MgO también fue sintetizado a partir del Mg+Mg(OH)<sub>2</sub>.

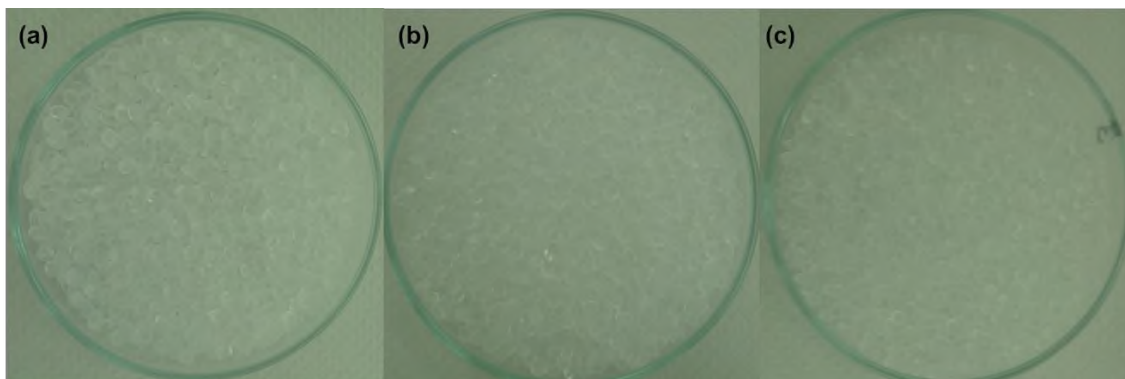


**Figura 9.** Horno tubular GSL-1700X.

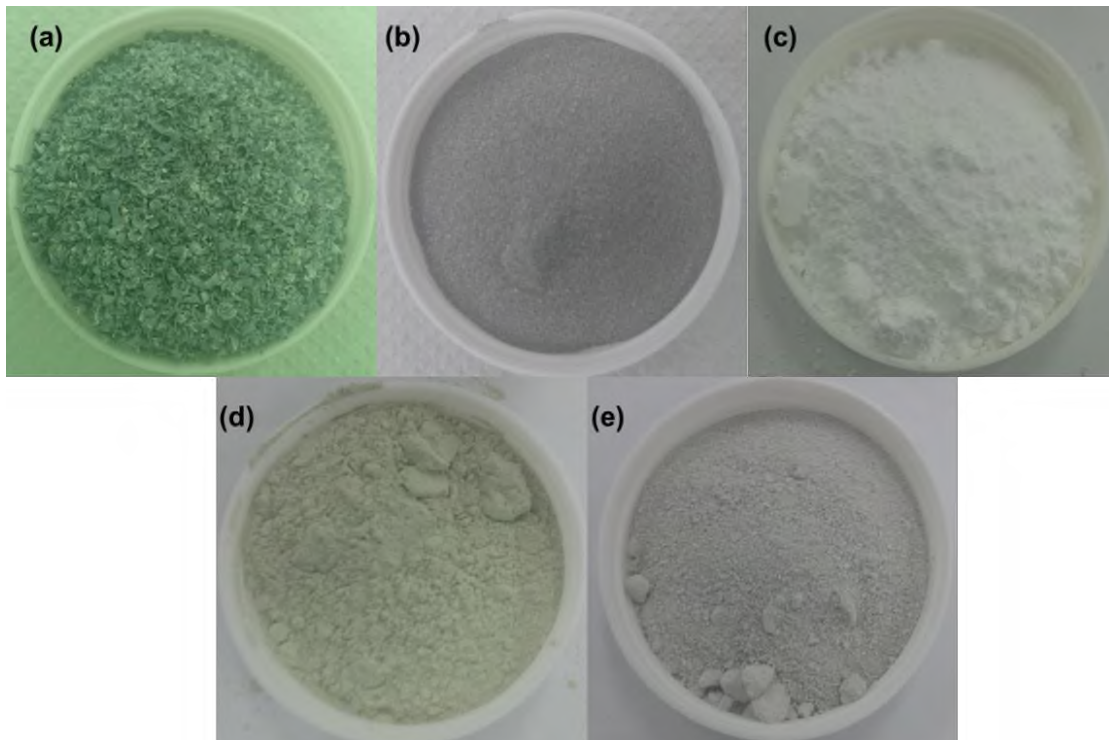
**Tabla 5.** Rampa de temperatura para la síntesis química de  $Mg_3N_2$  y  $MgO$ .

Temperatura (°C)	Tiempo (min)
25	10
150	10
500	10
700	120

En las **Figuras 10** y **11** se muestran los materiales utilizados.



**Figura 10.** Copolímeros de EVA provenientes de DuPont™: **(a)** Elvax® 460 (EVA 18%), **(b)** Elvax® 260 (EVA 28%) y **(c)** Elvax® 40W (EVA 40%).



**Figura 11.** (a) Magnesio + hidróxido de magnesio ( $\text{Mg} + \text{Mg}(\text{OH})_2$ ), (b) magnesio ( $\text{Mg}$ ), (c) hidróxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), (d) nitruro de magnesio ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) y (e) óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ).

## 6.2. Desarrollo experimental.

El proceso de experimentación se lleva a cabo bajo el siguiente diagrama de flujo (Figura 12).

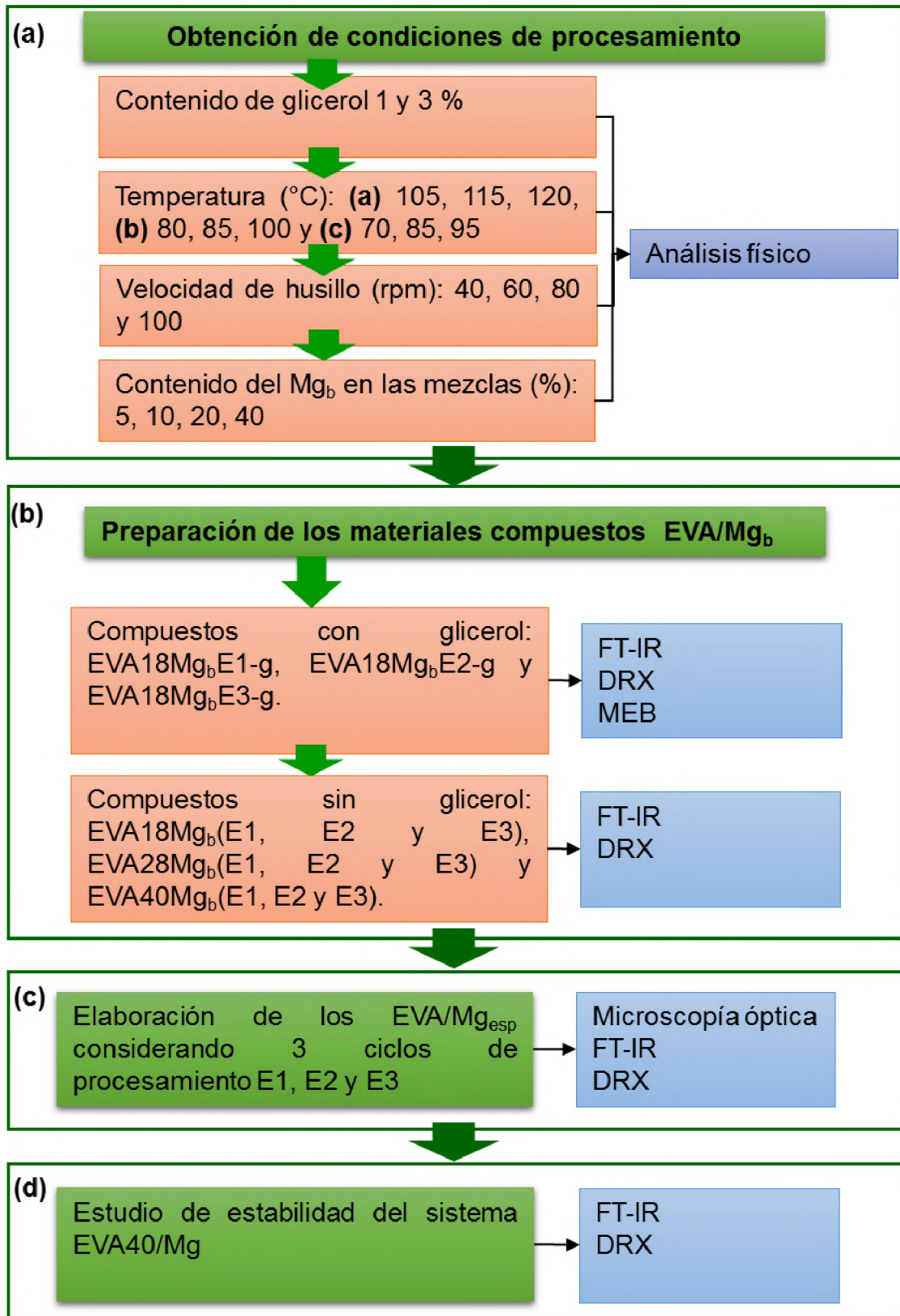


Figura 12. Diagrama de flujo de experimentación.

Los parámetros a determinar para procesar los materiales compuestos EVA/Mg<sub>esp</sub> fueron: temperaturas de procesamiento en el extrusor (T1, T2 y T3 °C), velocidad del husillo, contenido del componente metálico en la mezcla y uso de glicerol, los parámetros estudiados son mostrados en la **Figura 12** parte superior **(a)**. En el diagrama de flujo de la **Figura 12(b)** se indica el estudio de obtención del compuesto EVA/Mg<sub>b</sub> con y sin glicerol y procesado a 3 ciclos de extrusión (E1, E2 y E3).

Al obtener los parámetros adecuados se procesaron cada una de las mezclas compuestas EVA/Mg<sub>esp</sub> probando los copolímeros de EVA con diferente contenido de acetato de vinilo y diferentes especies de Mg, ver **Figura 12(c)**. El extrusor utilizado para la elaboración de los materiales compuestos EVA/Mg<sub>b</sub> y EVA/Mg<sub>esp</sub> es mostrado en la **Figura 13**.



**Figura 13.** Extrusor con monohusillo.

En la **Tabla 6** se describen las etiquetas de los materiales de partida y productos obtenidos.

Tabla 6. Etiquetas asignadas a las muestras.

Componentes de las mezclas			
Etiqueta	Descripción		
EVA18	Etileno con 18 % de acetato de vinilo		
EVA28	Etileno con 28 % de acetato de vinilo		
EVA40	Etileno con 40 % de acetato de vinilo		
Mg <sub>b</sub>	Magnesio + hidróxido de magnesio		
Mg	Magnesio		
Mg(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de magnesio		
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Nitruro de magnesio		
MgO	Óxido de magnesio		
Ciclo de extrusión (E1, E2 y E3) de los copolímeros del EVA			
1° ciclo	2° ciclo	3° ciclo	
EVA18E1	EVA18E2	EVA18E3	
EVA28E1	EVA28E2	EVA28E3	
EVA40E1	EVA40E2	EVA40E3	
Materiales compuestos EVA/Mg <sub>b</sub> con glicerol (-g)			
EVA18Mg <sub>b</sub> E1-g	EVA18Mg <sub>b</sub> E2-g	EVA18Mg <sub>b</sub> E3-g	
Materiales compuestos EVA/Mg <sub>b</sub> sin glicerol			
EVA18Mg <sub>b</sub> E1	EVA18Mg <sub>b</sub> E2	EVA18Mg <sub>b</sub> E3	
EVA28Mg <sub>b</sub> E1	EVA28Mg <sub>b</sub> E2	EVA28Mg <sub>b</sub> E3	
EVA40Mg <sub>b</sub> E1	EVA40Mg <sub>b</sub> E2	EVA40Mg <sub>b</sub> E3	
Materiales compuestos EVA/Mg <sub>esp</sub>			
EVA18MgE1	EVA18Mg(OH) <sub>2</sub> E1	EVA18Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> E1	EVA18MgOE1
EVA18MgE2	EVA18Mg(OH) <sub>2</sub> E2	EVA18Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> E2	EVA18MgOE2
EVA18MgE3	EVA18Mg(OH) <sub>2</sub> E3	EVA18Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> E3	EVA18MgOE3
EVA28MgE1	EVA28Mg(OH) <sub>2</sub> E1	EVA28Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> E1	EVA28MgOE1
EVA28MgE2	EVA28Mg(OH) <sub>2</sub> E2	EVA28Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> E2	EVA28MgOE2
EVA28MgE3	EVA28Mg(OH) <sub>2</sub> E3	EVA28Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> E3	EVA28MgOE3
EVA40MgE1	EVA40Mg(OH) <sub>2</sub> E1	EVA40Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> E1	EVA40MgOE1
EVA40MgE2	EVA40Mg(OH) <sub>2</sub> E2	EVA40Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> E2	EVA40MgOE2
EVA40MgE3	EVA40Mg(OH) <sub>2</sub> E3	EVA40Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> E3	EVA40MgOE3

Nota: Ejemplo de código de etiqueta; EVA40Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>E3 = EVA40 (etileno con 40 % de acetato de vinilo), Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (nitruro de magnesio) y E3 (tercera extrusión).

### **6.3. Caracterización de los materiales compuestos.**

Los productos obtenidos se caracterizaron por las técnicas descritas a continuación (estas técnicas de caracterización se describen mayormente en el anexo B).

#### **6.3.1. Microscopía óptica con contraste de fase.**

La microscopía de contraste de fase se usó para observar la morfología a nivel micro de los materiales compuestos EVA/Mg<sub>esp</sub>. Se utilizó el microscopio óptico con contraste de fase marca Leica modelo DM 300 con el objetivo 20x.

#### **6.3.2. Microscopía electrónica de barrido MEB.**

Los materiales Mg<sub>b</sub>, EVA18E1, EVA18E2, EVA18E3, los compuestos EVA18Mg<sub>b</sub>E1-g, EVA18Mg<sub>b</sub>E2-g y EVA18Mg<sub>b</sub>E3-g fueron analizados por MEB (SEM siglas en inglés) a 20 kV y magnificaciones hasta 2500x. Con el fin de evitar que las muestras se cargaran durante la medición se recubrieron con una capa de oro por 10 min.

#### **6.3.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.**

Todos los componentes de la mezcla y los productos fueron analizados por espectroscopía infrarroja usando un espectrómetro FT-IR modelo Spectrum 100 de la compañía Perkin Elmer. Las mediciones se realizaron haciendo 6 barridos en un rango de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup> región en la que se centra el estudio.

#### **6.3.4. Difracción de rayos X.**

Todos los componentes de la mezcla y los productos fueron analizados por difracción de rayos X utilizando un difractómetro de rayos X, modelo D8 Advance, serie HX L4-102 de Bruker AXS, bajo las siguientes condiciones de medición: 40 kV y 30 mA, 5° a 70° en 2  $\theta$ , tamaño de paso de 0.01°, tiempo de colecta de 4 s/paso.

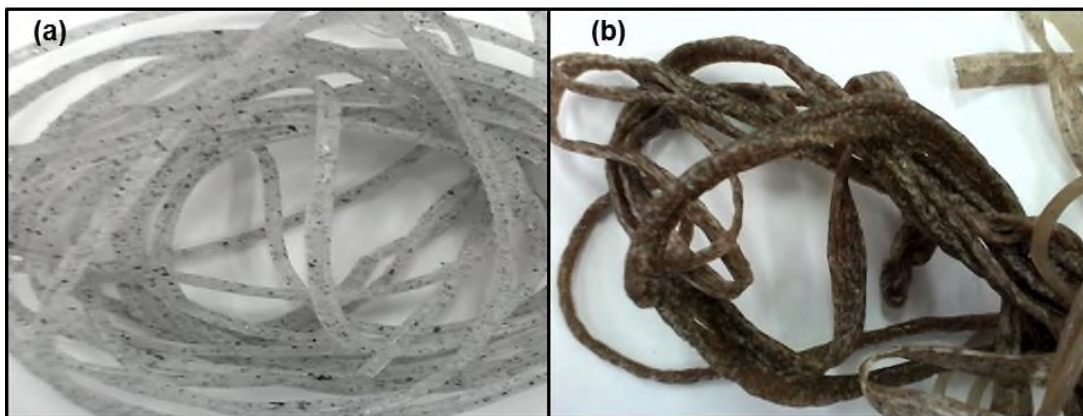
## 7. RESULTADOS

### 7.1. Condiciones de procesamiento en el extrusor.

Se realizaron pruebas para establecer las condiciones de procesamiento en el extrusor con monohusillo, para esto se utilizó el copolímero EVA con 18 % de acetato de vinilo (EVA18) y una muestra base de magnesio  $Mg_b$  (combinación de magnesio metálico con hidróxido de magnesio). Además se ajustaron los parámetros de procesamiento, tales como; inclusión de plastificante (glicerol) temperaturas, velocidades de mezclado, contenido de componentes.

#### 7.1.1. Efecto del glicerol en el material compuesto.

Para la obtención de los compuestos EVA18/ $Mg_b$  se utilizó glicerol como plastificante, se consideró su uso porque ya había sido utilizado en la formación de películas de almidón-partículas inorgánicas. El contenido de glicerol probado en este estudio fue de 1 y 3 %, teniendo como resultado las siguientes composiciones de EVA18/ $Mg_b$  94/5 y 92/5 % en peso más 1 y 3 % en peso de glicerol. Las condiciones de procesamiento utilizadas para este estudio fueron: temperaturas: 105, 115 y 120 °C y velocidad de husillo de 80 rpm. La **Figura 14** muestra los resultados obtenidos de los materiales compuestos EVA18/ $Mg_b$  utilizando los 2 contenidos de glicerol.



**Figura 14.** (a) Material compuesto EVA18/ $Mg_b$  con 1 % de glicerol y (b) material compuesto EVA18/ $Mg_b$  con 3 % de glicerol.

Se observan importantes diferencias físicas en los dos compuestos obtenidos. En la muestra con 1 % de glicerol (**Figura 14(a)**) el color de la mezcla es ligeramente grisáceo, debido a la pigmentación del EVA con el  $Mg_b$ . Con 3 % de glicerol, la muestra cambia a un color café (**Figura 14(b)**). Aparentemente, un mayor contenido de glicerol junto con las condiciones de procesamiento favorece la degradación del copolímero (temperatura máxima de procesamiento del EVA es 230 °C dato obtenido de las hojas técnicas de DuPont), dado que el copolímero es transparente y el  $Mg_b$  es grisáceo. Ambas muestras presentan la formación de burbujas. Sin embargo, el compuesto con 1 % de glicerol muestra un menor contenido de burbujas. No obstante, la dispersión del  $Mg_b$  sobre el EVA no es tan fina en ambas concentraciones de glicerol, esto es, hay homogeneidad en la dispersión de partículas del  $Mg_b$  sobre EVA pero no hay una alta disminución en el tamaño de estas partículas hasta el orden de micrómetros.

Para los siguientes estudios se trabajó con 94 % de EVA, 5 % de  $Mg_b$  y 1 % de glicerol.

### 7.1.2. Determinación de las temperaturas óptimas de procesamiento del material compuesto.

En la determinación de las condiciones de procesamiento se analizó el comportamiento del perfil de temperaturas en el extrusor. La **Figura 15** muestra a los compositos obtenidos bajo los perfiles indicados.



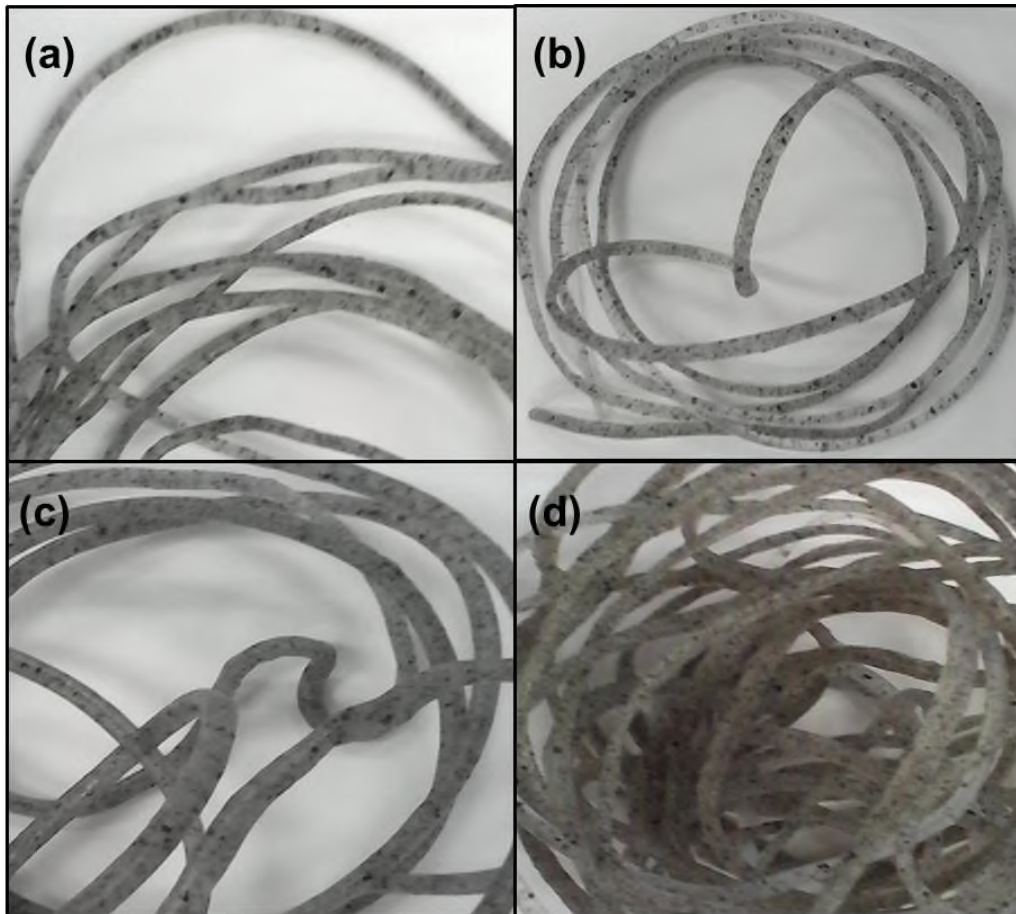
**Figura 15.** Materiales compuestos EVA/ $Mg_b$  con los siguientes perfiles de temperatura: **(a)** T1 = 105 °C, T2 = 115 °C y T3 = 120 °C, **(b)** T1 = 80 °C, T2 = 85 °C y T3 = 100 °C y **(c)** T1 = 70 °C, T2 = 85 °C y T3 = 95 °C.

De acuerdo a la **Figura 15**, se observa un cambio en coloración de blanco a grisáceo a medida que se cambia el perfil de temperaturas de la **Figura 15(a)** a la **Figura 15(c)**. Esto es, la muestra del  $Mg_b$  compatibiliza mayormente con EVA al utilizar el perfil de temperatura de  $T1 = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T2 = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T3 = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Con este perfil de temperaturas el material se distribuye más homogéneamente en el EVA lo que provocando una pigmentación más homogénea. No obstante, bajo este perfil **Figura 15(c)** aún se observan gránulos de tamaño macro de  $Mg_b$ . Además, usando el primero y segundo perfil de temperaturas (**Figura 15(a) y 15(b)**) se observa la formación de burbujas debido a las temperaturas por encima de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En el caso del tercer perfil de temperaturas ya no hay formación de burbujas.

Por lo tanto para los siguiente estudios se trabajó con el perfil de temperaturas de  $T1 = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T2 = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T3 = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ , las condiciones de la mezcla se mantuvieron como sigue: EVA18 = 94 %,  $Mg_b$  = 5 %, glicerol = 1 %.

### **7.1.3. Determinación de la velocidad óptima para el procesamiento del material compuesto.**

Se estudió la velocidad de giro del monohusillo. La **Figura 16** muestra los resultados obtenidos a las velocidades de 40, 60, 80 y 100 rpm. Se consideraron estas velocidades para abarcar lo más posible el rango de velocidades permitidas en el equipo. La velocidad de 100 rpm es la máxima permitida por el equipo. La velocidad de 40 rpm se consideró como la mínima, debido a que por debajo de esta velocidad ocasiona una mayor permanencia del material dentro del extrusor (mayor tiempo de residencia) y como consecuencia se genera una alta degradación del compuesto.



**Figura 16.** Materiales compuestos procesados en el extrusor monohusillo a velocidades de: **(a)** 40, **(b)** 60, **(c)** 80 y **(d)** 100 rpm.

De acuerdo a la observación de los productos después del procesado, la combinación del EVA con  $Mg_b$  a 80 rpm presentó una mayor homogeneidad de la fase dispersa y fue más fácil la obtención del filamento. Contrariamente, a 100 rpm, el producto obtenido no mostró buena dispersión del  $Mg_b$  en el copolímero, además de formar burbujas, esto posiblemente ocurrió por la mayor velocidad de flujo del copolímero, lo cual no permite a los componentes de ser mezclados. Aun cuando las dos velocidades menores a 80 rpm (40 y 60 rpm) permitieron la fácil obtención del filamento (producto), se observaron aglomerados de mayor tamaño que aquellos en el producto a 80 rpm (Ramírez-Vargas *et al.*, 2009). Con estos resultados, se eligió como velocidad de giro del husillo 80 rpm.

Conforme a los estudios anteriores, las condiciones de la mezcla se conservaron como sigue: EVA18 = 94 %,  $Mg_b$  = 5 %, glicerol = 1 % con temperaturas de  $T_1 = 70$  °C,  $T_2 = 85$  °C y  $T_3 = 95$  °C y velocidad de giro del husillo 80 rpm. Para el siguiente estudio.

#### 7.1.4. Contenido del material metálico en la formación del compuesto.

Se evaluó el contenido del material metálico  $Mg_b$  en la mezcla, en la **Figura 17** se muestran los resultados obtenidos con 5, 10, 20 y 40 % del material metálico en cada una de las mezclas. En las fotografías se observan claramente diferencias físicas.



**Figura 17.** Materiales compuestos EVA18/ $Mg_b$  a diferente contenido del material metálico  $Mg_b$ ; (a) 5, (b) 10, (c) 20 y (d) 40 %.

Con el 5 y 10 % de  $Mg_b$  se observaron buenos resultados, con el 20 y el 40 % de  $Mg_b$  los resultados no fueron tan buenos en términos de formación homogénea del filamento, se observaron rugosidades, estrías y deformación del copolímero. Esto es debido posiblemente a la formación de aglomerados por el alto contenido del metal durante la extrusión, lo cual imposibilita el mezclado con el EVA para la

formación del compuesto. Analizando los resultados, la mezcla con 10 % del  $Mg_b$  presenta una mayor homogeneidad de la fase dispersa. Con estos resultados se seleccionó el 10 % del material metálico  $Mg_b$  en la mezcla EVA/ $Mg_b$ .

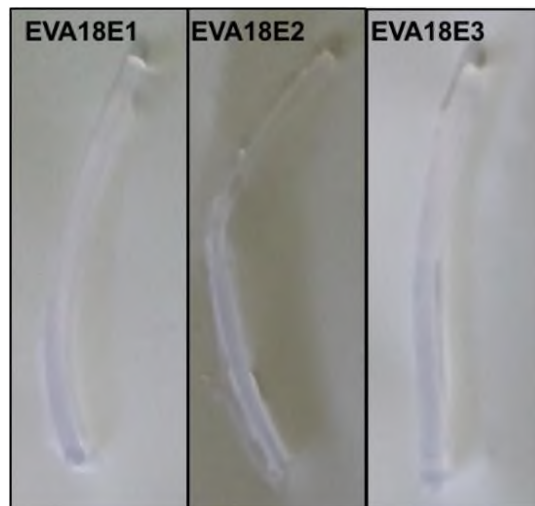
De acuerdo a los estudios anteriores, las condiciones de la mezcla para el siguiente estudio se conservaron como sigue: EVA18 = 89 %,  $Mg_b$  = 10 %, glicerol = 1 %, con perfil de temperaturas de  $T_1 = 70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 85\text{ }^\circ\text{C}$  y  $T_3 = 95\text{ }^\circ\text{C}$  y velocidad de giro del husillo de 80 rpm.

## 7.2. Comportamiento físico y estructural de los compuestos EVA18/ $Mg_b$ .

### 7.2.1. Ciclos de procesamiento del EVA18.

Con la intención de incrementar la dispersión del  $Mg_b$  en el copolímero EVA se estudiaron tres ciclos de procesamiento, E1, E2 y E3 (el número indica los ciclos).

En la **Figura 18** se muestran las imágenes de los copolímeros EVA18 procesado a los diferentes ciclos de procesamiento en el extrusor.

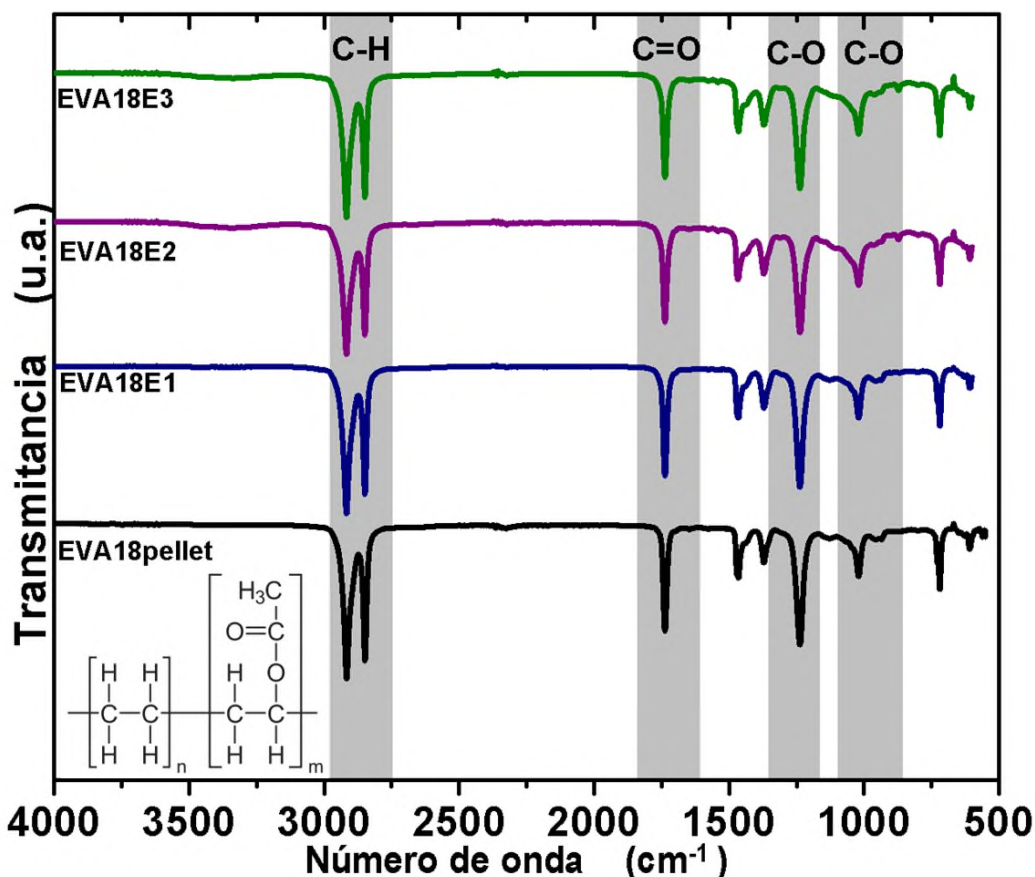


**Figura 18.** Copolímero EVA18 a los tres ciclos de procesamiento en el extrusor.

De acuerdo a la observación de los productos después de ser obtenidos, estos no muestran cambios visuales ni físicos; no hay muestra de degradación (amarillamiento) y el producto se mantiene transparente. Se ha reportado que el

reprocesamiento afecta las propiedades fisicoquímicas de los copolímeros, sin embargo esto depende de los ciclos de reprocesamiento, por ejemplo; Ramírez-Vargas *et al.*, (2004) reportaron que por encima de 3 ciclos de reprocesamiento el copolímero comienza a ser afectado en sus propiedades mecánicas, esto es debido al rompimiento de las cadenas poliméricas al paso de los ciclos, generando consecuentemente cadenas más cortas y con menor resistencia mecánica. Otros reportes también indican que un alto número de ciclos de procesamiento afectan las propiedades finales de los copolímeros (Modesti *et al.*, 2005; Yang y Ozisik, 2006; Ramírez-Vargas *et al.*, 2009). En este estudio se observó que 3 ciclos de procesamiento no afectan las propiedades del copolímero.

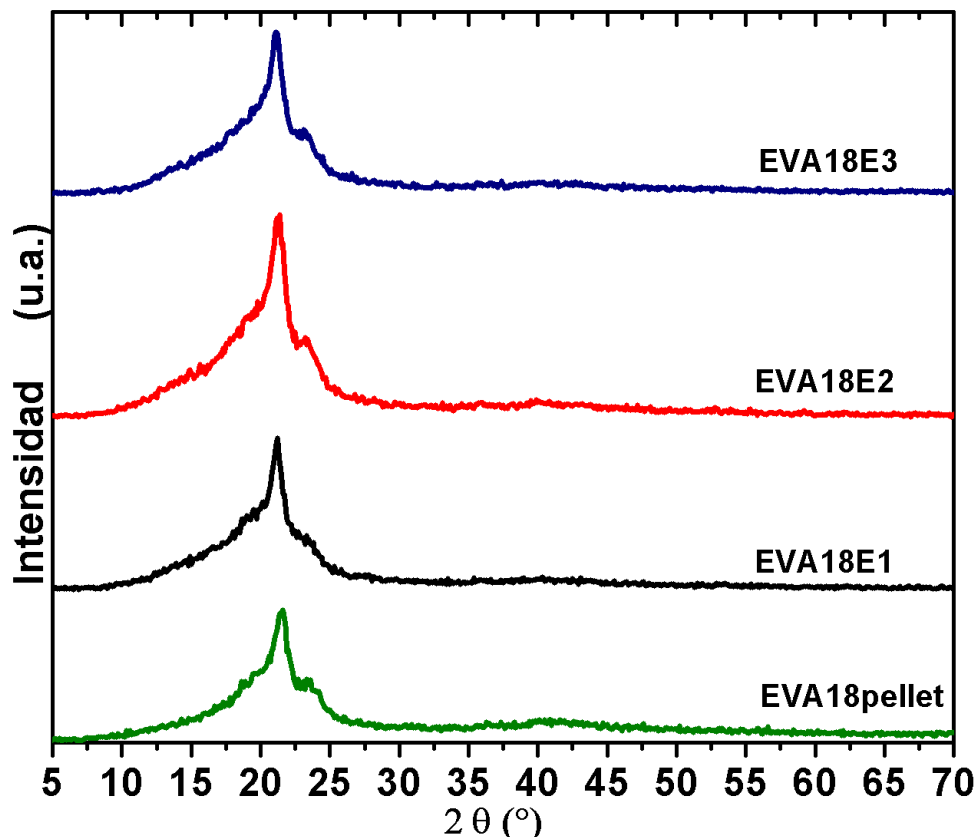
En la **Figura 19** se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) del EVA18 bajo los ciclos de procesamiento.



**Figura 19.** Espectros de FT-IR del EVA18 en pellets y después de los tres ciclos de procesamiento en el extrusor.

Como se puede ver en la **Figura 19**, el EVA18 muestra vibraciones de enlace de CH<sub>2</sub> a 2917 y a 2849 cm<sup>-1</sup>, C=O a 1738 cm<sup>-1</sup>, C-O a 1238 cm<sup>-1</sup> y a 1020 cm<sup>-1</sup> (Martínez *et al.*, 1999; Allen *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2011). En los espectros del copolímero EVA a los diferentes ciclos de procesamiento es evidente que no hay formación de nuevas bandas de absorción, lo cual indica que no hay degradación del EVA por efecto del reprocesamiento.

La **Figura 20** muestra los resultados de los patrones de difracción de rayos X de EVA18 después de los tres ciclos de extrusión (E1, E2 y E3).



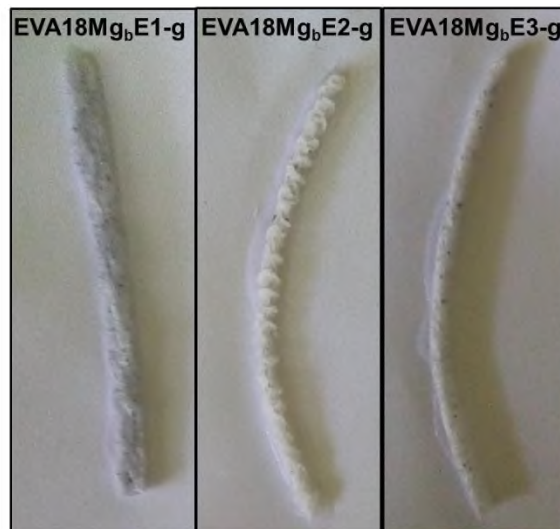
**Figura 20.** Patrones de difracción de rayos X de EVA18pellet y EVA18 después de los tres ciclos de extrusión (E1, E2 y E3).

Los resultados por DRX de la **Figura 20** dan evidencia de que los ciclos de procesamiento no afectan la cristalinidad del EVA18.

De acuerdo los resultados anteriores, fue posible trabajar con EVA18 hasta 3 ciclos de procesamiento para la formación de los compuestos EVA/Mg<sub>b</sub>.

### 7.2.2. Caracterización de los compuestos EVA18/Mg<sub>b</sub> con glicerol.

En la **Figura 21** se muestra las fotografías de los materiales compuestos EVA18/Mg<sub>b</sub> con glicerol a los tres ciclos de procesamiento de extrusión.

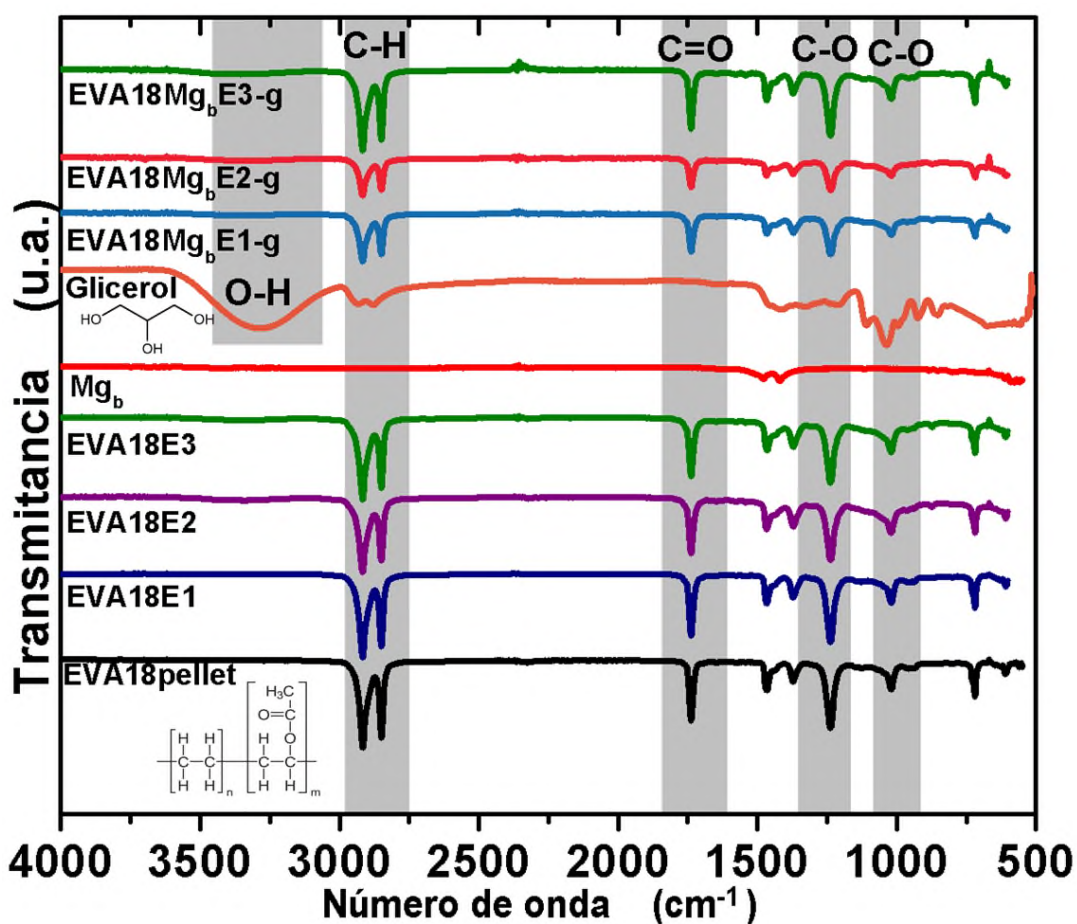


**Figura 21.** Materiales compuestos de EVA18/Mg<sub>b</sub> con glicerol a los tres ciclos de procesamiento en el extrusor indicados con el número en cada figura.

De acuerdo a las fotografías de las muestras, en el primer ciclo (**EVA18Mg<sub>b</sub>E1-g**) se observa una coloración grisácea indicando una dispersión parcialmente homogénea de la fase dispersa en el copolímero EVA, también hay presencia de algunos puntos de color gris oscuro que corresponden a aglomerados del Mg<sub>b</sub> que no alcanzaron a dispersarse finamente en el copolímero. Para el segundo ciclo (**EVA18Mg<sub>b</sub>E2-g**) se observa una coloración preferentemente blanca y formación física de arrugamiento en la muestra, hay un menor número de aglomerados del Mg<sub>b</sub> no dispersados. Por último, el tercer ciclo (**EVA18Mg<sub>b</sub>E3-g**) presenta una coloración blanco-grisáceo, no hay formas de arrugamiento, aunque todavía se mantienen algunos aglomerados del Mg<sub>b</sub> observables a simple vista. Además de estos resultados, físicamente el compuesto se volvió más elongable con los ciclos de procesamiento.

En conclusión, las fotografías de la **Figura 21** muestran que los ciclos de procesamiento afectan la dispersión del  $Mg_b$ , de tal forma que entre mayor sea el ciclo mayor la dispersión del  $Mg_b$  (una mayor dispersión del  $Mg_b$  al segundo y tercer ciclo de procesamiento).

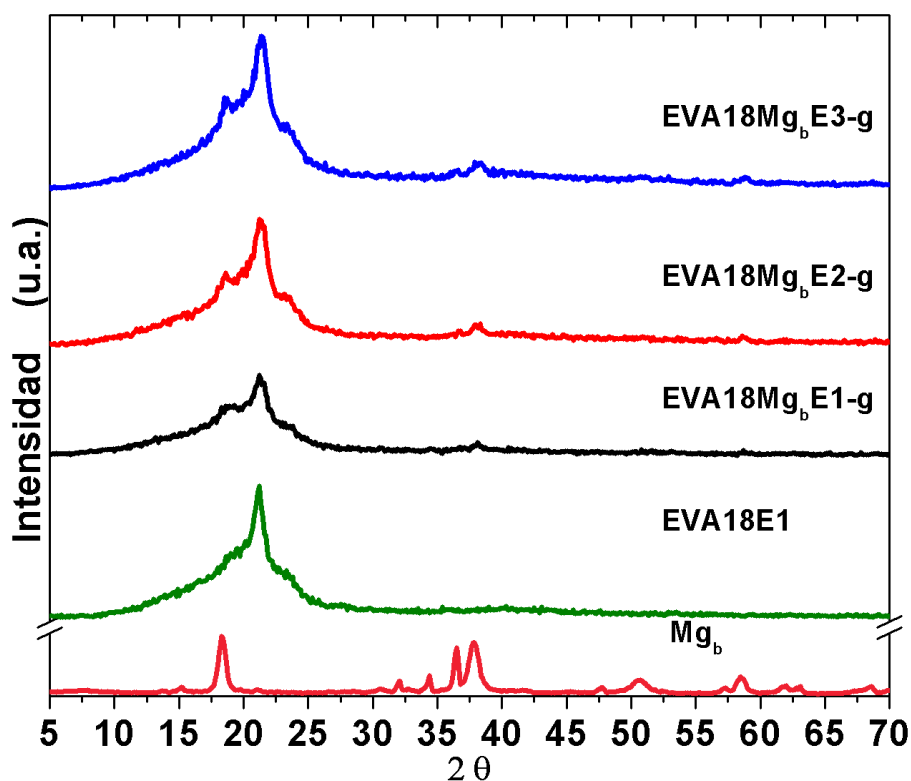
En la **Figura 22** se muestran los resultados obtenidos por FT-IR de los productos generados. Las señales del metileno del glicerol se traslapan con las vibraciones de los metilenos del EVA, también las señales del  $Mg_b$  alrededor de  $1479\text{ cm}^{-1}$  y  $1418\text{ cm}^{-1}$  se traslapan con aquellas del EVA18 de  $1465\text{ cm}^{-1}$  y  $1371\text{ cm}^{-1}$  vibración de flexión simétrica y asimétrica del grupo metilo (Martínez *et al.*, 1999) en los materiales compuestos EVA18 $Mg_b$  con glicerol. El copolímero EVA18pellet presenta las siguientes bandas características:



**Figura 22.** Espectros de FT-IR del  $Mg_b$ , EVA18 y EVA18/ $Mg_b$  con glicerol después de los tres ciclos de procesamiento en el extrusor.

En los espectros de los compuestos EVA18/Mg<sub>b</sub> con glicerol a los diferentes ciclos de procesamiento es evidente que no hay formación de nuevas bandas de absorción, lo cual indica que no hay degradación del EVA por presencia del Mg<sub>b</sub> ni tampoco interacciones de enlace del EVA con el Mg<sub>b</sub>.

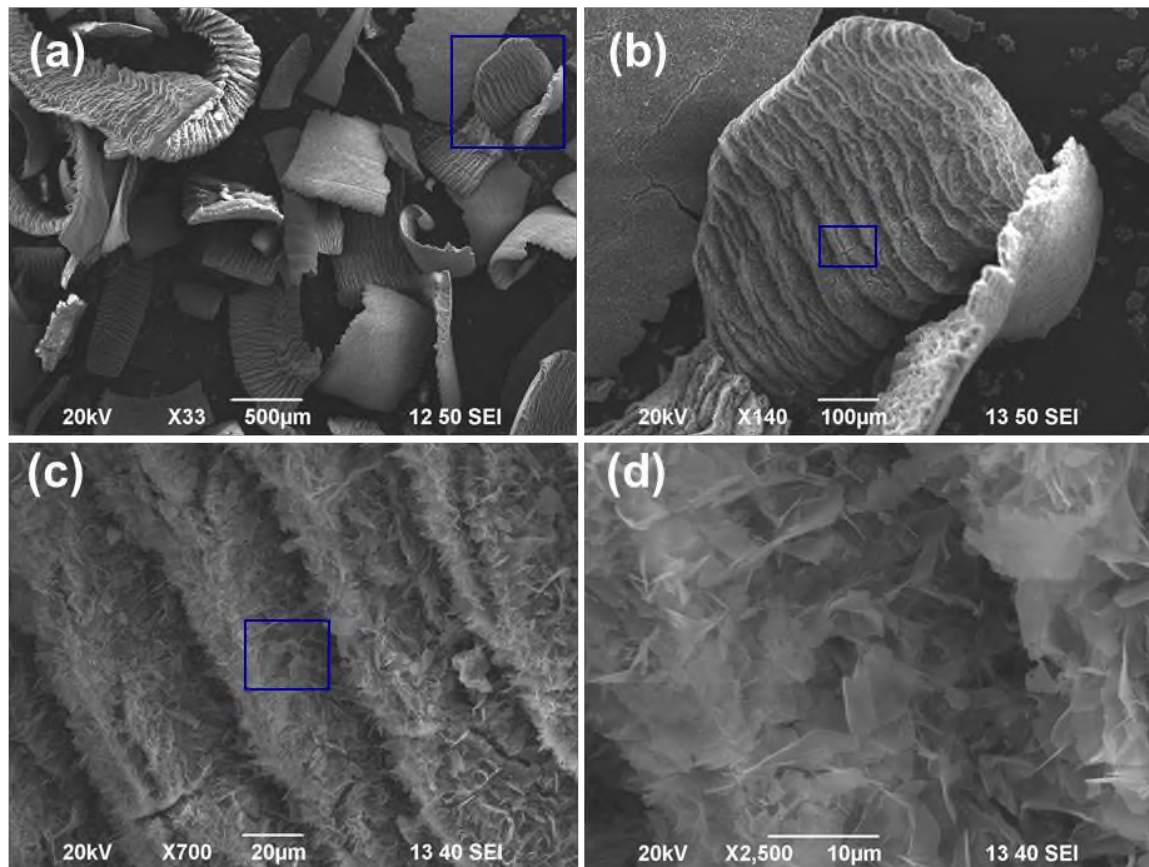
En la **Figura 23** se muestran los patrones de difracción de los materiales Mg<sub>b</sub>, EVA18E1 y los compuestos EVA18/Mg<sub>b</sub> con glicerol a los tres ciclos de extrusión (EVA18Mg<sub>b</sub>E1-g, EVA18Mg<sub>b</sub>E2-g y EVA18Mg<sub>b</sub>E3-g).



**Figura 23.** Patrones de difracción de rayos X del Mg<sub>b</sub>, EVA18E1, EVA18Mg<sub>b</sub>E1-g, EVA18Mg<sub>b</sub>E2-g y EVA18Mg<sub>b</sub>E3-g.

Los difractogramas de la **Figura 23** indican la presencia del Mg<sub>b</sub> en el compuesto EVA18/Mg<sub>b</sub> con glicerol en los valores de 18, 36, 38 y 59 en 2θ, esto al compararlo con el difractograma del Mg<sub>b</sub>. Aparentemente, en el primer ciclo de extrusión la cristalinidad del EVA se ve afectada (menor % de cristalinidad). Entre el segundo y tercer ciclo de procesamiento no hay diferencias significativas en el comportamiento cristalino.

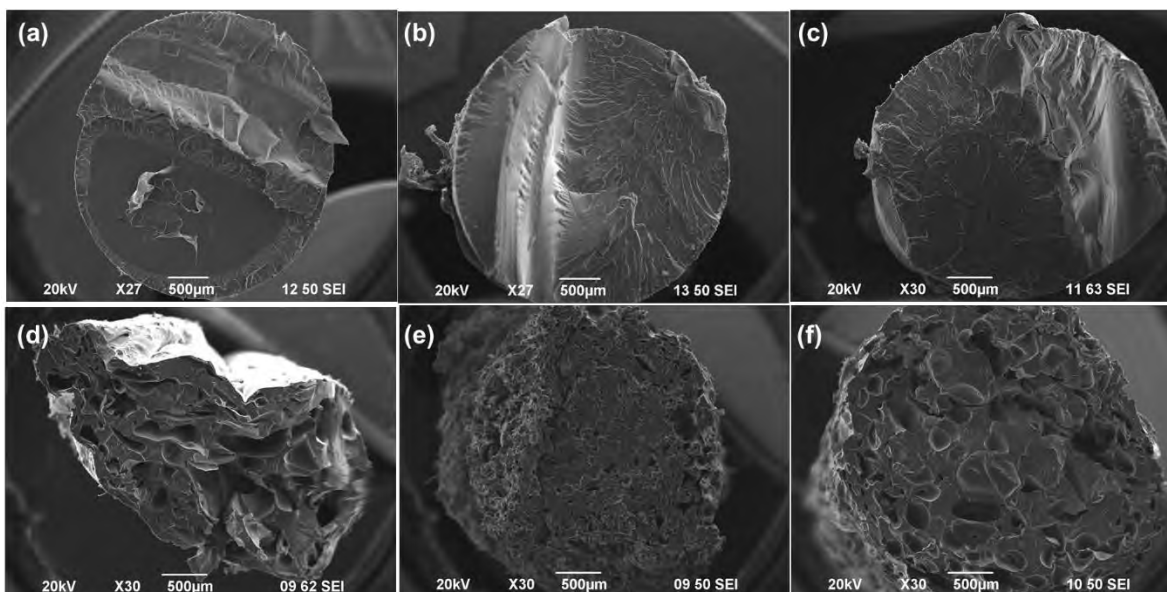
En la **Figura 24** se muestran las imágenes de MEB del  $Mg_b$  a diferentes magnificaciones.



**Figura 24.** Imágenes de MEB del (a-d)  $Mg_b$ .

De acuerdo a la **Figura 24(a)**, macroscópicamente el  $Mg_b$  está constituido en forma de tiras de espesores pequeños, pero microscópicamente el  $Mg_b$  presenta forma de hojuelas apiladas heterogéneamente (**Figura 24(d-c)**). Esta morfología del  $Mg_b$  podría permitir que las hojuelas se separen individualmente y se dispersen en el copolímero, dependiendo de la compatibilidad con el EVA.

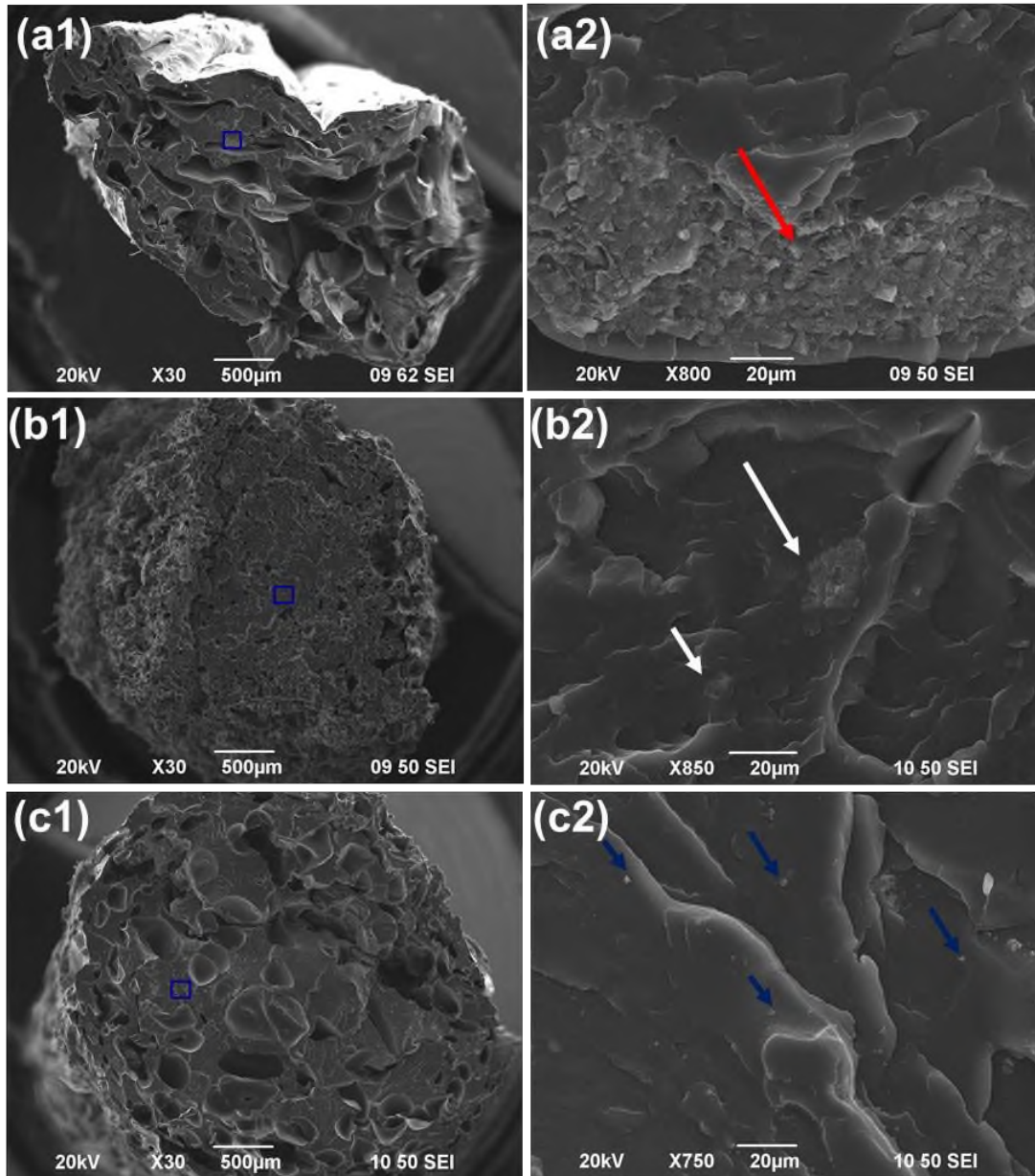
En la **Figura 25** se muestran imágenes de MEB del EVA18 y EVA18/ $Mg_b$  con glicerol. Se observan cambios en la microestructura del material compuesto en comparación con el EVA18.



**Figura 25.** Imágenes de MEB de EVA18 y EVA18/Mg<sub>b</sub> con glicerol a los tres ciclos de procesamiento en el extrusor **(a)** EVA18E1, **(b)** EVA18E2, **(c)** EVA18E3, **(d)** EVA18Mg<sub>b</sub>E1-g, **(e)** EVA18Mg<sub>b</sub>E2-g y **(f)** EVA18Mg<sub>b</sub>E3-g.

En las imágenes se observa la formación de poros o huecos en la matriz del EVA18 durante el procesamiento, mayormente durante el primer ciclo de extrusión. El resultado se modifica con los siguientes ciclos de procesamiento, los poros son más pequeños. Se considera que el comportamiento de disminución en el tamaño de los poros puede adjudicarse a una mayor dispersión del Mg<sub>b</sub> en el copolímero EVA18 durante los ciclos 2 y 3. Este comportamiento se comprueba con la magnificación de los compuestos EVA18/Mg<sub>b</sub> en la micrografía de la **Figura 26**.

En la **Figura 26** se muestran los materiales compuestos EVA18/Mg<sub>b</sub> con glicerol en sus tres ciclos de procesamiento a diferentes magnificaciones.

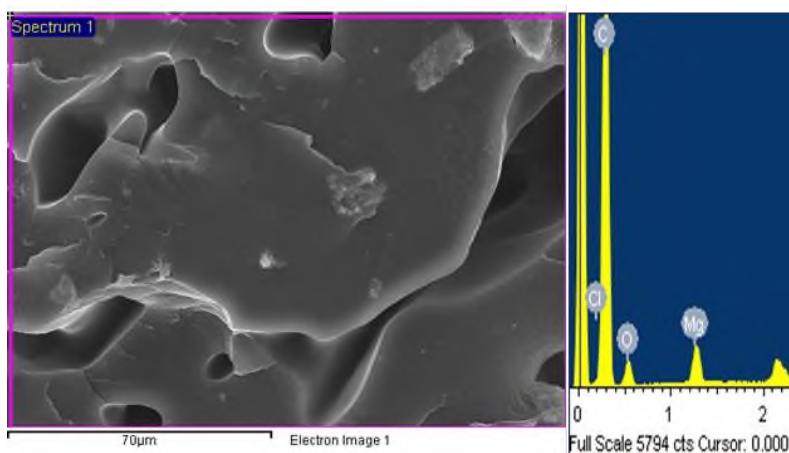


**Figura 26.** Imágenes de MEB de los materiales compuestos EVA18/Mg<sub>b</sub> con glicerol; **(a1 y a2)** EVA18Mg<sub>b</sub>E1-g, **(b1 y b2)** EVA18Mg<sub>b</sub>E2-g y **(c1 y c2)** EVA18Mg<sub>b</sub>E3-g.

De acuerdo a la **Figura 26** en todos los casos hay una dispersión fina del Mg<sub>b</sub> en el EVA18, indicado con las flechas. En la **Figura 26(a2)** se señala un aglomerado del Mg<sub>b</sub> de aproximadamente 200 μm de largo y 50 μm de ancho, indicado con la flecha roja. En la **Figura 26(b2)** aparentemente no hay presencia de aglomerados tan grandes, con las flechas blancas se señalan dos aglomerados de aproximadamente 5 y 20 μm. Se considera entonces que la dispersión del Mg<sub>b</sub> fue

mejor en este ciclo. En la **Figura 26(c2)** correspondiente al tercer ciclo de extrusión se observan partículas o agregados del  $Mg_b$  mucho menores de  $20\ \mu m$ . Con lo anterior, se considera que la segunda y la tercera extrusión son mejores que solo un ciclo de extrusión para dispersar al  $Mg_b$ .

A una de las muestras de los compuestos se les realizó también análisis químico con el detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer), el cual permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. En la **Figura 27** y **Tabla 7** se muestran los resultados del compuesto EVA18 $Mg_b$ E2-g.



**Figura 27.** Lado izquierdo, micrografía donde se realizó el análisis químico EDX y en el lado derecho se muestra la gráfica de análisis de elementos presentes en la muestra EVA18 $Mg_b$ E2-g.

**Tabla 7.** Resultados de análisis químico de los elementos de la muestra EVA18 $Mg_b$ E2-g.

EVA18 $Mg_b$ E2-g		
Elementos	Peso %	Atómico %
C K	82.71	87.06
O K	14.69	11.61
Mg K	2.45	1.27

De acuerdo a la **Figura 27** y **Tabla 7** hay presencia de los elementos magnesio, oxígeno y carbono correspondientes a los componentes del  $Mg_b$  y del copolímero EVA. El cloro indicado en la **Figura 27** no se considera por no representar alguna señal.

Considerando que hay formación de poros en los productos compuestos obtenidos, se considera la hipótesis de que el glicerol y la humedad ocasionan efectos no convenientes a la compatibilidad entre el copolímero EVA y el material metálico  $Mg_b$ . Por lo tanto, se realizaron nuevamente los procesos de mezclado pero sin glicerol y secado del EVA para eliminar la humedad. También, se estudió la mezcla con otros copolímeros de EVA; EVA28 y EVA40.

### **7.3. Evaluación de los compuestos EVA/ $Mg_b$ con eliminación del glicerol.**

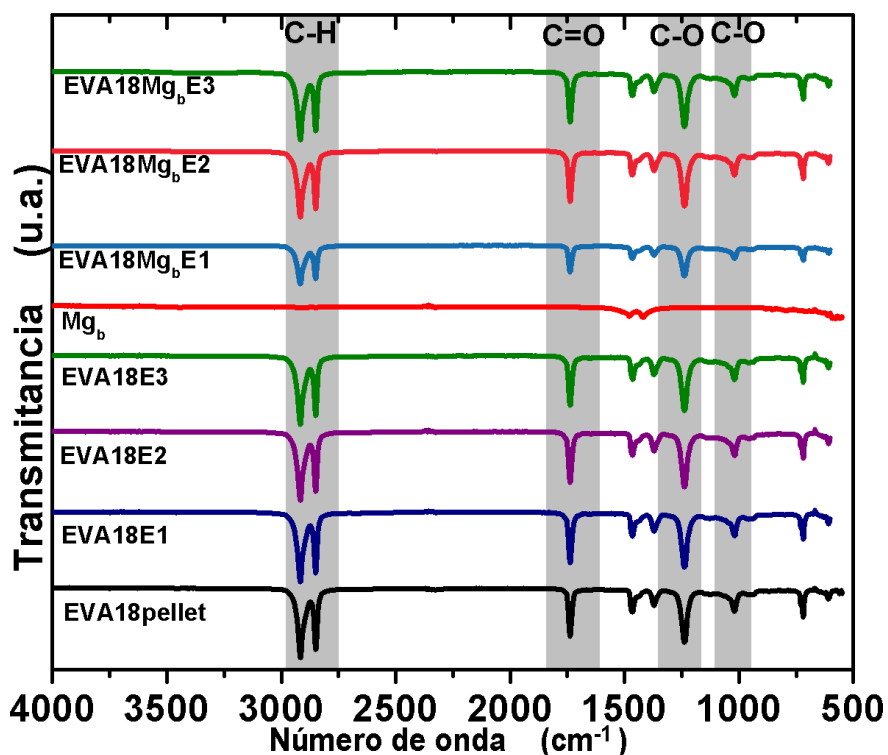
Además de eliminar el glicerol, previo al procesamiento por extrusión el EVA fue secado en un horno a 60 °C durante 15 min, después fue mezclado físicamente con el  $Mg_b$ . Después del primer procesamiento, nuevamente se realizó el tratamiento de secado durante 15 min pero ahora al material compuesto EVA/ $Mg_b$  (finamente cortado). El proceso de secado se repitió también para el 3<sup>er</sup> ciclo de extrusión. El procesamiento fue realizado incluyendo EVA18, EVA28 y EVA40. En la **Figura 28** se muestran fotografías de los compuestos EVA18/ $Mg_b$ , EVA28/ $Mg_b$  y EVA40/ $Mg_b$  obtenidos a los 3 ciclos de procesamiento.



**Figura 28.** Fotografías de los materiales compuestos EVA/Mg<sub>b</sub> sin glicerol.

De acuerdo a la **Figura 28**, se observa que los materiales compuestos EVA/Mg<sub>b</sub> son más uniformes, tonalidad homogénea, conforme se incrementa el número de ciclos de procesamiento. En todos los casos, se observó la eliminación de burbujas y mayor pigmentación en el segundo y tercer ciclo.

A las muestras obtenidas se le realizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. Los resultados se muestran en la **Figuras 29, 30 y 31**. Se muestran los espectros de los materiales y de los materiales compuestos a los 3 ciclos de procesamiento: **Figura 29** corresponde a los compuestos con EVA18, **Figura 30** son los productos con EVA28 y **Figura 31** son aquellos con EVA40.



**Figura 29.** Espectros FT-IR de las muestras EVA18 (E1, E2 y E3) con y sin Mg<sub>b</sub>.

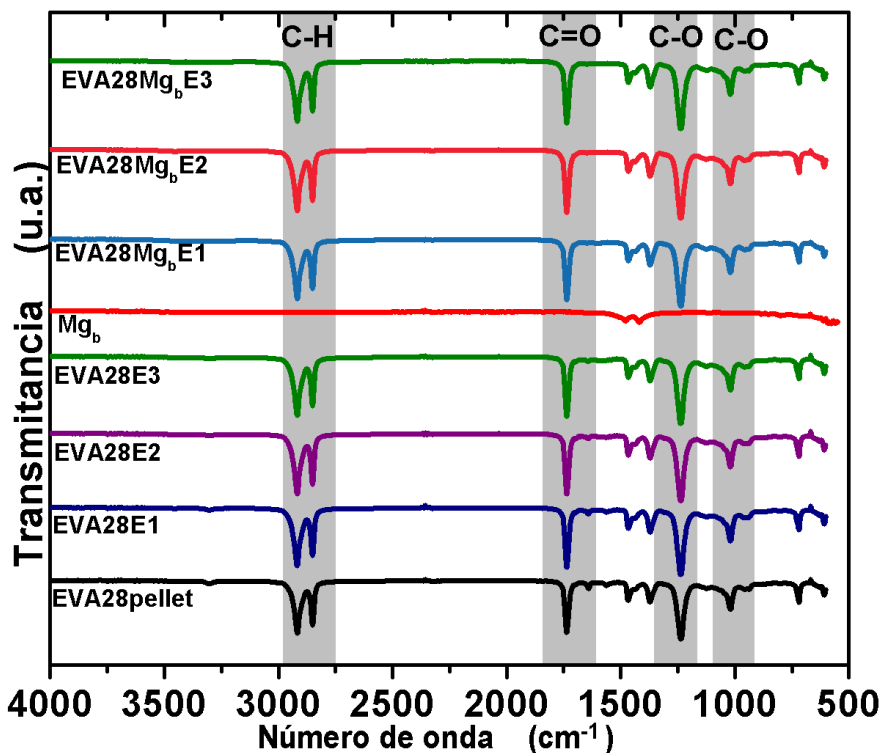


Figura 30. Espectros FT-IR de las muestras EVA28 (E1, E2 y E3) con y sin Mg<sub>b</sub>.

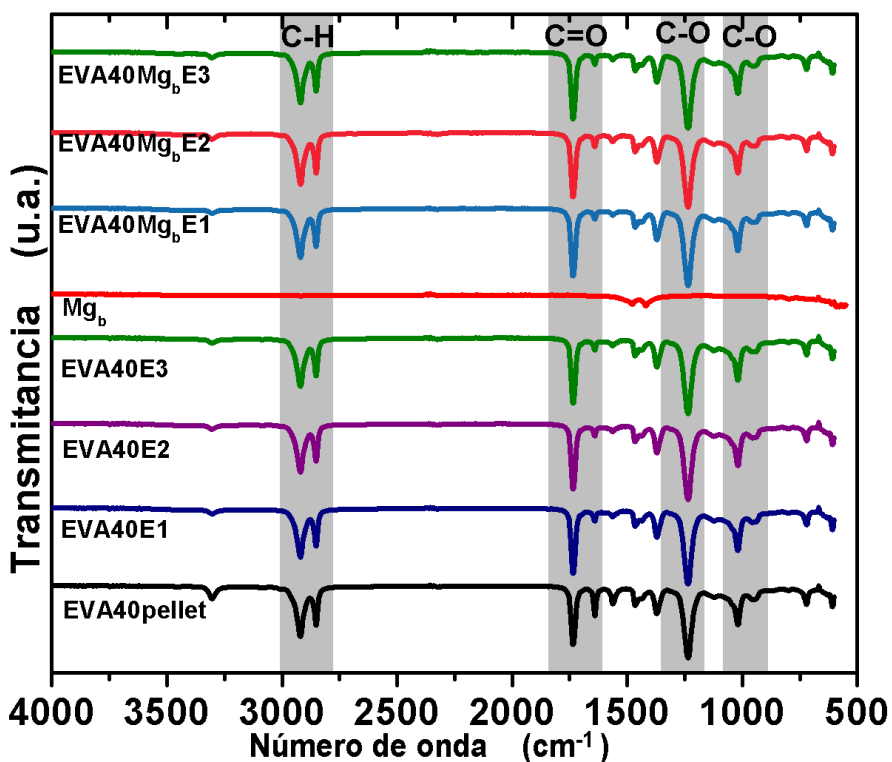
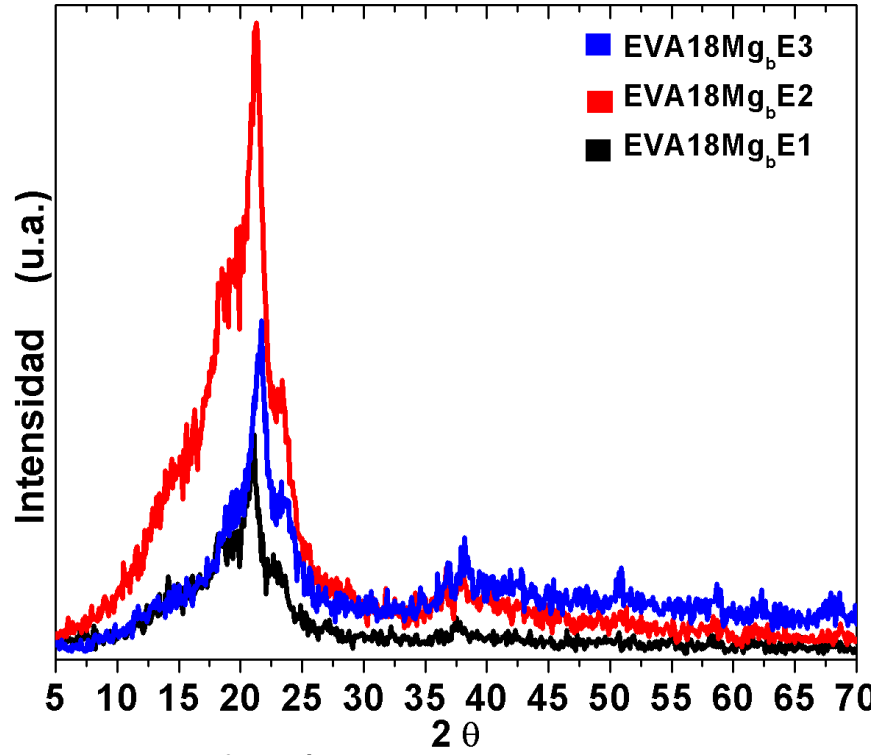


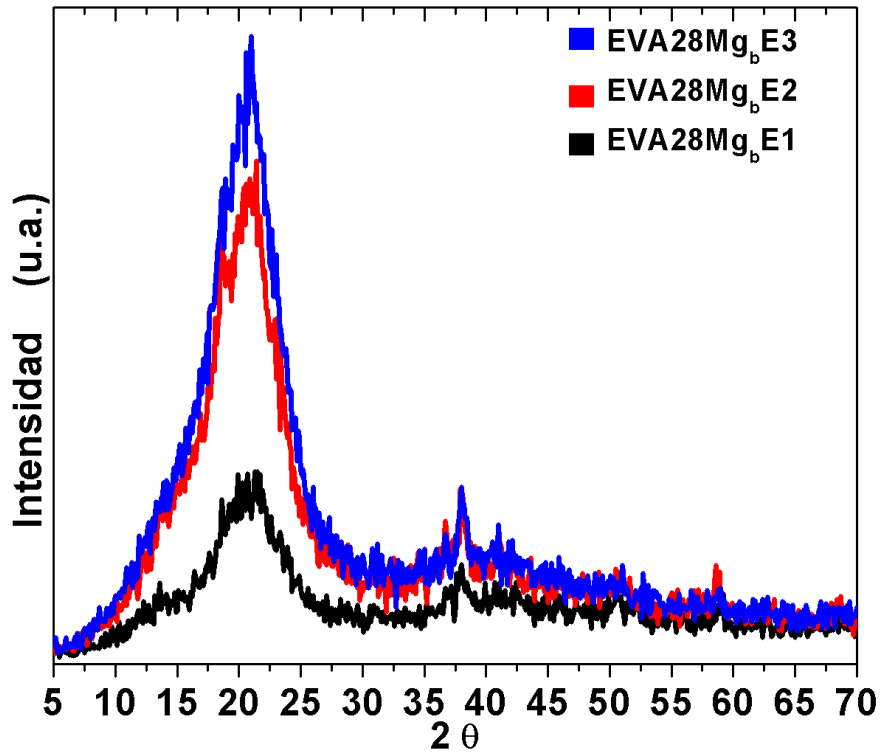
Figura 31. Espectros FT-IR de las muestras EVA40 (E1, E2 y E3) con y sin Mg<sub>b</sub>.

En todos los espectros de FT-IR se visualizan las bandas de absorción de los enlaces C-H, C=O y C-O correspondientes al copolímero EVA. A medida que se incrementa el contenido de acetato de vinilo en el EVA (EVA40), la banda de C=O a  $1738\text{ cm}^{-1}$  se incrementa su intensidad. En todos los espectros no se observan cambios considerables como formación de nuevas señales o desplazamientos de los ya existentes. Esto indica que no hay interacciones químicas entre el  $\text{Mg}_b$  y el EVA a cualquier contenido de acetato de vinilo. También indica que no hay degradación por los ciclos de extrusión o por los efectos de mezclado con el componente metálico. No obstante, en las **Figuras 30 y 31** aparecen 2 señales pequeños entre  $1500$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  y uno alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  para el EVA28 y el EVA40 en pellets, posiblemente corresponden a los aditivos en los copolímeros comerciales. Estas señales disminuyen con los ciclos de procesamiento. Es sabido que los copolímeros de EVA contienen aditivos para estabilizarlo térmicamente y a la oxidación. Tomado de las hojas de seguridad de DuPont Co<sup>TM</sup> el copolímero EVA (18, 28 y 40 % en peso acetato de vinilo) contiene al antioxidante butil hidroxitolueno (BHT). Además el EVA40 contiene un aditivo derivado de amida como estabilizador térmico. En los compuestos EVA28/ $\text{Mg}_b$  estas señales tienden a desaparecer, independientemente de los ciclos de procesamiento.

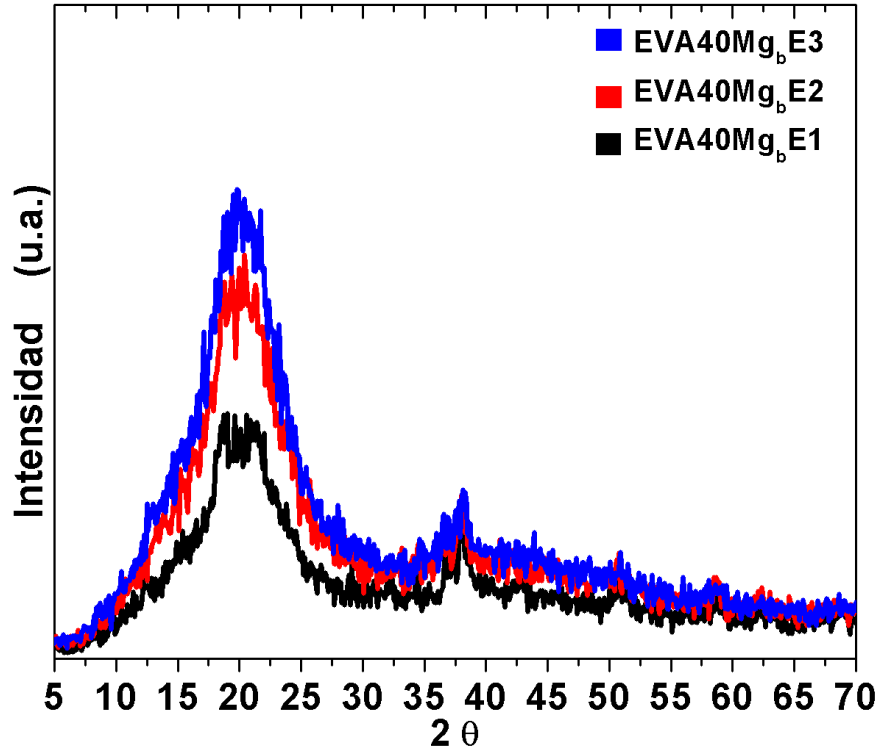
Las **Figuras 32, 33 y 34** muestran los patrones de difracción de rayos X de los sistemas mezclados EVA18/ $\text{Mg}_b$ , EVA28/ $\text{Mg}_b$  y EVA40/ $\text{Mg}_b$  a los tres ciclos de procesamiento.



**Figura 32.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras con EVA18 (E1, E2 y E3)/Mg<sub>b</sub>.



**Figura 33.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras con EVA28 (E1, E2 y E3)/Mg<sub>b</sub>.



**Figura 34.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras con EVA40 (E1, E2 y E3)/Mg<sub>b</sub>.

Estos resultados muestran que los picos de difracción correspondientes a los segmentos cristalinos del EVA y al metal Mg<sub>b</sub> permanecen y que los cambios en intensidad de los picos solo se deben al contenido de VA en el copolímero EVA. En conclusión, entre mayor contenido de acetato de vinilo la cristalinidad disminuye, la señales se ensanchan (incremento del halo amorfo). Aparentemente, la cristalinidad aumenta con los ciclos de procesamiento (E2 y E3).

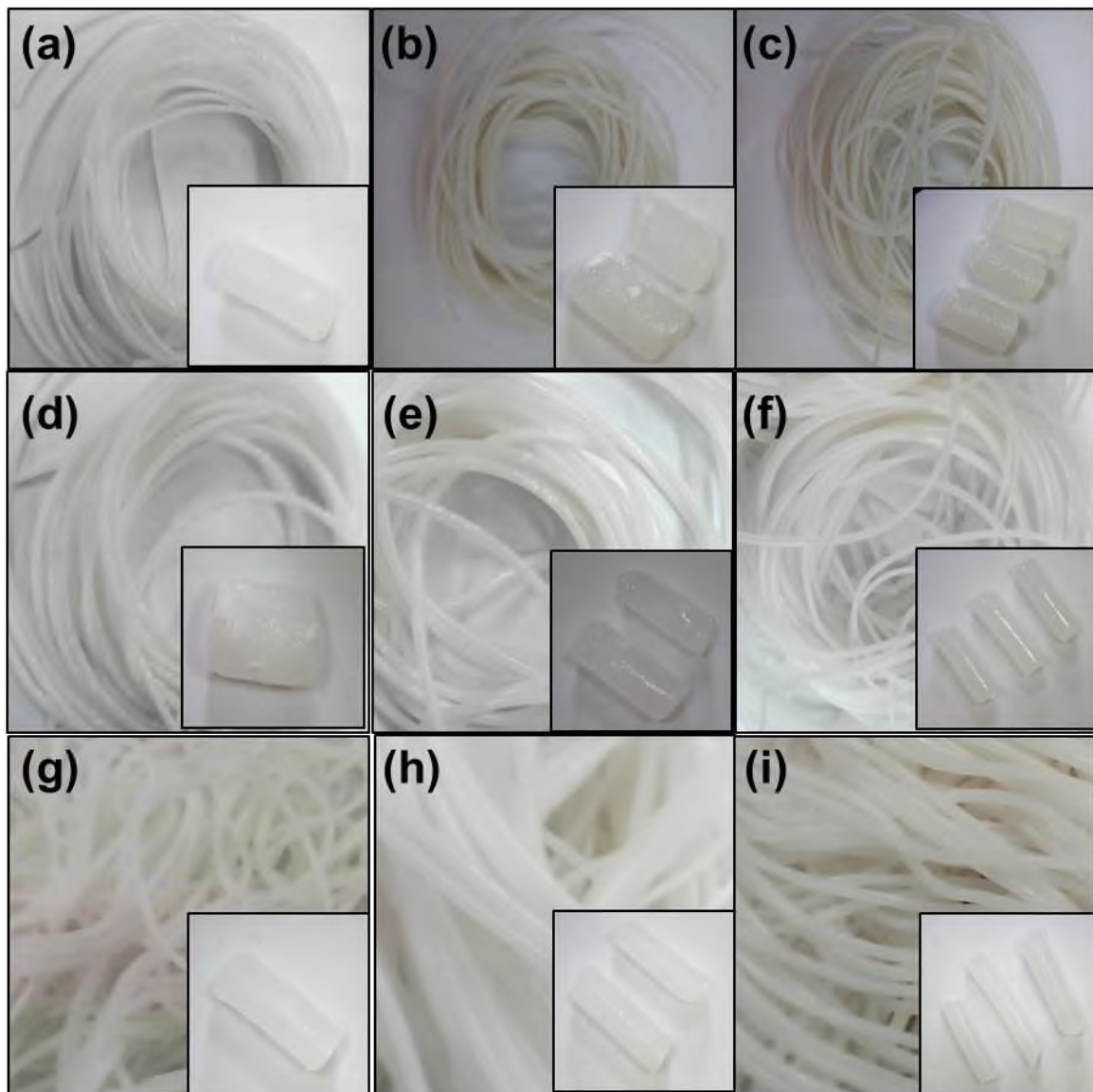
#### **7.4. Materiales compuestos EVA/Mg<sub>esp</sub> utilizando diferentes especies químicas del magnesio.**

Se prepararon materiales compuestos EVA/Mg<sub>esp</sub> utilizando diferentes especies químicas del magnesio. Las especies del magnesio (Mg<sub>esp</sub>) fueron: magnesio metálico (Mg), hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>), nitruro de magnesio (Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) y óxido de magnesio (MgO).

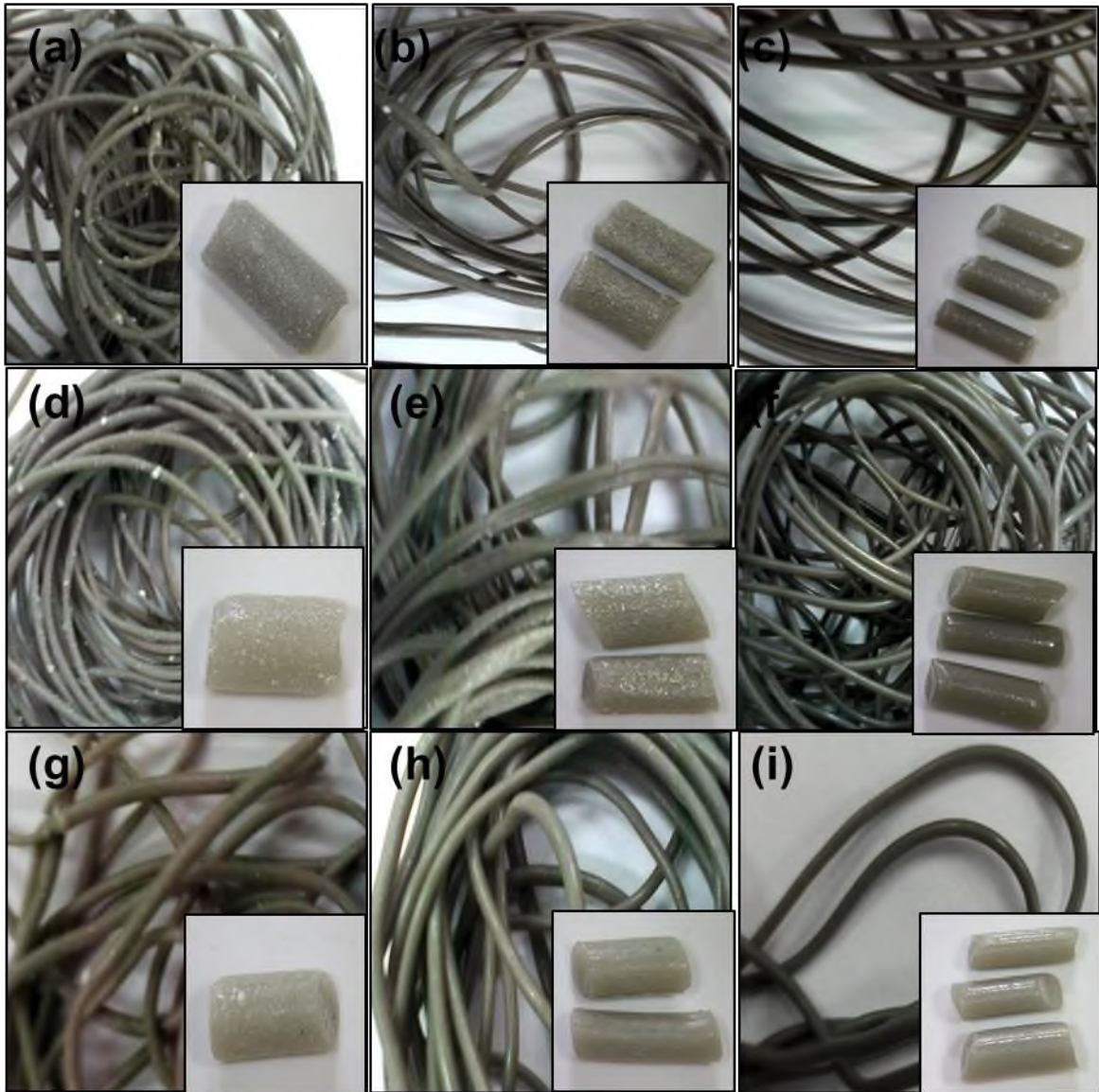
En las **Figuras 35, 36, 37 y 38** se muestran las imágenes de todos los materiales compuestos EVA/Mg<sub>esp</sub> obtenidos a diferentes contenidos de VA en el EVA.



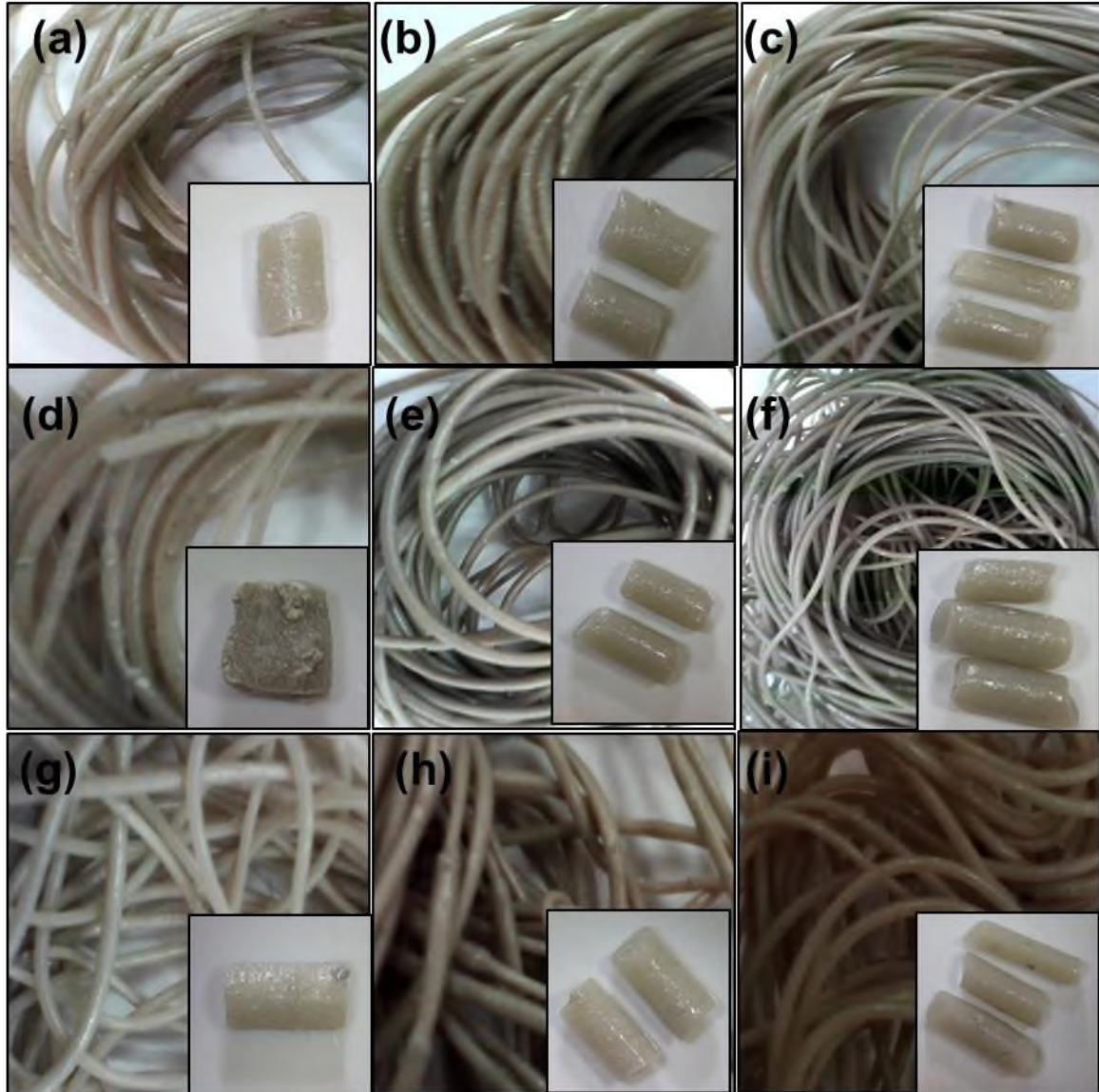
**Figura 35.** Imágenes de los materiales compuestos con Mg metálico: **(a, b y c)** EVA18Mg con E1, E2 y E3; **(d, e y f)** EVA28Mg con E1, E2 y E3 y **(g, h y i)** EVA40Mg con E1, E2 y E3.



**Figura 36.** Imágenes de los materiales compuestos con hidróxido de magnesio: **(a, b y c)** EVA18Mg(OH)<sub>2</sub> con E1, E2 y E3, **(d, e y f)** EVA28Mg(OH)<sub>2</sub> con E1, E2 y E3 y **(g, h y i)** EVA40Mg(OH)<sub>2</sub> con E1, E2 y E3.



**Figura 37.** Imágenes de los materiales compuestos con nitruro de magnesio: **(a, b y c)** EVA18Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> con E1, E2 y E3, **(d, e y f)** EVA28Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> con E1, E2 y E3 y **(g, h y i)** EVA40Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> con E1, E2 y E3.

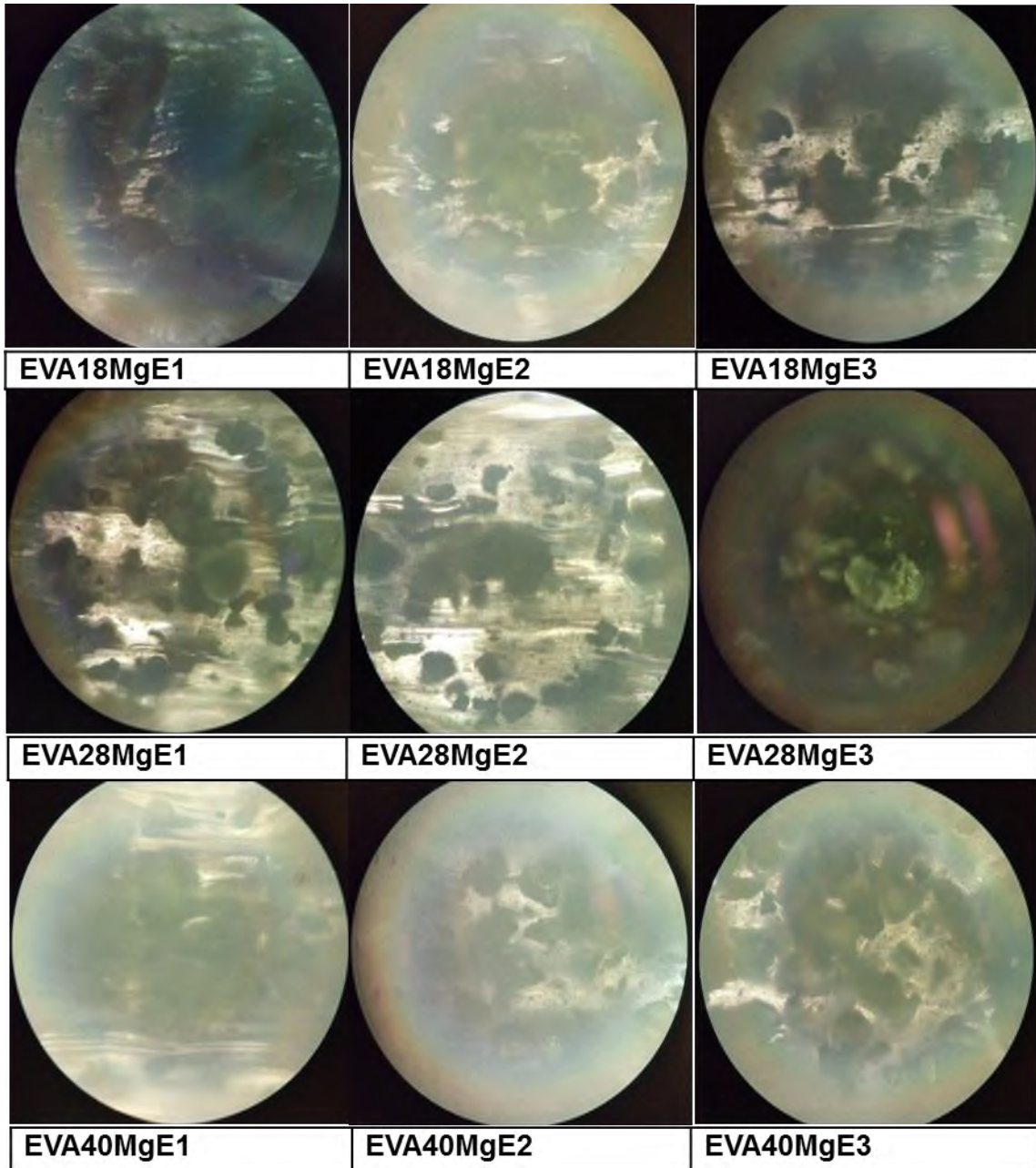


**Figura 38.** Imágenes de los materiales compuestos con óxido de magnesio: **(a, b y c)** EVA18MgO con E1, E2 y E3, **(d, e y f)** EVA28MgO con E1, E2 y E3 y **(g, h y i)** EVA40MgO con E1, E2 y E3.

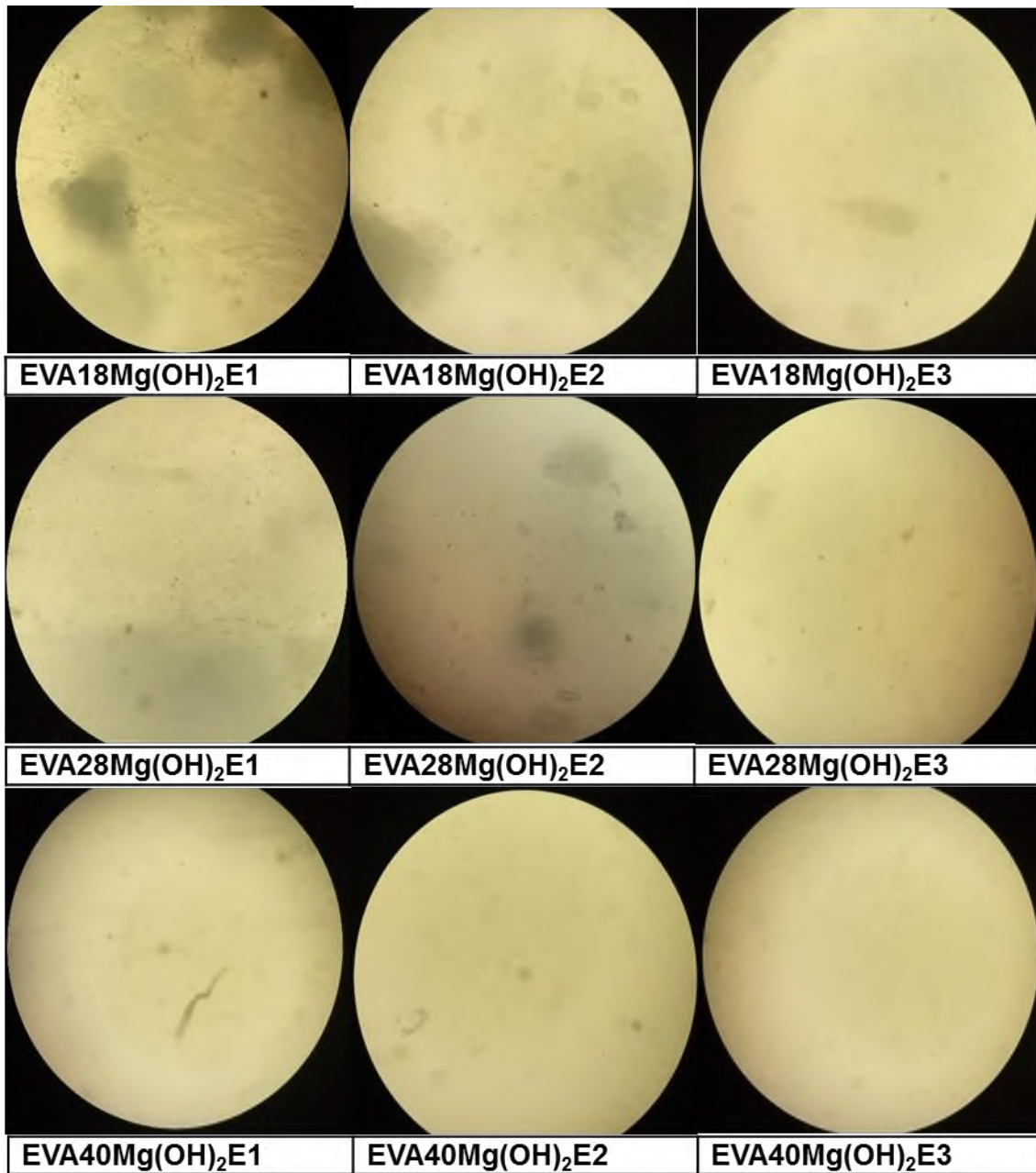
Se puede observar que conforme se procesaban los compuestos a cada ciclo los materiales tienden a hacer más homogéneos, esto es, con mejor dispersión de las especies del Mg sobre el copolímero. Este comportamiento es más evidente con hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ), nitruro de magnesio ( $Mg_3N_2$ ) y óxido de magnesio ( $MgO$ ). Posiblemente, ocurren atracciones polares entre estos compuestos y la parte polar del EVA (acetato de vinilo). La buena dispersión de las especies de magnesio en el copolímero puede ser relacionado con el

incremento de las propiedades del compuesto. También es evidente que las especies de magnesio son distintas en color, el Mg metálico es gris oscuro brillante, el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es blanco, el  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  es verdoso y el MgO es café-crema. El procesamiento afecta ligeramente las tonalidades de color sin llegar a transformar hacia los otros colores, es decir la especie del Mg no se re-estructura químicamente por efecto de las condiciones del procesamiento por extrusión.

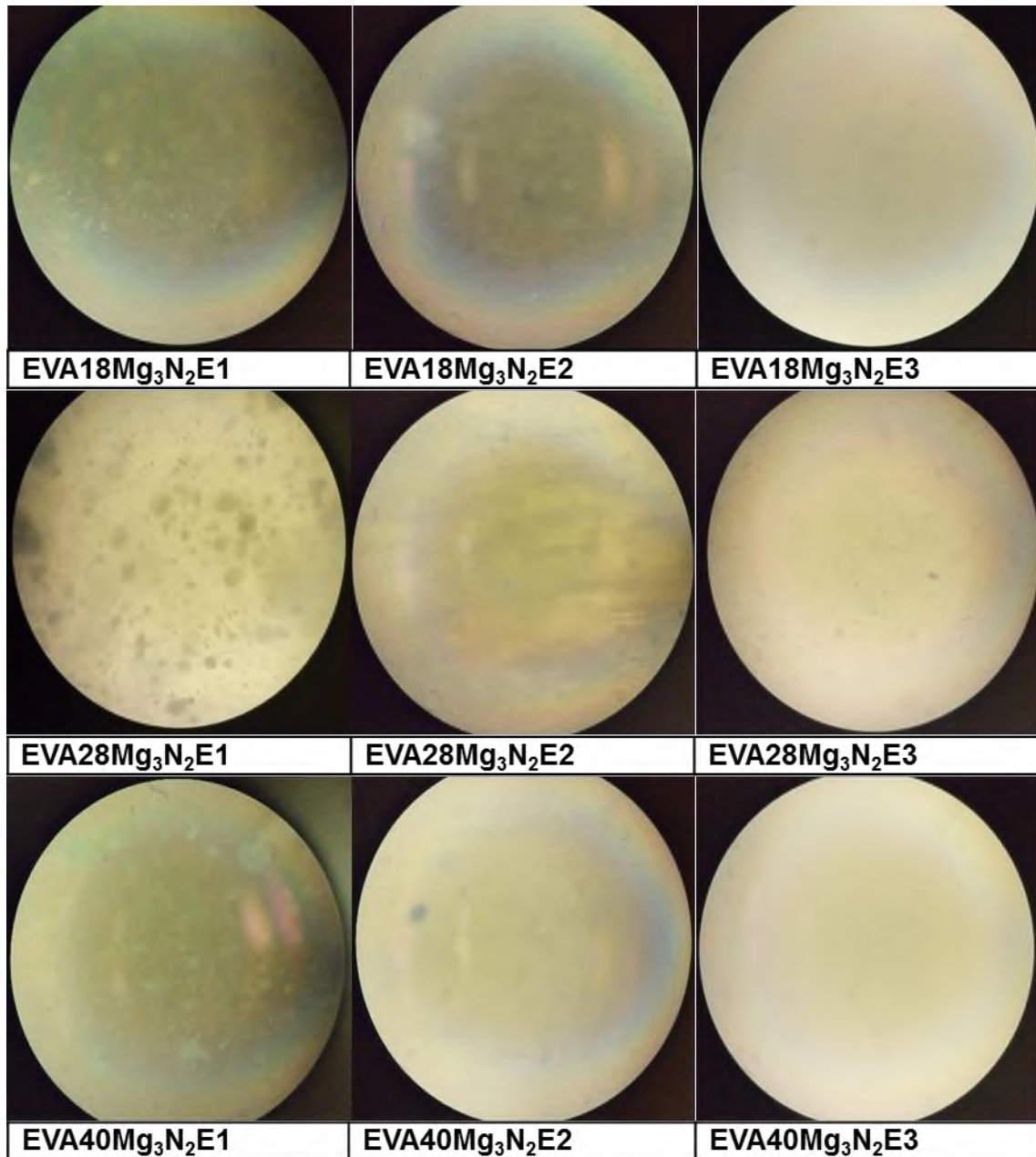
En las **Figuras 39, 40, 41 y 42** se muestran fotos tomadas en un microscopio óptico con contraste de fase a 10x. Esto fue con la intención de ver la dispersión o distribución de las especies del Mg en el copolímero o bien de observar la ausencia de aglomerados, lo cual es indicativo de una dispersión fina de las partículas de las especies del Mg (posiblemente a nivel nanométrico).



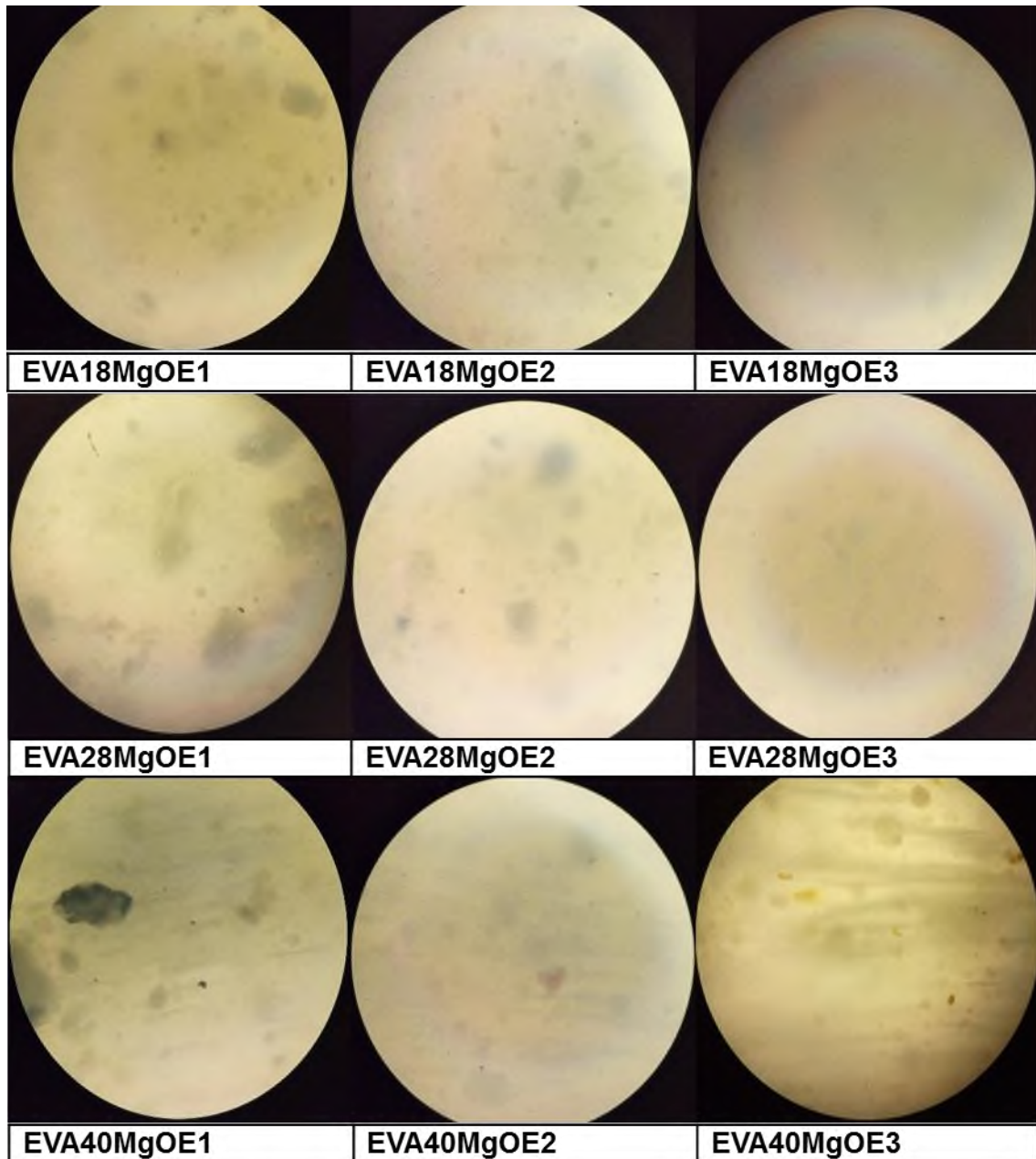
**Figura 39.** Imágenes de microscopía óptica con contraste de fase de los materiales compuestos EVA (18, 28 y 40) con Mg metálico y con los ciclos de extrusión (E1, E2 y E3).



**Figura 40.** Imágenes de microscopía óptica con contraste de fase de los materiales compuestos EVA (18, 28 y 40) con Mg(OH)<sub>2</sub> y con los ciclos de extrusión (E1, E2 y E3).



**Figura 41.** Imágenes de microscopía óptica con contraste de fase de los materiales compuestos EVA (18, 28 y 40) con Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> y con los ciclos de extrusión (E1, E2 y E3).

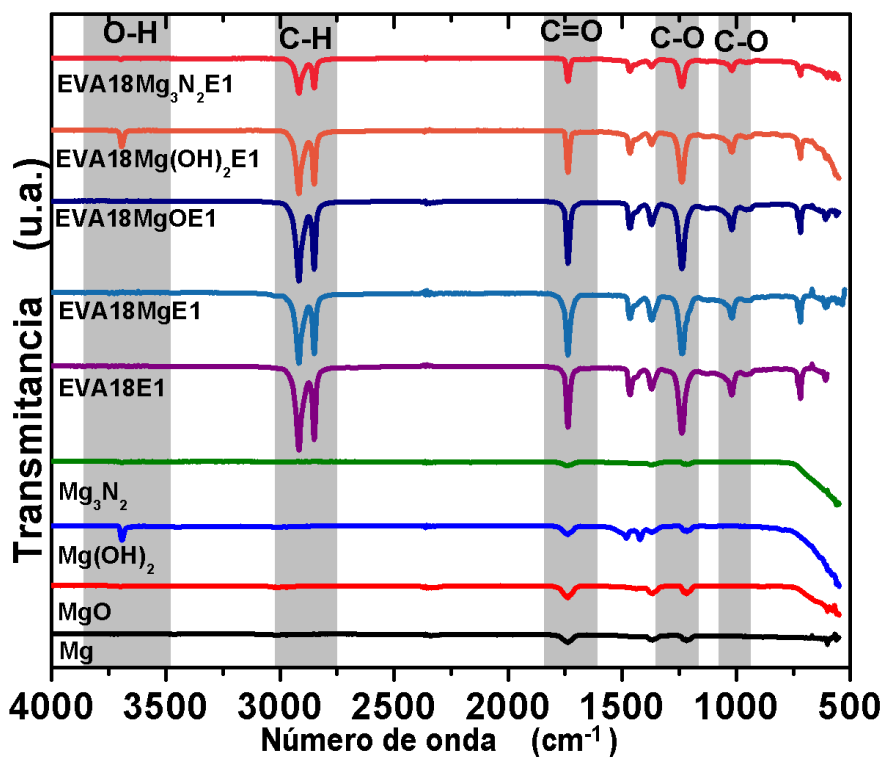


**Figura 42.** Imágenes de microscopía óptica con contraste de fase de los materiales compuestos EVA (18, 28 y 40) con MgO y con los ciclos de extrusión (E1, E2 y E3).

De acuerdo a las fotografías el Mg metálico es más difícil de dispersar en el copolímero (**Figura 39**), dado que se observan aglomerados con diferente tamaño del metal, independientemente de los ciclos de procesamiento. Caso contrario, con el  $Mg(OH)_2$  se observa una buena dispersión en función de los ciclos de

procesamiento (**Figura 40**), de hecho en EVA/Mg(OH)<sub>2</sub> con cualquier contenido del VA (18, 28 y 40 %) al tercer ciclo de procesamiento ya no se observan aglomerados. Un comportamiento similar se ve en los compuestos EVA/Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, con mayor evidencia de cambio con los ciclos de procesamiento (**Figura 41**). En el caso de los compuestos EVA18/MgO (**Figura 42**) también disminuye el tamaño de los aglomerados del MgO con los ciclos de procesamiento, pero es menor la disminución a bajo contenido de VA (18 y 28 %).

Las **Figuras 43-51** muestran los espectros de FT-IR de las diferentes especies químicas del magnesio (Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> y MgO) y de los compuestos EVA/Mg<sub>esp</sub> a los tres diferentes ciclos de procesamiento (E1, E2 y E3) y bajo los contenidos de VA en el EVA de 18, 28 y 40 %.



**Figura 43.** Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA18E1 y compuestos EVA18/Mg<sub>esp</sub> primer ciclo de procesamiento (E1).

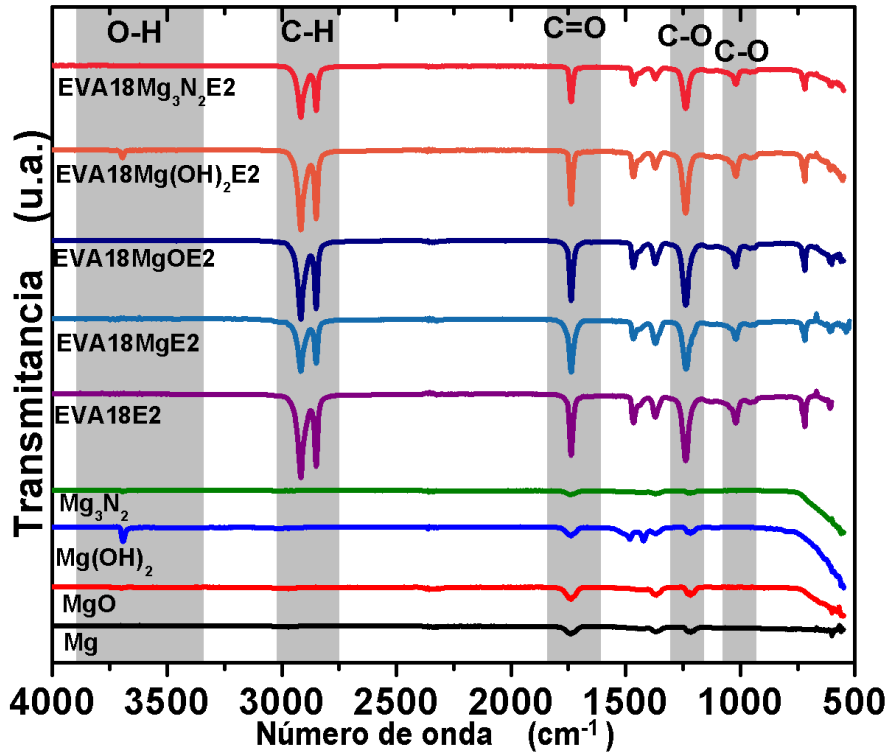


Figura 44. Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA18E2 y compuestos EVA18/Mg<sub>esp</sub> segundo ciclo de procesamiento (E2).

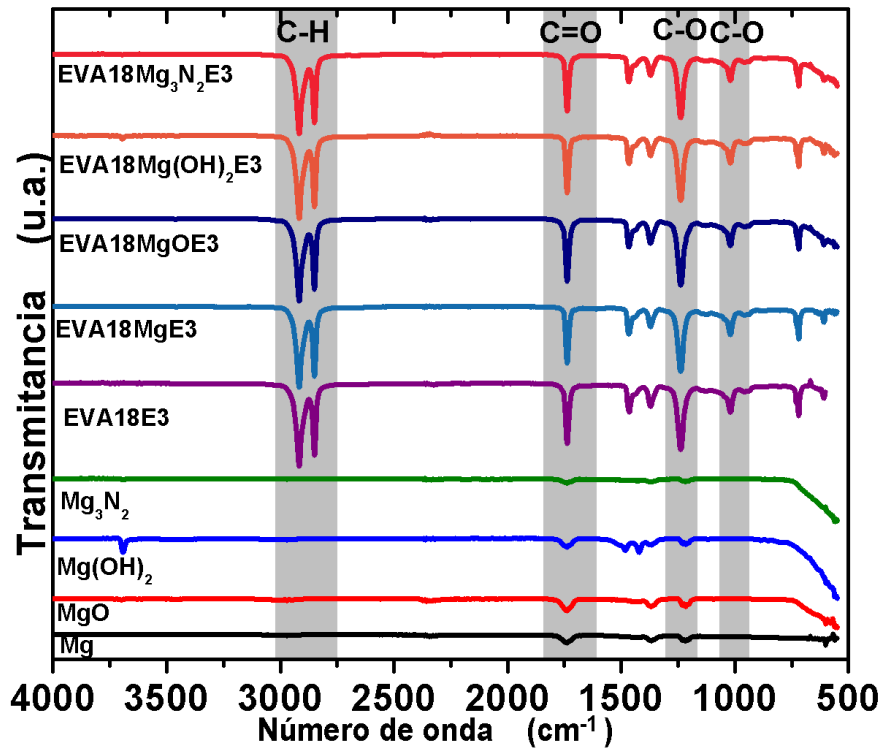


Figura 45. Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA18E3 y compuestos EVA18/Mg<sub>esp</sub> tercer ciclo de procesamiento (E3).

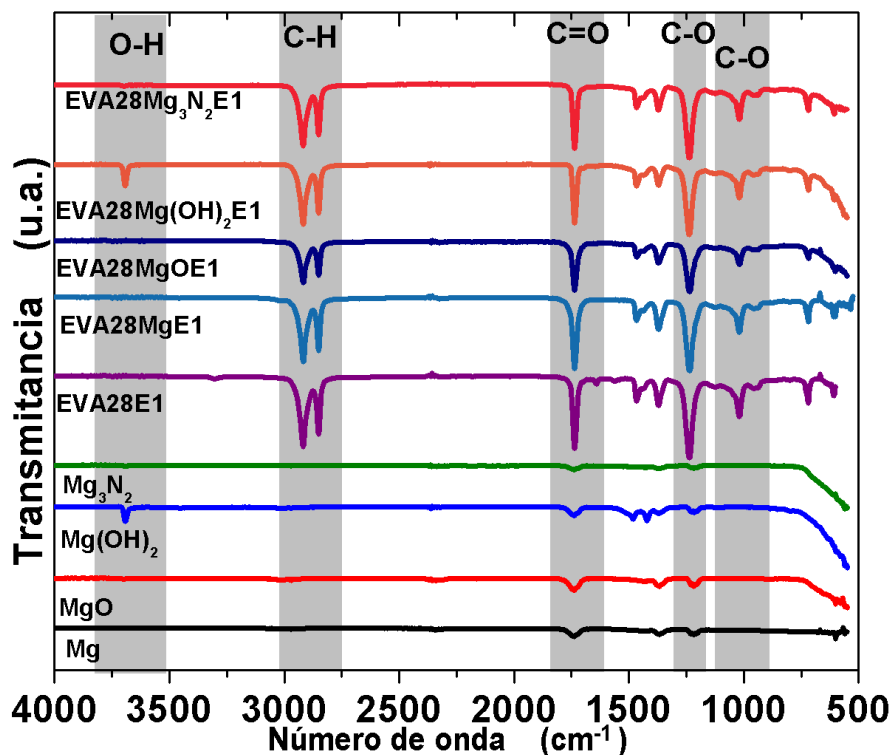


Figura 46. Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA28E1 y compuestos EVA28/Mg<sub>esp</sub> primer ciclo de procesamiento (E1).

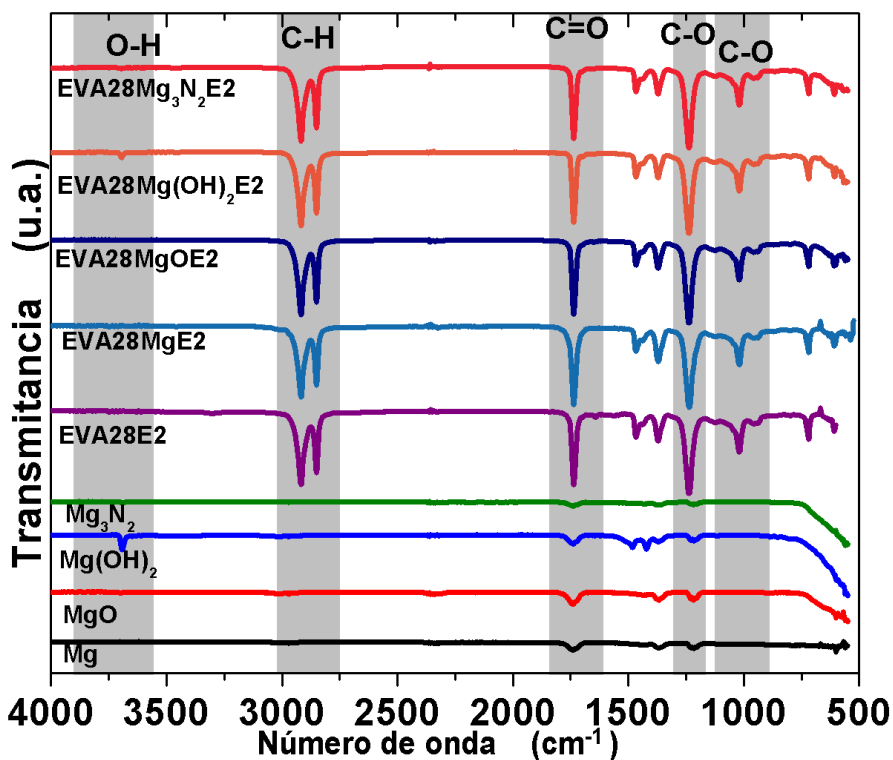


Figura 47. Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA28E2 y compuestos EVA28/Mg<sub>esp</sub> segundo ciclo de procesamiento (E2).

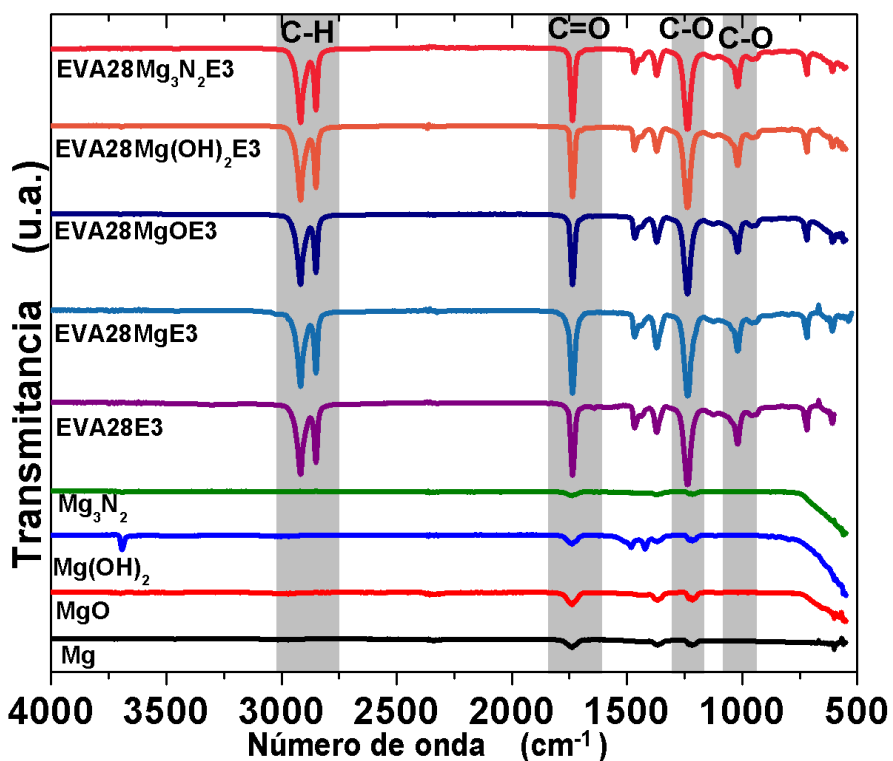


Figura 48. Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA28E3 y compuestos EVA28/Mg<sub>esp</sub> tercer ciclo de procesamiento (E3).

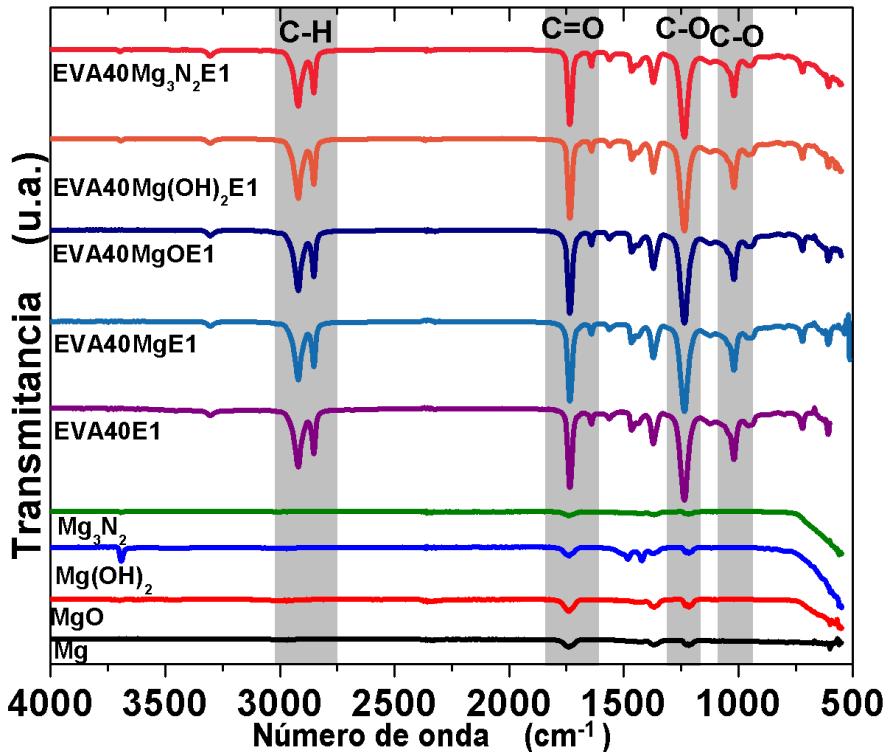


Figura 49. Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA40E1 y compuestos EVA40/Mg<sub>esp</sub> primer ciclo de procesamiento (E1).

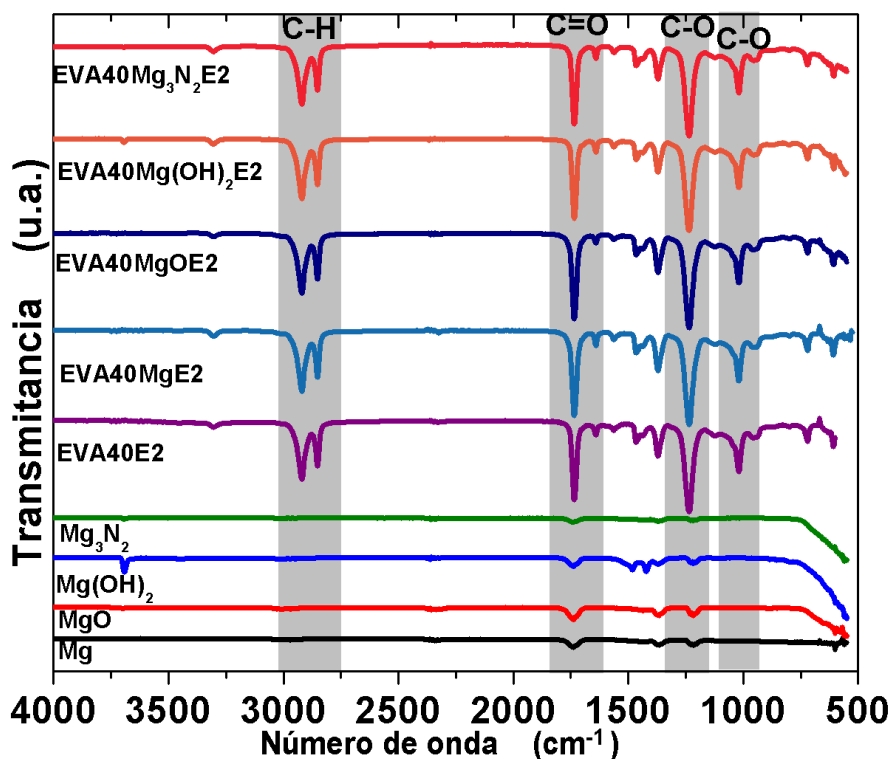


Figura 50. Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA40E2 y compuestos EVA40/Mg<sub>esp</sub> segundo ciclo de procesamiento (E2).

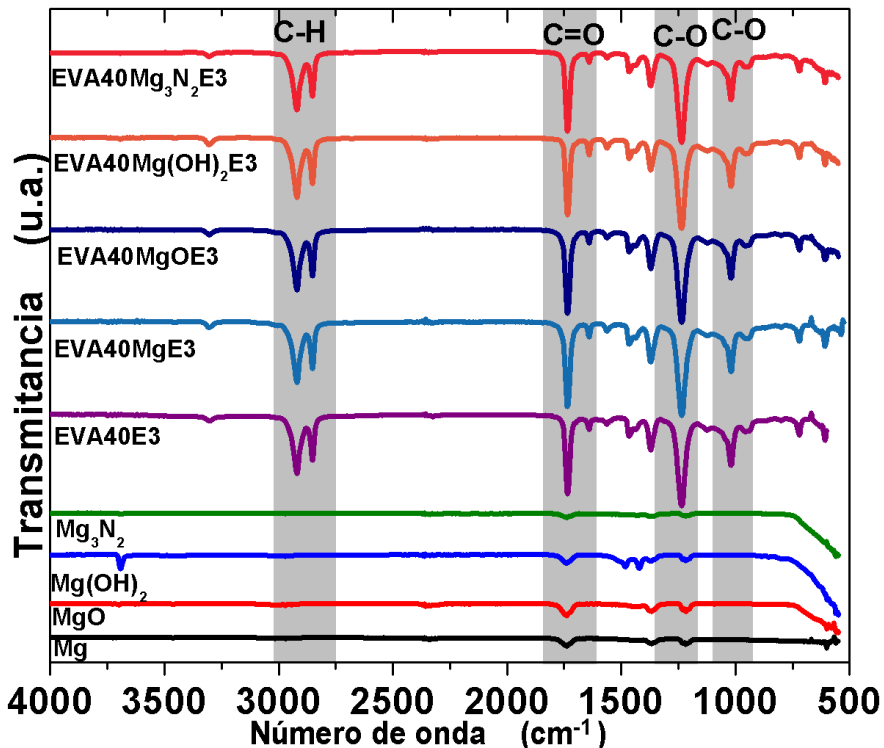


Figura 51. Espectros FT-IR del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA40E3 y compuestos EVA40/Mg<sub>esp</sub> tercer ciclo de procesamiento (E3).

En todos los casos las bandas de absorción de los enlaces característicos del copolímero EVA no se modifican, independientemente del ciclo de extrusión y de la presencia de las especies del Mg. Estos resultados indican que no hay interacciones químicas entre el Mg conformado de diferente forma y el EVA en cualquier contenido de acetato de vinilo (18, 28 y 40 % VA). También indica que no hay degradación por los ciclos de extrusión o por los efectos de mezclado con las especies del Mg. No obstante, en las **Figuras 49, 50 y 51** aparecen dos picos pequeños entre 1500 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  y uno alrededor de 3300  $\text{cm}^{-1}$  para los compuestos con EVA40, estas señales corresponden a los aditivos en los copolímeros comerciales. En las muestras de  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  se observa un decaimiento de los espectros alrededor de 750  $\text{cm}^{-1}$ . Esto permanece en cada uno de los compuestos con los diferentes copolímeros de EVA.

La **Tabla 8** describe los resultados por FT-IR de las vibraciones de los grupos funcionales presentes en el EVA de 18, 28 y 40 % de VA y  $\text{Mg}_{\text{esp}}$ . En ella se puede observar las diferentes bandas de absorción de energía de los distintos grupos funcionales de las muestras. En las especies del Mg se puede asociar la banda a 3692  $\text{cm}^{-1}$  a la deshidroxilación de brucita, las bandas a 1738, 1482 y 1420  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a la presencia de calcita y las bandas de 1366 y 1217  $\text{cm}^{-1}$  a la presencia de serpentinita. De acuerdo con los reportes por Frost y Kloprogge (1999) el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (mineral brucita) es un mineral donde los productos de la deshidroxilación de brucita tienen potencial aplicación como catalizadores. Sin embargo, el mineral natural a menudo está contaminado con otros minerales de magnesio tales como dolomita y serpentinita.

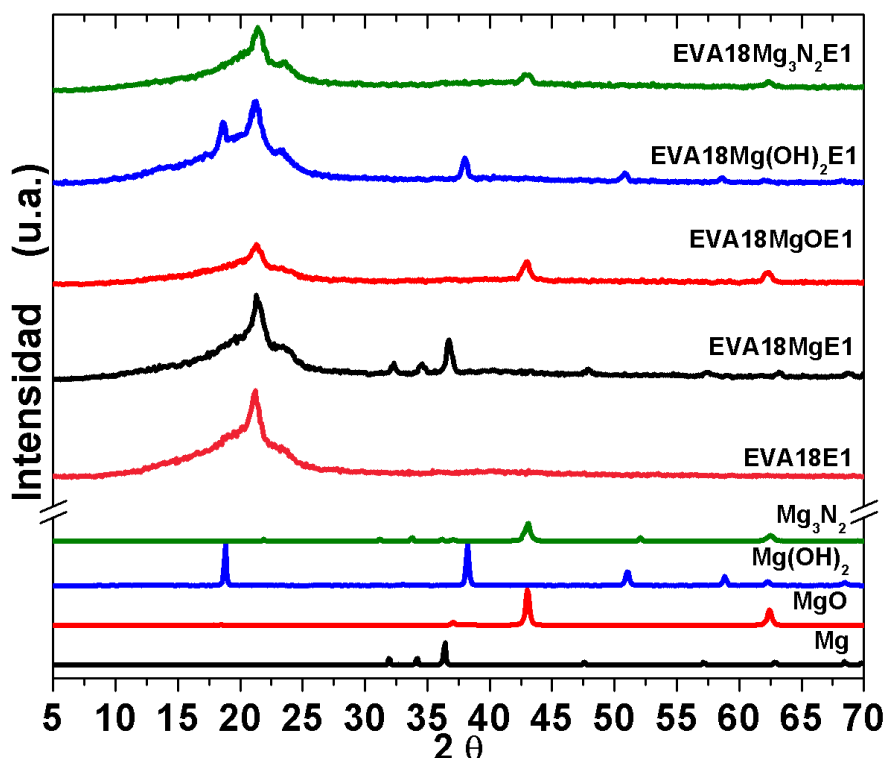
**Tabla 8.** Determinación por FT-IR de EVA y de las especies del Mg.

Muestra	Vibraciones de enlaces (Número de onda $\text{cm}^{-1}$ )								
	O-H	CH <sub>2</sub>	C=O	C=C	C-C	C-H	C-O	Si-O	C-O
EVA18		2917, 2849	1738				1238		1020
EVA28	3300 <sup>a</sup>	2917, 2849	1738	1700-1500 <sup>a</sup>			1238		1020
EVA40	3300 <sup>a</sup>	2917, 2849	1738	1700-1500 <sup>a</sup>			1238		1020
Mg			1738 <sup>b</sup>			1366 <sup>c</sup>		1217 <sup>c</sup>	
MgO			1738 <sup>b</sup>			1366 <sup>c</sup>		1217 <sup>c</sup>	
Mg(OH) <sub>2</sub>	3692		1738 <sup>b</sup>		1482 <sup>b</sup> , 1420 <sup>b</sup>	1366 <sup>c</sup>		1217 <sup>c</sup>	
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>			1738 <sup>b</sup>			1366 <sup>c</sup>		1217 <sup>c</sup>	

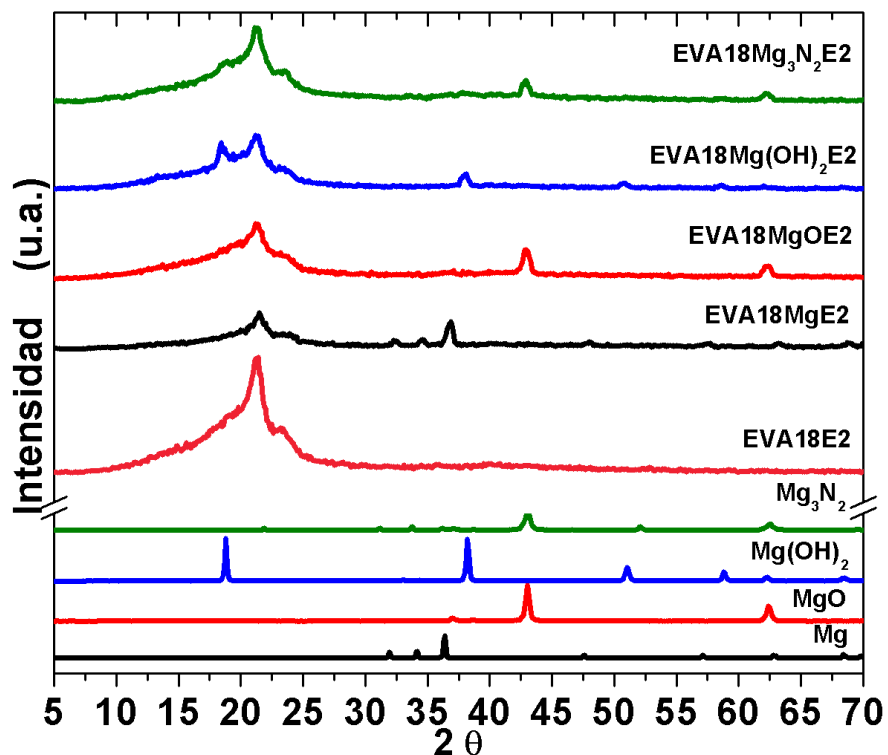
<sup>a</sup> Aditivos en el EVA28 y EVA40.

Contaminación en las especies de Mg con: <sup>b</sup> brucita, <sup>c</sup> calcita.

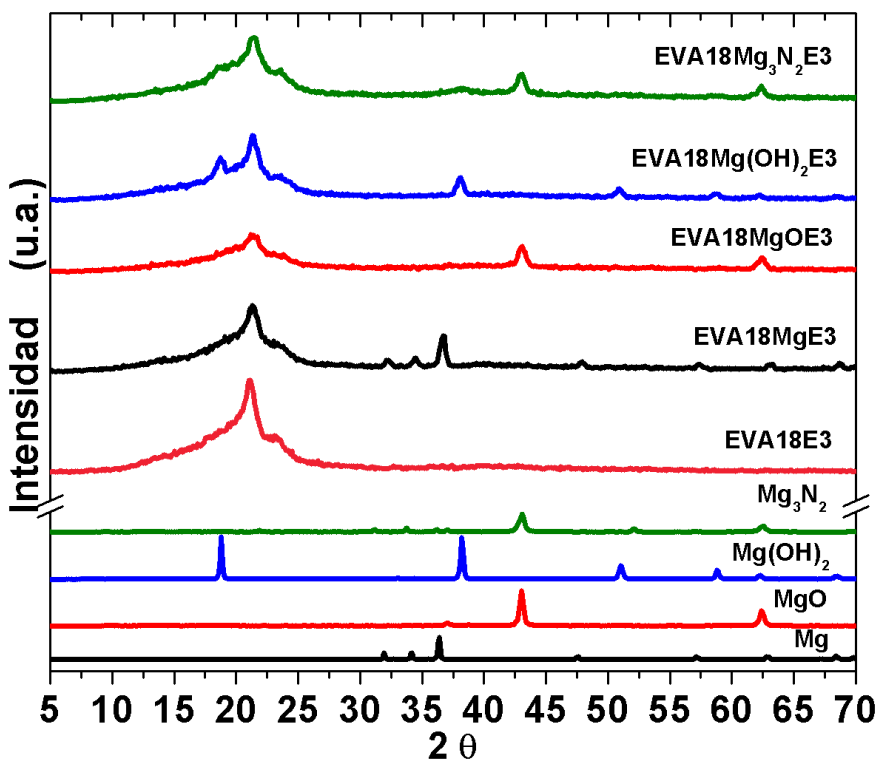
Las **Figuras 52-60** muestran los resultados de la caracterización por difracción de rayos X del EVA, de las especies del magnesio y de los compuestos EVA/Mg<sub>esp</sub> con cada contenido de VA de 18, 28 y 40 % en el EVA y a los 3 ciclos de procesamiento.



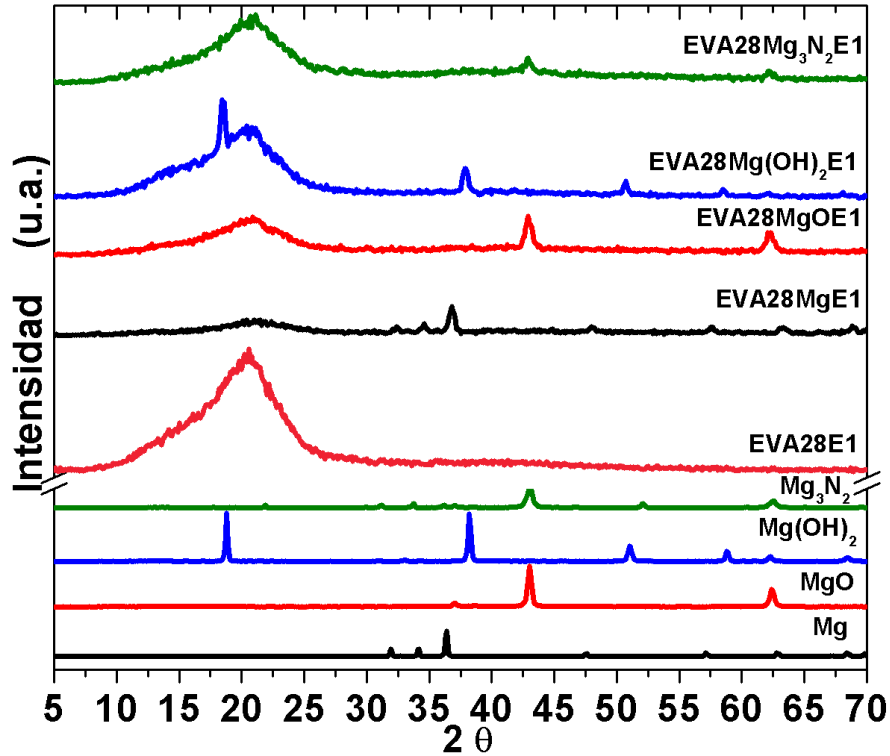
**Figura 52.** Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA18E1 y compuestos EVA18/Mg<sub>esp</sub> primer ciclo de procesamiento (E1).



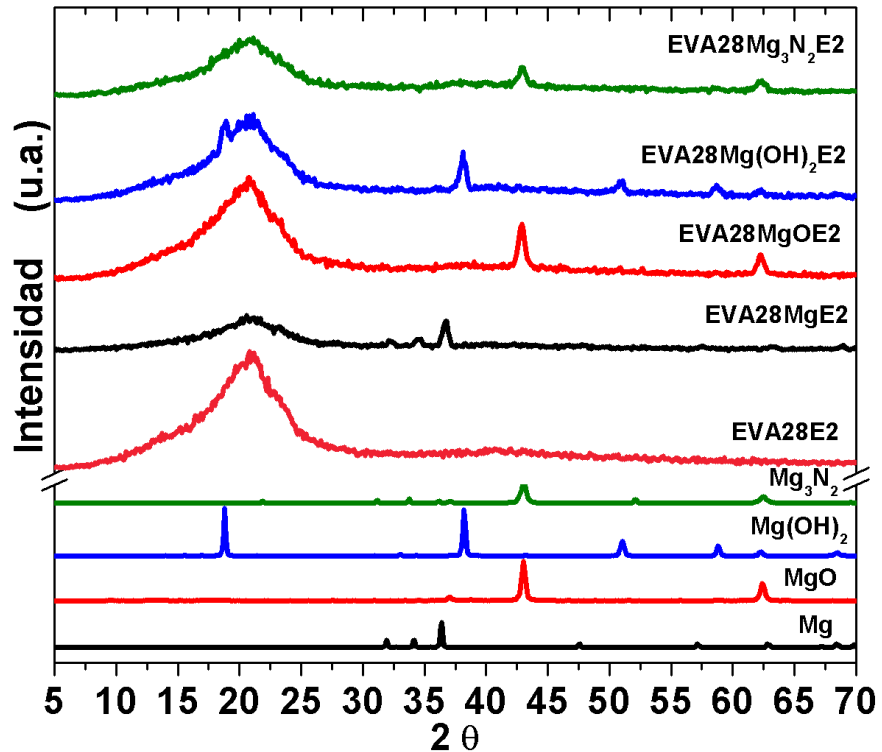
**Figura 53.** Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA18E2 y compuestos EVA18/Mg<sub>esp</sub> segundo ciclo de procesamiento (E2).



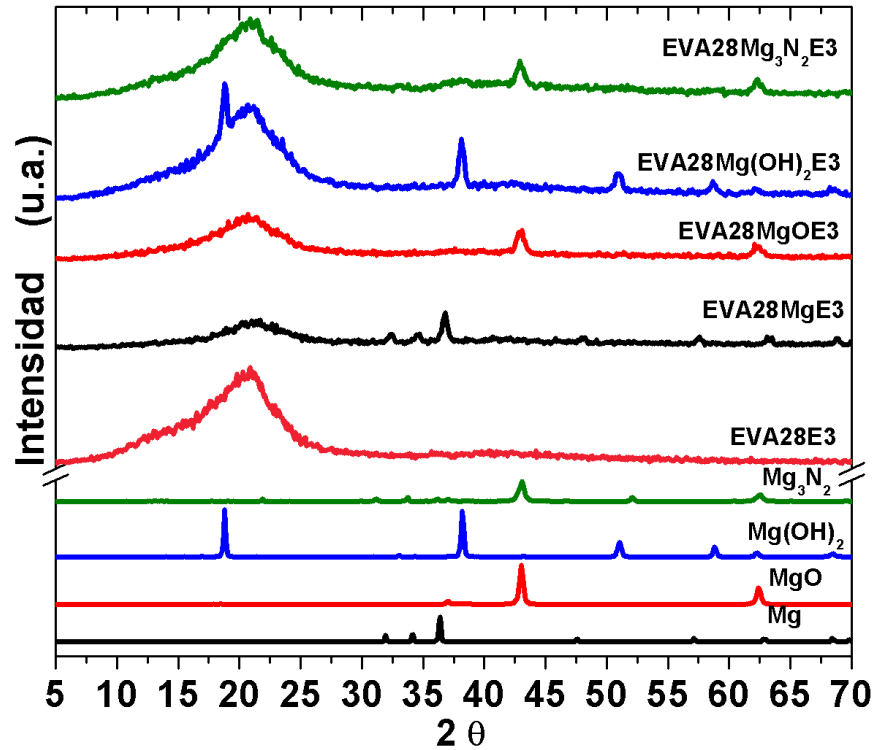
**Figura 54.** Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA18E3 y compuestos EVA18/Mg<sub>esp</sub> tercer ciclo de procesamiento (E3).



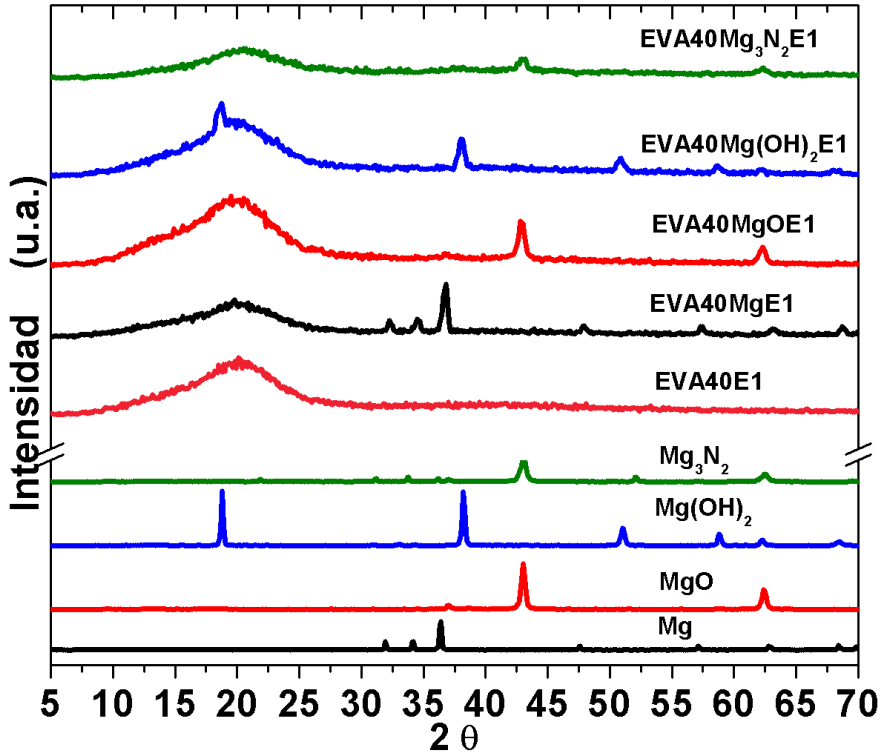
**Figura 55.** Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA28E1 y compuestos EVA28/Mg<sub>esp</sub> primer ciclo de procesamiento (E1).



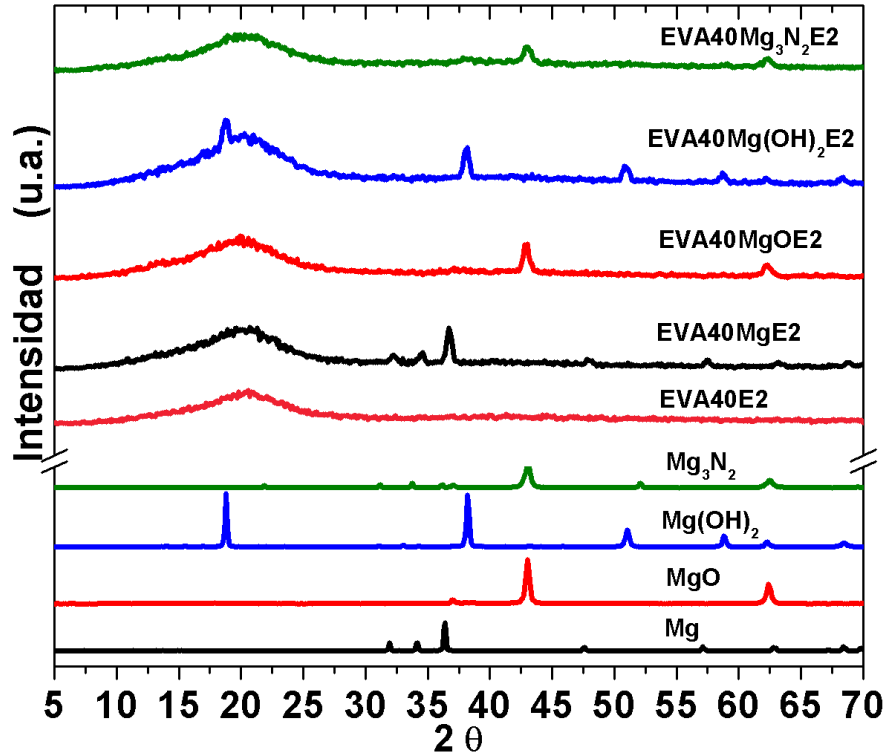
**Figura 56.** Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA28E2 y compuestos EVA28/Mg<sub>esp</sub> segundo ciclo de procesamiento (E2).



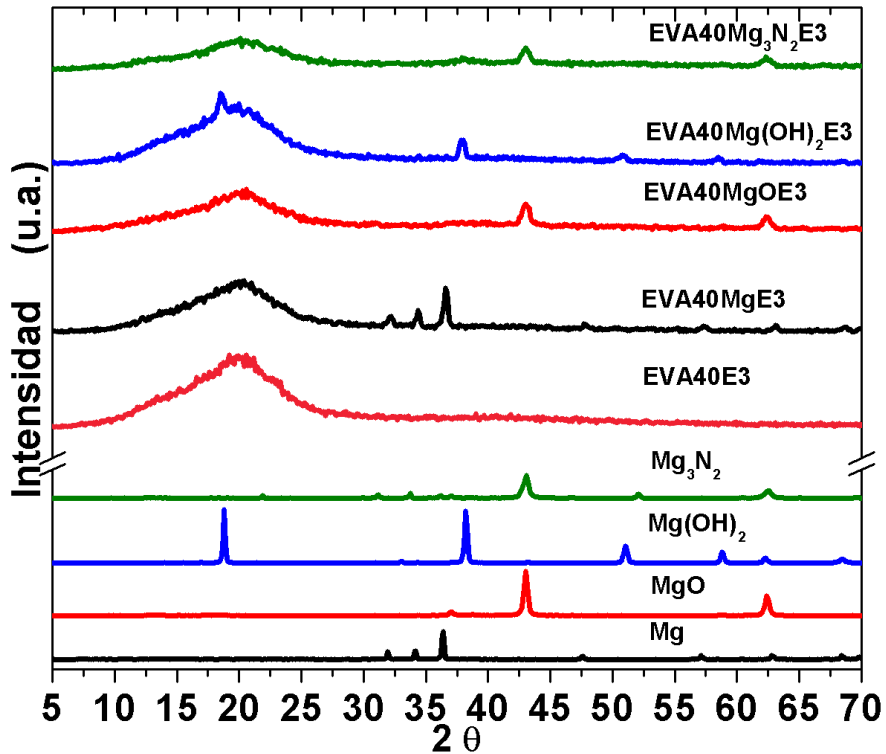
**Figura 57.** Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA28E3 y compuestos EVA28/Mg<sub>esp</sub> tercer ciclo de procesamiento (E3).



**Figura 58.** Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA40E1 y compuestos EVA40/Mg<sub>esp</sub> primer ciclo de procesamiento (E1).



**Figura 59.** Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA40E2 y compuestos EVA40/Mg<sub>esp</sub> segundo ciclo de procesamiento (E2).



**Figura 60.** Patrones DRX del Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, EVA40E3 y compuestos EVA40/Mg<sub>esp</sub> tercer ciclo de procesamiento (E3).

Los picos característicos de EVA en  $2\theta = 21.5$  corresponde al plano cristalográfico [110], en  $2\theta = 23.7$  corresponde al plano [200] de los dominios cristalinos de la parte etilénica en el EVA (Bidsorkhi *et al.*, 2015; Bidsorkhi *et al.*, 2014; Kuila *et al.*, 2012; Sadeghia *et al.*, 2008). Como consecuencia, a medida que se incrementa el contenido de acetato de vinilo (VA) la señales se hacen menos definidas o más anchas. Esto se observa claramente en los patrones de difracción del EVA18, EVA28 y EVA40, independientemente del ciclo de procesamiento.

Todas las especies del Mg son cristalinas, los picos están bien definidos. **La Tabla 9** muestra los valores en  $2\theta$  de los planos cristalográficos de las diferentes especies del Mg. De acuerdo a los resultados de la **Tabla 9**,  $Mg_3N_2$  y MgO muestran casi los mismos picos de refracción, esto es porque los dos presentan una estructura cristalina cúbica (ver **Tabla 1**). De acuerdo a la tabla periódica el tamaño de nitrógeno ( $Z=14.0067$ ) es cercana a la del oxígeno ( $Z=15.9994$ ), como consecuencia el reacomodo estructural es similar.

**Tabla 9.** Datos cristalográficos de las especies del magnesio.

Especies del Mg	$2\theta$	PC	$2\theta$	PC	$2\theta$	PC	$2\theta$	PC
Mg	32	[100] <sup>a,b</sup>	34	[002] <sup>a,b</sup>	37	[101] <sup>a,b</sup>	48	[102] <sup>a,b</sup>
	57	[110] <sup>a,b</sup>	63	[103] <sup>a,b</sup>	67	[200] <sup>a,b</sup>		
Mg(OH) <sub>2</sub>	19	[001] <sup>a,c</sup>	38	[101] <sup>a,c</sup>	51	[102] <sup>a,c</sup>	58	[110] <sup>a,c</sup>
	62	[111] <sup>a,c</sup>	68	[103] <sup>a,c</sup>				
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	23	[211] <sup>a,d</sup>	31	[222] <sup>a,d</sup>	34	[321] <sup>a,d</sup>	36	[400] <sup>a,d</sup>
	38	[411] <sup>a,d</sup>	43	[332] <sup>a,d</sup>	52	[440] <sup>a,d</sup>	63	[631] <sup>a,d</sup>
MgO	37	[111] <sup>a,e</sup>	43	[200] <sup>a,e</sup>	62	[220] <sup>a,e</sup>		
PC: Plano Cristalográfico								

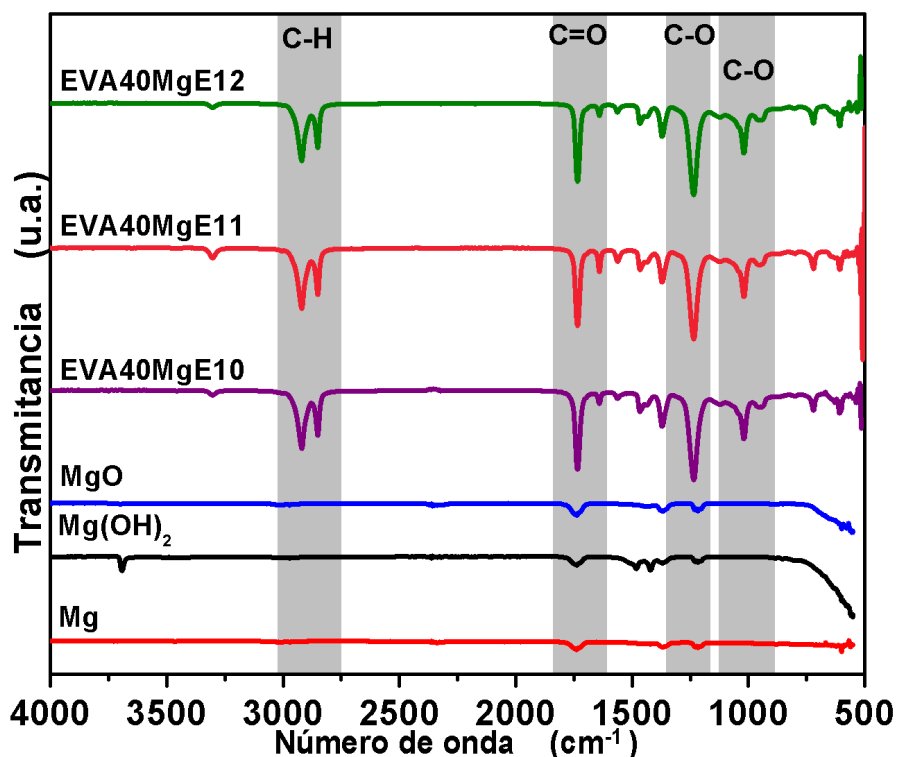
<sup>a</sup>Obtenidos de la base de datos: *International Centre for Diffraction Data® (ICDD®)* de los patrones de difracción experimentales, <sup>b</sup>Shao *et al.*, 2012, <sup>c</sup>Yan *et al.*, 2009, <sup>d</sup>Paszkowicz *et al.*, 2001, <sup>e</sup>Hao *et al.*, 2003.

En todos los compuestos EVA/Mg<sub>esp</sub> se observan las señales de las especies del Mg correspondiente. Esto es porque aun con el 10 % de las diferentes especies del Mg en cada compuesto EVA/Mg<sub>esp</sub> es posible observar las señales dado que el

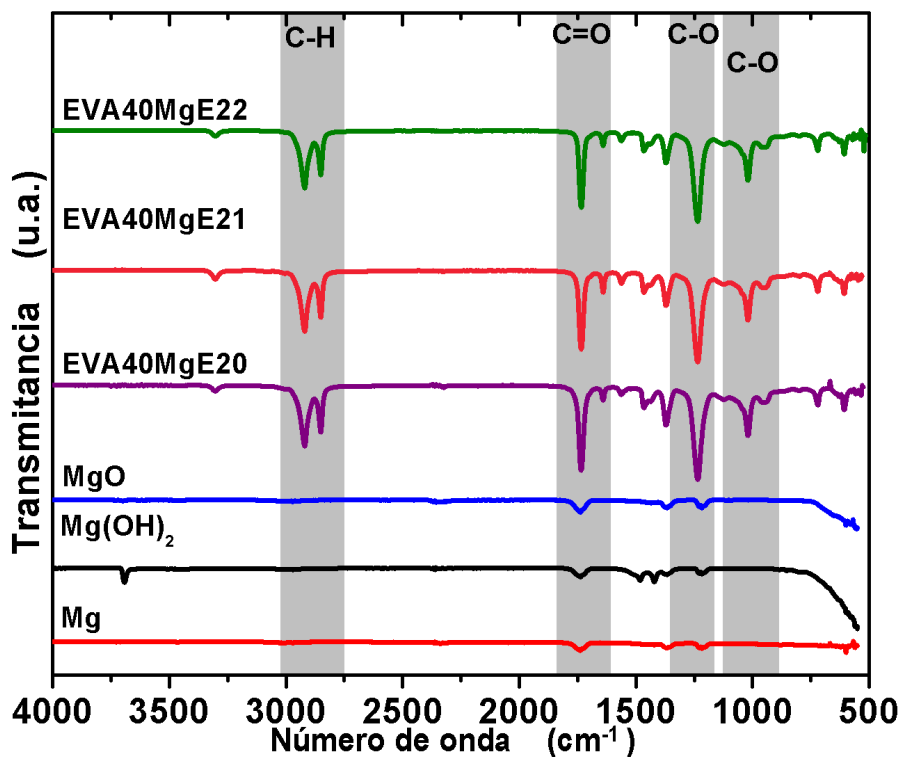
componente inorgánico es totalmente cristalino. Además la cristalinidad del EVA depende del contenido de etileno presente. El copolímero EVA es semicristalino, existen dominios cristalinos en etileno, aunque no corresponden al 100 % de cristalinidad. Contrariamente, el VA es amorfo. Ejemplo; Martínez *et al.*, 1999 reportó que para un copolímero de EVA18, el % de cristalinidad fue aproximadamente de 35 %, a pesar de tener 72 % de etileno. Con EVA28 la cristalinidad fue de 20 % y con EVA40 de 10 % (Martínez *et al.*, 1999). Por lo tanto, se logran ver las señales de Mg<sub>esp</sub> porque en los compuestos EVA18/Mg<sub>esp</sub> se tiene un 90 % de EVA correspondiente a una cristalinidad aproximada del 31.5 %, en el compuesto EVA28/Mg<sub>esp</sub> es del 18 % y en el compuesto EVA40/Mg<sub>esp</sub> de 9 %. Esto es similar al contenido de las especies del magnesio de 10 %.

### **7.5. Estudio de estabilidad del Mg metálico en el sistema EVA40/Mg.**

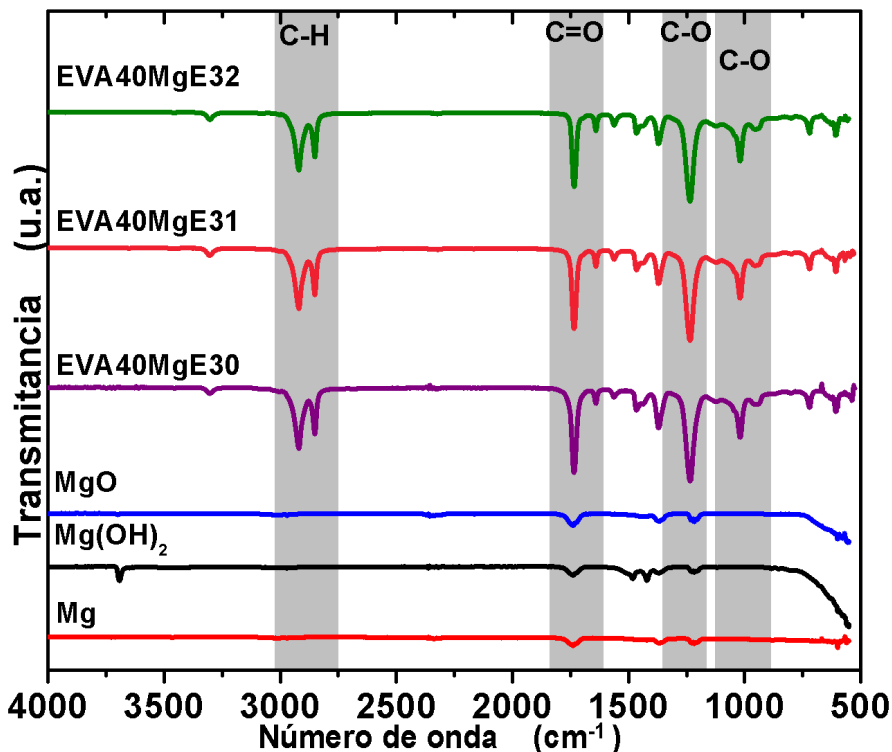
Con el fin de monitorear el comportamiento o estabilidad del Mg en el sistema EVA/Mg se llevó a cabo un breve estudio de envejecimiento de los compuestos a través de analizar los espectros FT-IR y los patrones DRX durante 1 mes y 2 meses después de haber sido procesado, considerando los tres ciclos de procesamiento de extrusión E1, E2 y E3 (**Figuras 61-66**). Se sabe que el Mg es inestable a condiciones ambientales, ya que tiene alta reactividad con el oxígeno y la humedad del aire provocando la formación de óxido de magnesio y/o de hidróxido de magnesio. Se consideró analizar el sistema con EVA40 dado que tiene la mayor permeabilidad a los gases por tener el mayor contenido de acetato de vinilo (40 %), el cual es mayormente polar y puede formar puentes de hidrógeno con la humedad del ambiente.



**Figura 61.** Espectros FT-IR de las muestras Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO y los compuestos EVA40/Mg en el 0, 1 y 2 meses después de haber sido procesado, primer ciclo de extrusión.



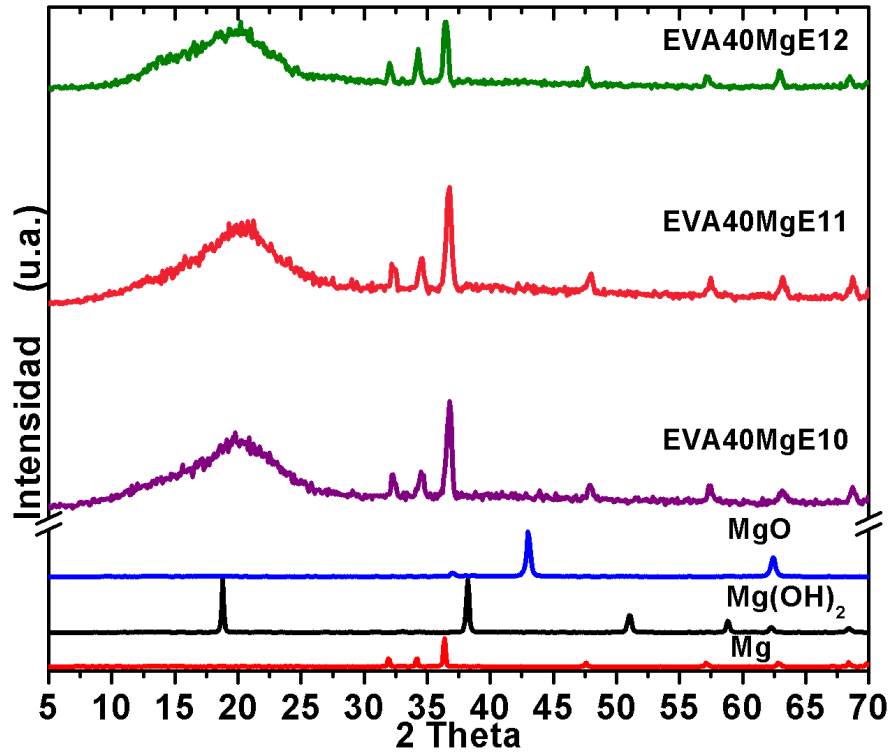
**Figura 62.** Espectros FT-IR de las muestras Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO y los compuestos EVA40/Mg en el 0, 1 y 2 meses después de haber sido procesado, segundo ciclo.



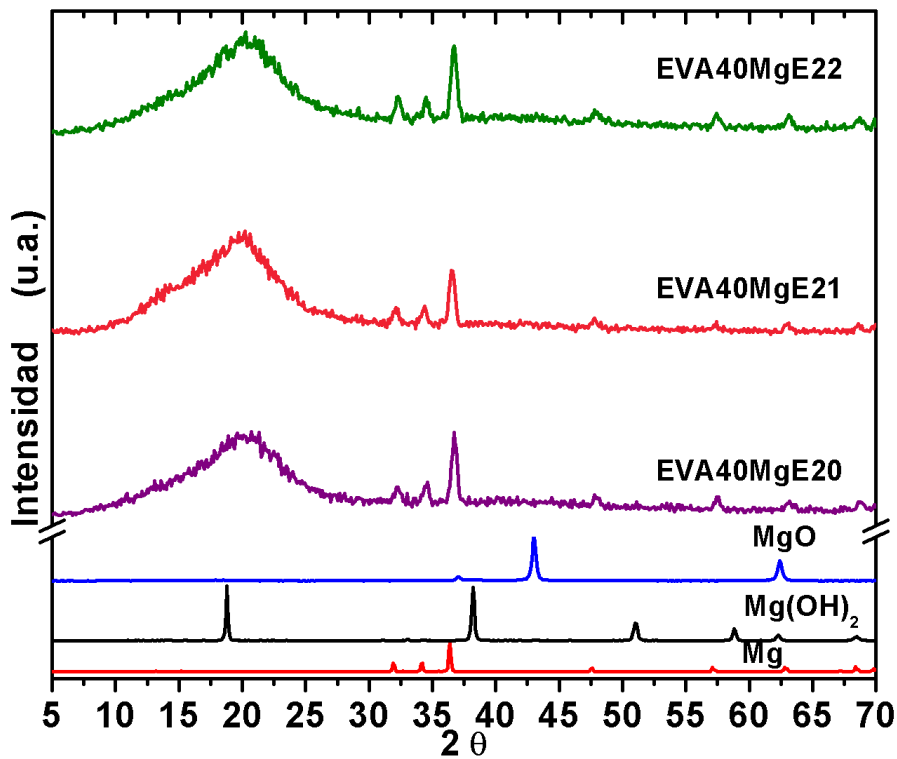
**Figura 63.** Espectros FT-IR de las muestras Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO y los compuestos EVA40/Mg en el 0, 1 y 2 meses después de haber sido procesado, tercer ciclo.

En todos los casos en los espectros FT-IR las bandas de absorción de los enlaces característicos del copolímero EVA40 y del compuesto EVA/Mg no se modifican en los meses de prueba. La evidencia de cambio sería la presencia de la señal alrededor de 3700 cm<sup>-1</sup> y la caída de la señal del espectro alrededor de 750 cm<sup>-1</sup>. Por lo tanto, el Mg incluido en EVA permanece estable durante los 2 meses siguientes.

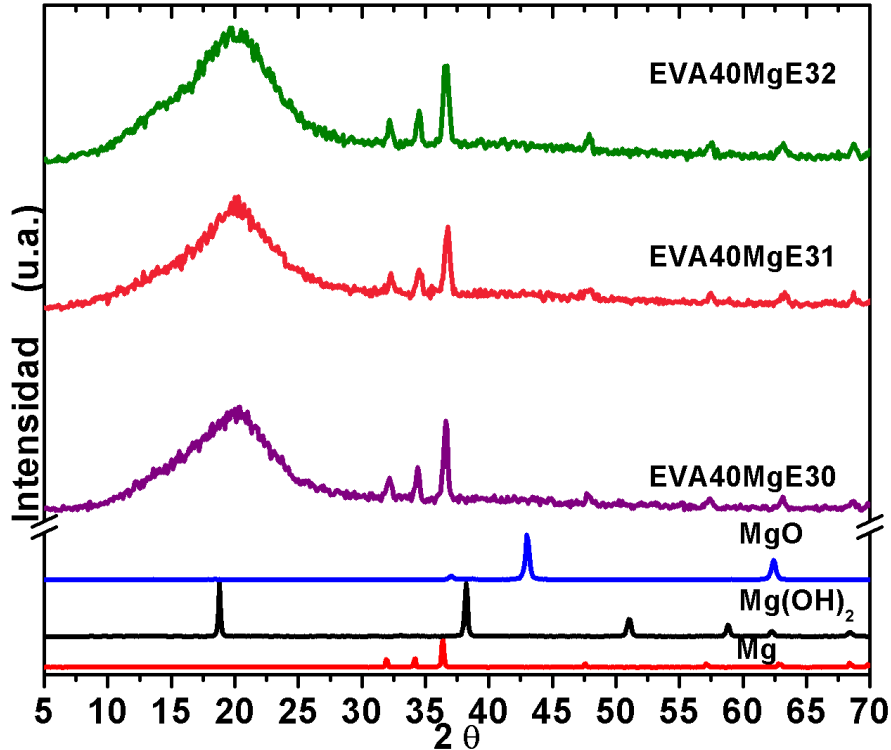
En las **Figuras 64, 65 y 66** se muestran los patrones de DRX representativos de los sistemas bajo el estudio previamente indicado, específicamente de la mezcla EVA40/Mg función del número de procesos de extrusión (E1, E2 y E3).



**Figura 64.** Patrones DRX de las muestras Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO y los compuestos EVA40/Mg en el 0, 1 y 2 meses después de haber sido procesado; primer ciclo de procesamiento.



**Figura 65.** Patrones DRX de las muestras Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO y los compuestos EVA40/Mg en el 0, 1 y 2 meses después de haber sido procesado, segundo ciclo.



**Figura 66.** Patrones DRX de las muestras Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO y los compuestos EVA40/Mg en el 0, 1 y 2 meses después de haber sido procesado, tercer ciclo.

Los patrones de DRX de los compuesto EVA40/Mg muestran solo picos de magnesio en  $2\theta = 32, 34, 37, 48, 57, 63$  y  $67$  y no presentan otros picos relacionados con hidróxido de magnesio u óxido de magnesio, que son las posibles especies de magnesio en lo cual el magnesio puede transformarse. Esto confirma los resultados de estabilidad de Mg en EVA mostrados por FT-IR.

## 8. CONCLUSIONES

- ❖ Se obtuvieron materiales compuestos EVA/Mg<sub>esp</sub> con diferentes características y dispersiones de las especies del Mg (Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> y MgO) en copolímeros de EVA con diferente contenido de VA (18, 28 y 40 % en peso), dependiendo también del ciclo de extrusión (E1, E2 y E3).
- ❖ El segundo y tercer ciclo de extrusión son mejores que solo un ciclo de extrusión para dispersar a las especies del Mg en EVA.
- ❖ Las mejores dispersiones de las especies del Mg en EVA fueron con hidróxido de magnesio y nitruro de magnesio, y utilizando EVA40.
- ❖ No se observó degradación del EVA por efecto del reprocesamiento o presencia de las especies del Mg ni tampoco interacciones de enlace del EVA con el Mg<sub>esp</sub>.
- ❖ La cristalinidad del EVA no se afectó con los ciclos de procesamiento.
- ❖ El Mg metálico permanece estable cuando está incorporado al copolímero EVA, no cambia su estructura a óxido de magnesio ó hidróxido de magnesio, tal como sucede a condiciones ambientales.

## 9. PERSPECTIVAS DE TRABAJO

- ❖ Con el fin de lograr una mayor compatibilidad y dispersión de las especies del Mg en EVA, se recomienda reducir el tamaño de las especies del Mg y de los pellets de EVA antes de ser mezclados físicamente e introducidos al extrusor.
- ❖ Realizar las pruebas de permeabilidad a gases de los materiales para establecer un comportamiento de permeabilidad selectiva.
- ❖ Realizar los análisis de los materiales mediante microscopía electrónica con el fin de confirmar la dispersión de las especies del Mg en EVA.
- ❖ Realizar las cinéticas de adsorción-desorción de hidrógeno en los materiales compuestos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Allen S. N., Edge M., Rodriguez M., Liauw M. C., Fontan E., (2000). Aspects of the thermal oxidation of ethylene vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability* 68 363-371.
- Aranda P., Planells E., Llois J., (2000). Magnesio. *Ars pharmaceutica* 41: 1; 91-100.
- Artiaga R., Mier J. L. y Varela A., (1997). Transformación de materiales polímeros. Universidade da Coruña. Edición 1 pag. 99.
- Atkins P. W. y Jones L. L., (2007). Principios de Química: los caminos del descubrimiento. 3º Edición. Editorial medica panamericana S.A. pág. 578.
- Bardhan R., Ruminski M. A., Brand A. and Urban J. J., (2011). Magnesium nanocrystal-polymer composites: A new platform for designer hydrogen storage materials. *Energy and Environmental Science*. 4, 4882.
- Beltrán R. M. y Marcilla G. A., (2012). Tecnología de polímeros. Publicaciones Universidad de Alicante. Edición 1 pág. 86-165.
- Besednjak D. A., (2005). Materiales compuestos procesos de fabricación de embarcaciones. Primera edición. Edicions de la Universitat Politècnica de Catalunya. Pág. 16.
- Bidsorkhi H. C., Adelnia H., Pour R. H., Soheilmoghaddam M., (2015). Preparation and characterization of ethylene-vinyl acetate/ halloysite nanotube nanocomposites. *Journal of Materials Science*, Volume 50, Issue 8, 3237-3245.
- Bidsorkhi H. C., Soheilmoghaddam M., Pour R. H., Adelnia H., Mohamad Z., (2014). Mechanical, thermal and flammability properties of ethylene-vinyl acetate (EVA)/sepiolite nanocomposites. *Polymer Testing* 37 117-122.
- Boldú O. J. L. y Cabañas M. J. G., (2001). Difracción de rayos X por polvos. *Cristalografía Tercer Congreso Nacional*. 12 al 16 de noviembre, en Hermosillo Sonora, México. Pag. 1-27.
- Borrás J. J., (2006). Química inorgánica, Tema 8-9: Compuestos de hidrógeno. Disponible en:

[https://roxanaica2015.files.wordpress.com/2015/10/tema\\_8\\_b\\_hidruros.pdf](https://roxanaica2015.files.wordpress.com/2015/10/tema_8_b_hidruros.pdf)

Accesado: 22/09/2016.

- Chang R., (2002). Química General, séptima edición. McGrawHill, Interamericana. Pags. 121, 122, 140, 312, 681, 820, 828, 829, 840-842, 845.
- Cotarelo M. M. A., Vázquez P. L. J., Huerta A. J. F., (2008). Síntesis de polímeros conductores obteniendo a partir de dímeros de Anilina. Tesis Doctorales. Universidad de Alicante. Pag. 28-30.
- DOE, (2001). Data from the U.S. Department of Energy (DOE) and Ward's communications. Disponible en: <http://greenecon.net/page/3>. Accesado: 22/09/2016.
- Frost L. R. and Kloprogge J. T., (1999). Infrared emission spectroscopic study of brucite, Spectrochimica, Acta Part A, pp. 2195-2205.
- González B. J., (2008). Prácticas de Difracción de Rayos X, DRX. Universidad Carlos III de Madrid. Disponible en: [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas2/Practicas\\_de\\_DRX.pdf/view](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas2/Practicas_de_DRX.pdf/view). Accesado: 01/09/2014.
- Groover P. M., (1997). Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas. Primera edición. Prentice Hall. pág. 234.
- Hao L., Zhu C., Mo X., Jiang W., Hu Y., Zhu Y., Chen Z., (2003). Preparation and characterization of Mg(OH)<sub>2</sub> nanorods by liquid-solid arc discharge technique. Inorganic Chemistry Communications 6 229-232.
- Humana R. M., Visintin A., Castro E. B., (2013). Desarrollo y evaluación de electrodos y prototipos de batería recargable. Tesis de Doctoral, Universidad Nacional de la Plata, Argentina.
- imepi, (2014). Instituto mexicano de la pirotenia. Disponible en: [http://imepi.edomex.gob.mx/folleto\\_manuales](http://imepi.edomex.gob.mx/folleto_manuales). Accesado: 22/09/2016.
- Jeon K.J., Moon H.R., Ruminski A.M., Kisielowski C., Bardhan R. and Urban J.J., (2011). Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts. Nature Materials Vol 10 286-290.

- Jerez M. R. A., (2013). Obtención de compositos metaestables del sistema Mg-Co-Cu, para almacenamiento de hidrógeno. Tesis licenciatura, Universidad de Santiago de Chile. Pags 7-9.
- Kanagaprabha S., Asvinimeenaatci A.T., Rajeswarapalanichamy R., Iyakutti K., (2012). First principles study of pressure induced structural phase transition in hydrogen storage material-MgH<sub>2</sub>. *Physica B*407, 54-59.
- Kuila T., Khanra P., Kumar M. A., Hoon K. N., Hee L. J., (2012). Functionalized-graphene/ethylene vinyl acetate co-polymer composites for improved mechanical and thermal properties. *Polymer Testing* 31 282–289.
- Li S., Chen Z., Li T., Jiang Q., Wang Y., Zhang W., (2014). Electrophoretic deposition of crack-free magnesium oxide-coated tin oxide film and its application in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* 133, 275-282.
- Liu L., Hu J., Zhuo J., Jiao C., Chen X., Li S., (2014). Synergistic flame retardant effects between hollow glass microspheres and magnesium hydroxide in ethylene-vinyl acetate composites. *Polymer Degradation and Stability* 104 87-94.
- Makridis S. S., Gkanas E. I., Panagakos G., Kikkinides E. S., Stubos A. K., Wagener P., Barcikowski S., (2013). Polymer-stable magnesium nanocomposites prepared by laser ablation for efficient hydrogen storage. 38 11530-11535.
- Martínez G. A., Martín M. J. M., López M. J., (1999). Tratamiento de copolímeros EVA mediante descarga corona influencia de la naturaleza y contenido de diferentes cargas. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante. 3-10, 54, 55, 67-93.
- Modesti M., Lorenzetti A. Bon D., Besco S., (2005). Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. *Polymer* 46 10237-10245.
- Montaña A. J. F., (2004). Producción de láminas y películas. UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN SIMON. Disponible en: <http://materias.fcyt.umss.edu.bo/tecno-II/>. Accesado: 08/09/2015.

- Morhain C. y Velasco P. J. I., (2001). Microestructura y propiedades mecánicas de compuestos de polipropileno con hidróxido de magnesio y de aluminio moldeados por inyección. Tesis de Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Cap 3. Pag 69-88.
- Nordberg G., Langard S., Sunderman J. W. F., Mager S. J., Osinsky D. Markkanen P. and Bertram D.D., (2000). Cap. 63. Metales: propiedades químicas y toxicidad en Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, Edición 4, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, España. Pag., 63.24 y 63.25.
- Paszkowicz W., Knapp, M. Domagala J.Z., Kamler G., Podsiadloc S., (2001). Low-temperature thermal expansion of  $Mg_3N_2$ . Journal of Alloys and Compounds 328 272-275.
- Pourdanesh F., Jebali A., Hekmatimoghaddam S., Allaveisie A., (2014). In vitro and in vivo evaluation of a new nanocomposite, containing high density polyethylene, tricalcium phosphate, hydroxyapatite, and magnesium oxide nanoparticles. Materials Science and Engineering C 40 382-388.
- Ramírez-Vargas V. E., Navarro-Rodríguez. D., Blanqueto-Menchaca A.I., Huerta-Martinez B. M., Palacios-Mezta M., (2004). Degradation effects on the rheological and mechanical properties of multi-extruded blends of impact-modified polypropylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate). Polymer Degradation and Stability 86 301-307.
- Ramírez-Vargas E., Valera-Zaragoza. M., Sánchez-Valdes S., Hernandez-Valdez J.S., Ibarra-Castillo. F.F., (2009). Effect of processing conditions on the structural morphology of PP EP/EVA/organoclay ternary nanocomposites. Polym. Bull. 62:391-403.
- Rehim M. H. A., Ismail N., Badawy A. E. A. A. Turky G., (2011). Poly phenylenediamine and its  $TiO_2$  composite as hydrogen storage material. Materials Chemistry and Physics 128 507–513.
- Ruminsk A. M., Bardhan R., Brand A., Urban J. J., (2011). Future prospects for hydrogen storage in designer nanocomposites. Future Science Ltd 2(6), 591–594.

- Sadeghia M., Khanbabaie G., Saeedi D. A. H., Sadeghic M., Aravanda M. A., Akbarzadec M, Khattia S., (2008). Gas permeation properties of ethylene vinyl acetate-silica nanocomposite membranes. *Journal of Membrane Science* 322 423-428.
- Sempere A. J. F. Marcilla G. A. Reyes L. J. A., (2002). Estudio de los procesos de reticulado, espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE: Métodos Cinéticos. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Alicante. Pag 12-22
- Shao H., Xin G., Zheng J., Lib X., Akiba E., (2012). Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage. *Nano Energy* 1, 590-601.
- Shriver and Atkins P., 2010. *Inorganic Chemistry*. Fifth edition pag. 310.
- Skoog D.A., Holler F.J., Niema T.A., (2001). Principio de análisis instrumental. McGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA,S.A.U .Quinta edición. Pág. 593-596.
- Smith W. F. y Hashemi J., (2004). Fundamentos de la ciencia e Ingeniería de materiales. Cuarta edición. McGrawHill, Interamericana. págs. 6-7 y 641-684.
- Troya C.J.J., Carral C. L., Álvarez F. C., and Rodríguez G. J., (2012). Estudio comparativo del uso de hidrógeno frente a combustibles fósiles en motores de combustión interna en buques. Universidad de La Coruña. VII Simposio Marítimo Panamericano Symmtechnaval, IPEN (Instituto Panamericano de Ingeniería Naval) Journal de Noviembre No. 32.
- Wang H., Zhang J., Liu J.W., Ouyang L.Z. and Zhu M., (2013). Improving hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> by addition of alkali hydroxides. *International journal of hydrogen energy* 38, 10932-10938.
- Wang L., Li B., Yang M., Chen C., Liu Y., (2011). Effect of Ni cations and microwave hydrothermal treatment on the related properties of layered double hydroxide–ethylene vinyl acetate copolymer composites. *Journal of Colloid and Interface Science* 356 519-525.
- Yan H., Xue-hu Z., Li-qiao W. Xu-guang L., Bing-she X., (2009). Hydrophobic magnesium hydroxide nanoparticles via oleic acid and poly(methyl methacrylate)-grafting surface modification. *Powder Technology* 193 125–129.

- Yang K. and Ozisik R., (2006). Effects of processing parameters on the preparation of nylon 6 nanocomposites. *Polymer* 47 2849–2855.
- Zhu C., Hayashi, H., Saita, I., and Akiyama, T., (2009). Direct Synthesis of MgH<sub>2</sub> Nanofibers at Different Hydrogen Pressures. *International journal of hydrogen energy*; 34, 17; 7283-7290.
- Zubitur M., (2009). Materiales compuestos. Departamento de Ingeniería Química y Medio ambiente. Universitaria Politecnica de Donostia, Universidad del Pais Vasco/Ecuakal Herriko Unibersitatea. Disponible en: [http://cvb.ehu.es/open\\_course\\_ware/castellano/tecnicas/materia\\_comp/guia-docente/](http://cvb.ehu.es/open_course_ware/castellano/tecnicas/materia_comp/guia-docente/) Accesado: 24/04/2014.

## ANEXO A

### TALLERES, CURSOS Y TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS:

- TALLER “SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN MATERIALES ORDENADOS” CELEBRADO LOS DÍAS 14 Y 15 DE NOVIEMBRE DE 2013 EN EL CICATA-IPN. UNIDAD LEGARIA, MÉXICO D.F. 18 HORAS.
- CURSO BASICO DE MICROSCOPIO ELECTRÓNICA DE BARRIDO CELEBRADO SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.; 4 AL 7 DE AGOSTO, 2014 CON DURACION DE 12 HORAS.
- CURSO PRE-CONGRESO “TECNOLOGÍAS DEL HIDRÓGENO PARA UN FUTURO SUSTENTABLE” EN EL MARCO DEL XVI INTERNACIONAL CONGRESO OF THE MEXICAN HYDROGEN SOCIETY CANCUN Q. ROO, 30 DE SEPTIEMBRE DEL 2014 Y AI CONGRESO “TECNOLOGÍAS DEL HIDRÓGENO PARA UN FUTURO SUSTENTABLE” EN EL MARCO DEL XVI INTERNACIONAL CONGRESO OF THE MEXICAN HYDROGEN SOCIETY CANCUN Q. ROO, 30 DE SEPTIEMBRE DEL 2014.
- FOR THE POSTER PRESENTATION “MG-EVA COMPOSITES WITH SELECTIVE PERMEABILITY AS AN HYDROGEN STORGE MATERIAL” AT THE XIV INTERNATIONAL CONGRESS OF THE HYDROGEN SOCIETY. CANCÚN, Q.ROO, 30 DE SEPTIEMBRE DE 2014.
- PARTICIPACIÓN EN EL OPENLAB DE CRISTALOGRAFÍA Y PRACTICAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X; 18 AL 21 NOVIEMBRE DEL 2014. EN LA SESIÓN DE CARTELES OPENLAB DE CRISTALOGRAFÍA Y PRACTICAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X. 18 AL 21 NOVIEMBRE DEL 2014.
- PRESENTACIÓN DEL TRABAJO TITULADO: “STUDY OF THE CHEMICAL AND PHYSICAL BEHAVIOR OF THE COMPOSITE EVA-Mg<sub>spe</sub> DENTRO DE LA IV REUNIÓN DE USUARIOS MEXICANOS DE RADIACIÓN SINCROTRÓN

(MESYRUM 2014); 27 Y 28 DE NOVIEMBRE 2014, UNIVERSIDAD DEL MAR HUATULCO, OAXACA, MÉXICO.

- LA PARTICIPACIÓN EN LA 5ª REUNIÓN DE USUARIOS DE LUZ SINCROTRÓN CUERNAVACA, MOR., 11 DE AGOSTO DE 2015 Y AL CONGRESO DE LA 5ª REUNIÓN DE USUARIOS DE LUZ SINCROTRÓN CUERNAVACA, MOR., 12 AL 14 DE AGOSTO DE 2015
- CURSO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) EN POLICRISTALES, PRIMERA PARTE "CASO UNIDIMENSIONAL" CON UNA DURACIÓN DE 4 HORAS Y AL CURSO TAMBIÉN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) EN POLICRISTALES, SEGUNDA PARTE "CASO BIDIMENSIONAL" CON UNA DURACIÓN DE 4 HORAS, DENTRO DE LAS ACTIVIDADES PRECONGRESO DE LA 5ª REUNIÓN DE USUARIOS DE LUZ SINCROTRÓN CUERNAVACA, MOR., 11 DE AGOSTO DE 2015 Y AL CONGRESO DE LA 5ª REUNIÓN DE USUARIOS DE LUZ SINCROTRÓN CUERNAVACA, MOR., 12 AL 14 DE AGOSTO DE 2015.
- PARTICIPACIÓN EN EL TALLER INTRODUCCIÓN A LA TRANSFERENCIA DE CONOCIMIENTO EN LA UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN, CAMPUS TUXTEPEC, OAXACA, MÉXICO. SEPTIEMBRE 17 Y 18, 2015.
- PARTICIPACIÓN "TALLER BÁSICO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS-X (XAS)".UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN. TUXTEPEC, OAXACA, MÉXICO 20-22 DE OCTUBRE 2015.
- PARTICIPACIÓN EN EL CURSO: DIFRACCIÓN DE NEUTRONES 12 HORAS 8 AL 11 DE NOVIEMBRE DE 2015, ACAPULCO, GUERRERO, MÉXICO.
- PARTICIPACIÓN CON EL TRABAJO TITULADO: ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS EVA/MG. 8 AL 11 DE NOVIEMBRE DE 2015, ACAPULCO, GUERRERO, MÉXICO.
- ASISTENCIA AL CURSO: RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EN ESTADO SÓLIDO Y SESIÓN DE LABORATORIO, DURANTE LOS DÍAS 18 A 21 DE ENERO DE 2016, CON DURACIÓN 6 H. CURSO QUE TUVO LUGAR EN LA SALA CUICACALLI DE LA UAM-IZTAPALAPA.

- PARTICIPANTE DEL SIMPOSIO, QUE TUVO LUGAR LOS DÍAS 18 A 22 DE ENEROS 2016, EN LAS INSTALACIONES DE LA UAM-IZTAPALAPA.
- PARTICIPACIÓN CON EL POSTER DE INVESTIGACIÓN TITULADO: “ANALISIS MEDIANTE IR, DRX y  $ss$ -RMN DEL ENCANPSULADO DE  $Mg_3N_2$  EN EVA-40” PRESENTADO EL DIA 22 DE ENERO DE 2016 EN LAS INSTALACIONES DE LA UAM-IZTAPALAPA.
- RECONOCIMIENTO POR HABER OBTENIDO EL TERCER LUGAR EN EL TERCER CONCURSO DE CARTELES CIENTÍFICOS DENTRO DEL MARCO DE LA 4° REUNIÓN DE MATERIALES NANOTECNOLOGÍA Y CIENCIA APLICADAS A GUADALUPE PALACIOS HERNANDEZ, ALEJANDRO APARICIO-SAGUILÁN, MARIO VALERA-ZARAGOZA, ERICK A. JUÁREZ-ARELLANO POR LA PRESENTACIÓN DEL CARTEL TITULADO: “DESARROLLO DE COMPUESTOS EVA/ $Mg_{esp}$  COMO SOPORTE PARA MATERIALES ALMACENADORES DE HIDRÓGENO”

## ANEXO B

### Técnicas de Caracterización.

#### Microscopio óptico con contraste de fase.

El microscopio óptico de fase ilumina el espécimen con un cono hueco de luz, como en el microscopio en campo oscuro. Sin embargo, en el microscopio de fase el cono de luz es más estrecho y entra en el campo de visión del objetivo, que contiene un dispositivo en forma de anillo que reduce la intensidad de la luz y provoca un cambio de fase de un cuarto de la longitud de onda. Este tipo de iluminación provoca variaciones minúsculas en el índice de refracción de un espécimen transparente, haciéndolo visible. Este tipo de microscopio es muy útil a la hora de examinar tejidos vivos, por lo que se utiliza con frecuencia en biología y medicina. En la **Figura 67** se muestra el microscopio óptico con contraste de fase marca Leica modelo DM 300 utilizado.



**Figura 67.** Microscopio óptico con contraste de fase marca Leica modelo DM 300.

#### Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para obtener una imagen por la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) la superficie de una muestra sólida se barre mediante un rastreo programado (raster pattern) con un haz de electrones muy fino focalizado o con una sonda adecuada. El rastreo programado es similar al utilizado en un tubo de

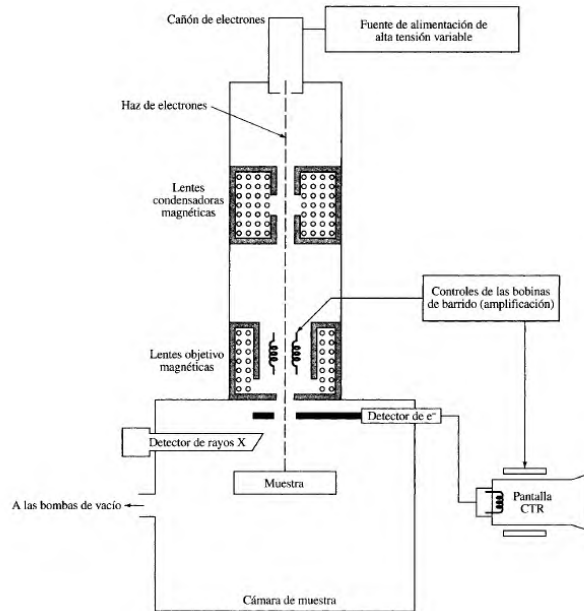
rayos catódicos o en un aparato de televisión, en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta (dirección X), vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo (dirección Y) con un incremento establecido. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Durante este proceso de barrido se recibe una señal por encima de la superficie (dirección Z) y se almacena en un sistema computarizado donde posteriormente se convierte en una imagen.

En un microscopio electrónico de barrido como consecuencia del barrido se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, y fotones, esto último debido a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son:

- ❖ electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y
- ❖ emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones.

La **Figura 68** muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio electrónico de barrido y una microsonda electrónica de barrido. Utiliza un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones, mientras que el microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X.

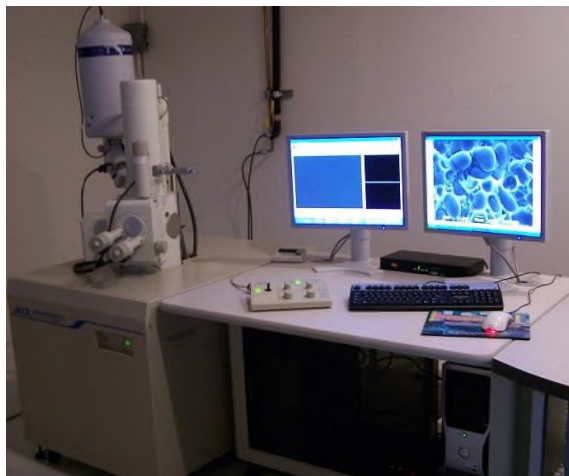
Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones X e Y se utilizan también para llevar a cabo los barridos horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos (CRT; por sus siglas en inglés). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector con el CRT. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación uno a uno entre la señal producida en una posición particular  $n$  de la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla de CRT.



**Figura 68.** Esquema de un microscopio electrónico de barrido (MEB).

El aumento ( $M$ ) alcanzando en la imagen MEB viene dado por:  $M=W/w$  donde  $W$  es la anchura de la pantalla CRT y  $w$  en la anchura de una única línea de barrido a lo largo de la muestra. Puesto que  $W$  es constante, el aumento crece al disminuir  $w$ . la relación inversa entre el aumento y la anchura del barrido en la muestra implica que si un haz de electrones fuera focalizado en un punto infinitamente pequeño podría proporcionar un aumento prácticamente infinito. Sin embargo, muchos otros factores limitan el aumento que se alcanza en un intervalo que va desde  $10x$  a  $100,000x$  (Skoog *et al.*, 2001).

En la **Figura 69** se muestra el microscopio electrónico de barrido (MEB) del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria perteneciente al Instituto Politécnico Nacional (CICATA-IPN Unidad Legaria) donde se llevaron a cabo las mediciones de las muestras.



**Figura 69.** Microscopio electrónico de barrido (MEB), Marca Jeol, Modelo JSM-6390LV.

### **Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).**

La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas espectroscópicas más eficaces. Se basa en el análisis de la información vibracional contenida en un haz de luz infrarroja que incide sobre la muestra.

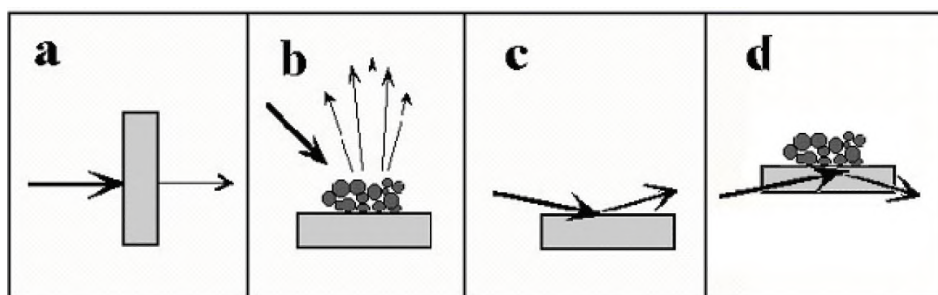
Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja (radiación IR) por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. La región infrarroja se suele dividir en tres regiones.

1. El infrarrojo cercano, que comprende de  $13000$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$
2. El infrarrojo medio, que abarca de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , región en la que se centra el estudio
3. El infrarrojo lejano, que engloba de  $400$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ .

Esta división resulta como consecuencia de los diferentes requerimientos instrumentales necesarios para llevar a cabo los experimentos en función del rango de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) en el que se vayan a realizar los experimentos.

La parte fundamental del análisis de la formación vibracional consiste en la aplicación de una operación matemática como es la transformada de Fourier a la señal (interferograma) que llega al detector. El procesado genera como resultado final un espectro que representa la fracción de radiación infrarroja absorbida (%A) ó transmitida (%T) en función de la energía de vibración (expresada en términos de frecuencia o número de onda). Esta energía de vibración es característica de cada enlace químico, con lo que se facilita la identificación de las especies que tengan modo de vibración activos en el rango del infrarrojo.

Existen varias formas de realizar experimentos de infrarrojo, de entre los que destacan la transmisión, la reflectancia difusa (DRIFT), la reflexión-absorción (FTIRRA) y la reflectancia total atenuada (ATR). Cada uno de ellos se basa en los diferentes modos de interacción del haz de luz con la muestra, como se muestra en la **Figura 70**.



**Figura 70.** Cuatro modos de operación en espectroscopia infrarrojo; **a)** transmisión, **b)** reflectancia difusa, **c)** reflexión-absorción y **d)** reflectancia total atenuada (Cotarelo *et al.*, 2008).

Se muestra en la **Figura 71** el espectrómetro infrarrojo utilizado en este trabajo modelo Spectrum 100 de la compañía Perkin Elmer.



**Figura 71.** Espectrómetro infrarrojo modelo Spectrum 100 de la compañía Perkin Elmer.

### **Difracción de rayos X.**

Los rayos X son las radiaciones de longitud de onda más corta que se atribuyen a cambios reversibles en la energía de los sistemas atómicos. Al igual que la luz visible, se originan en el salto de un electrón de una órbita a otra en el interior del átomo. Para producirlos eficientemente, se disparan electrones de alta velocidad “alta energía” (la velocidad de la luz) sobre un trozo de “metal pesado”. Los rayos se originan en las transiciones entre los electrones de más profundos niveles de energía de los átomos. Puesto que existen a partir de esos niveles, es evidente que debe establecerse una serie razonablemente bien definida de frecuencias de rayos X para cada tipo de átomo. Para clasificar las frecuencias convenientemente, se considera que los átomos consisten en una serie de capas de electrones que rodean a un núcleo.

Los rayos X son radiaciones cuya longitud de onda oscila entre  $0.02 \text{ \AA}$  a  $100 \text{ \AA}$  y al igual que la luz ordinaria, se manifiesta en forma de energía radiante, siendo emitidos por los átomos debido a profundas perturbaciones en sus estructura electrónicas. El fenómeno es de carácter electromagnético y de la misma naturaleza de la luz visible. W. H. y W. L. Bragg determinaron la ecuación que permite establecer la relación existente, entre la longitud de onda de los rayos X y los espacios interplanares de los cristales. La ecuación establecida por Bragg es la siguiente:  **$n\lambda=2d \text{ sen } \theta$**  donde la distancia interplanar del cristal es  **$d= n\lambda/d \text{ sen } \theta$**

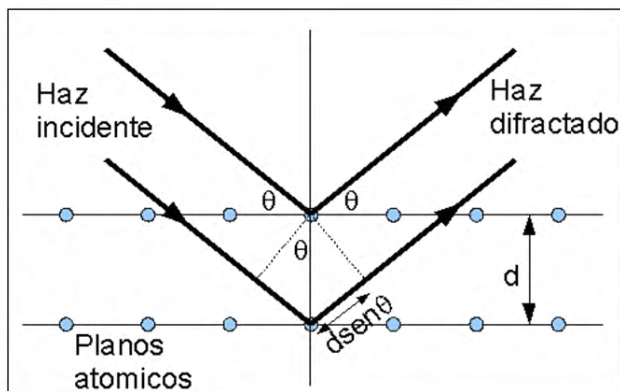
**n=** es un numero entero, numero de orden de reflexión.

- $\lambda$ = es la longitud de ondas de los rayos X.
- $d$ = es la distancia interplanar del cristal.
- $\theta$ = ángulo de Bragg o ángulo de incidencia.

El valor  $\lambda$  es una constante del tubo de rayos X utilizado, que es más definido con el empleo de filtros o monocromadores.

El ángulo  $\theta$  es variado continuamente durante el análisis, pero es un valor medible registrado por el instrumento.

El valor  $d$  es calculado en función de los otros valores. En la **Figura 72** se muestra el esquema y la formula de la ley de Bragg.



$$d = \frac{n \lambda}{2 \operatorname{sen} \theta}$$

**Figura 72.** Ley de Bragg.

Descripción de Bragg:

- ❖ El rayo incidente será dispersado a todo los centros de dispersión, los que se encuentran en los planos de red.
- ❖ Los rayos dispersados a diferentes planos de red deben ser dispersados coherentemente para dar un máximo de intensidad.
- ❖ El ángulo entre el rayo incidente y los planos de red se llama  $\theta$ .
- ❖ El ángulo entre el rayo incidente y el dispersado es  $2\theta$ .
- ❖ El ángulo  $2\theta$  de la máxima intensidad es llamado ángulo de Bragg (Boldú y Cabañas, 2001).

### **Difracción de rayos X en polímeros.**

Los métodos de difracción y dispersión especialmente la difracción de rayos X constituyen las técnicas más poderosas para el estudio del estado sólido de polímeros. En general, la mayor parte de la información útil se obtiene en polímeros que forman fibras orientadas, son microcristalinos o están constituidos por cristales simples (monocristales). Los experimentos realizados con difracción de rayos X dan lugar a los siguientes tipos de información:

- ❖ Estimación del grado de cristalinidad de la muestra.
- ❖ Determinación de la orientación de los cristales.
- ❖ Análisis de la microestructura del polímero. Es decir, la forma en la que se empaquetan los cristales y los bucles de las cadenas.
- ❖ Determinación de la estructura molecular, incluyendo la conformación de la cadena y las posiciones de los átomos individuales (González, 2008).

En este trabajo se utilizó difracción de rayos X para (**Figura 73**) distinguir el comportamiento cristalino del polímero EVA y de las especies de Mg.



**Figura 73.** Difractómetro de rayos x, modelo: D8 Advance, marca: Bruker AXS serie HX-L4-102.