



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

SISTEMAS ENERGÉTICOS

FACULTAD DE INGENIERÍA

**“MÉTODO DE DEGRADACIÓN ACELERADA DE PET EMPLEANDO UN
CONCENTRADOR SOLAR PARABÓLICO COMPUESTO”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

LOL-CHEN ALEGRÍA MEJÍA

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. MIRIAM SÁNCHEZ POZOS

CODIRECTOR:

DR. NOEL LEÓN ALBITER

Toluca, México, 17 de septiembre 2024

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
Planteamiento del problema	5
Justificación	6
Hipótesis	7
Objetivo General	7
Objetivos particulares	7
ESTADO DEL ARTE.....	8
1.1 Degradación de polímeros empleando energía solar	8
1.2 Foto degradación del PET	10
1.2.1 Productos de foto degradación del PET	11
1.3 Termo degradación del PET	12
1.3.1 Productos de termo degradación del PET	13
MARCO TEÓRICO	16
2.1 Energía solar y estructura del sol	16
2.1.1 Radiación solar y espectro electromagnético	17
2.2 Concentrador Parabólico Compuesto (CPC)	20
2.2.1 Relación de concentración	23
2.3 Poli (Tereftalato de Etileno)	26
2.4 Foto y Termo degradación de polímeros	29
2.4.1 Generalidades de degradación polimérica	29
2.4.2 Foto degradación	30

2.4.3	Termo degradación	36
2.5	Métodos de envejecimiento de materiales.....	38
2.5.1	Factores de influencia en pruebas de envejecimiento	40
2.6	Técnicas de Caracterización	42
2.6.1	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier [FTIR]	42
2.6.2	Calorimetría Diferencial de Barrido [DSC]	44
2.6.3	Análisis Termogravimétrico [TGA]	45
2.6.4	Viscosimetría.....	47
2.6.5	Análisis Dinámico Mecánico [DMA]	48
2.3.6	Microscopía Electrónica de Barrido [SEM]	50
 METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL		52
3.1	Características de la unidad experimental	52
3.2	Exposición en Concentrador Parabólico Compuesto (CPC).....	52
3.3	Exposición en cámara de intemperismo acelerado (QUV).....	56
3.4	Normatividad y condiciones de las técnicas de caracterización	58
3.5	Diseño Experimental	62
3.5.1	Análisis de Varianza [ANOVA]	65
 RESULTADOS Y DISCUSIÓN		67
4.1	Condiciones de exposición de PET en CPC	67
4.2	Resultados de caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	69
4.2.1	Material de referencia	69
4.2.2	Resultados de primer calentamiento	73
4.2.3	Resultados de cristalinidad.....	76
4.2.4	Resultados del segundo ciclo	80
4.2.5	Resultados de tercer ciclo	81
4.3	Resultados de caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA).....	83
4.4	Resultados de caracterización mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	85
4.5	Resultados de Viscosimetría.....	90

4.6 Resultados de Análisis Dinámico-Mecánico (DMA)	91
4.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	93
4.8 Resultados del análisis estadístico (ANOVA)	94
4.9 Ecuaciones de regresión lineal múltiple	97
CONCLUSIONES, APORTACIONES Y RECOMENDACIONES	100
REFERENCIAS	104
ANEXOS	111
Láminas reflectoras MIRO-SUN	111
Sensores de radiación Ahlborn Almemo	112
Cálculos y resultados para orientación del CPC	113
Procedimiento para medición de condiciones de operación en el concentrador parabólico compuesto (CPC)	115
Formato para registro de radiación y temperatura	117
Referencias de foto y termo degradación de PET	118
Artículo publicado en Polymer Bulletin (Springer Nature)	119

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Técnicas de caracterización empleadas en los artículos consultados.....	15
Tabla 2.1 Transiciones cuánticas por regiones del espectro electromagnético (adaptada de Skoog y West, 2015).....	19
Tabla 2.2 Valores promedio de propiedades del PET (adaptada de Awaja F., 2005; Robertson G.L., 2013).....	27
Tabla 2.3 Ejemplos de energías de enlace en compuestos orgánicos (Wypych G., 2020).....	31
Tabla 2.4 Ejemplos de cromóforos y sus máximos de absorbancia (adaptada de Owen T., 2000; Gary D., 2009).....	34
Tabla 2.5: Ejemplos de modelos de predicción de vida útil de materiales poliméricos.....	39
Tabla 3.1 Ángulos de orientación del CPC	54
Tabla 3.2 Tiempo de concentración solar por intervalo de exposición en CPC.....	55
Tabla 3.3 Condiciones de ejecución DSC.....	58
Tabla 3.4 Condiciones de ejecución TGA.....	59
Tabla 3.5 Condiciones de ejecución FTIR.....	59
Tabla 3.6 Condiciones para determinación de viscosidad.....	60
Tabla 3.7 Condiciones para ejecución de DMA.....	61
Tabla 3.8 Condiciones para ejecución de SEM.....	61
Tabla 3.9 Condiciones climatológicas mensuales durante exposición de PET en CPC.....	63
Tabla 3.10 Niveles factoriales para la etapa experimental 1.....	63
Tabla 3.11 Tratamientos para la etapa experimental 1.....	64
Tabla 3.12 Tratamientos para la etapa experimental 2.....	64
Tabla 4.1 Radiación promedio UV-A durante exposición en CPC.....	67
Tabla 4.2 Temperaturas máximas en el CPC durante exposición de PET.....	68
Tabla 4.3 Propiedades térmicas del PET de referencia.....	69
Tabla 4.4 Temperaturas de transición vítrea de PET en el primer calentamiento.....	76
Tabla 4.5 Temperaturas de fusión de PET en el primer calentamiento	76

Tabla 4.6	Cristalinidad de especímenes de PET expuestos a degradación.....	77
Tabla 4.7	Referencias sobre cambios de cristalinidad en PET por foto y termo degradación.....	79
Tabla 4.8	Temperaturas de cristalización del PET en el ciclo de enfriamiento.....	81
Tabla 4.9	Temperaturas de fusión del PET en el segundo calentamiento.....	82
Tabla 4.10	Resultados TGA: pérdida de peso, temperatura de descomposición y porcentaje de residuos.....	84
Tabla 4.11	Reducción de absorbancia en grupos funcionales de interés (porcentaje).....	88
Tabla 4.12	Productos de foto y termo degradación del PET	89
Tabla 4.13	Viscosidad Intrínseca de especímenes de PET.....	91
Tabla 4.14	Valores de $Tan\delta$ de especímenes de PET.....	92
Tabla 4.15	Estadísticos de cristalinidad en CPC.....	94
Tabla 4.16	ANOVA de cristalinidad en CPC ($\alpha= 5\%$).....	95
Tabla 4.17	Estadísticos de cristalinidad en CPC y QUV.....	95
Tabla 4.18	ANOVA de cristalinidad en CPC y QUV ($\alpha = 5\%$).....	95
Tabla 4.19	Prueba de significancia para cristalinidad en dispositivos (Prueba Tukey).....	96
Tabla 4.20	Ecuaciones de regresión lineal múltiple para cristalinidad de PET.....	98
Tabla 4.21	Porcentajes de cristalinidad de PET degradado en CPC.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Fusión nuclear en el sol (adaptado de García V.O., 2017).....	17
Figura 2.2 Variación de la radiación solar en el transcurso de un año (Soteris A.K., 2014).....	18
Figura 2.3 Regiones ultravioleta y luz visible en el espectro electromagnético (Q-LAB, 2008)	20
Figura 2.4 Sistema hipotético de concentración sin imágenes (adaptado de Mandala S., 2016)	21
Figura 2.5 Perfil de un CPC con receptor plano (adaptado de Kuo C.W., 2014; Rao S.S., 2014)	22
Figura 2.6 Reflexión de rayos solares en un CPC (adaptado de Waghmare S.A., 2016)	23
Figura 2.7 Relación de concentración y temperatura del receptor en concentradores solares (Duffie J.A., 2013).....	24
Figura 2.8 Aspecto físico del CPC y sus parámetros geométricos: a) CPC en 2D, b) CPC en 3D (Tapia S., 2009).....	25
Figura 2.9 Estructura química de la unidad de repetición del PET (elaboración propia, 2023)	27
Figura 2.10 Regiones de un polímero semi-cristalino (Robertson G.L. 2013)	28
Figura 2.11 Absorción y emisión de radiación (elaboración propia, 2023).....	33
Figura 2.12 Grupo β -metileno en la estructura del PET (Buxbaum, 1968)	37
Figura 2.13 Dímero cíclico formado en la termo degradación del PET (Hujuri U., 2013) .	37
Figura 2.14 Ruptura de cadena del PET por termo degradación (I: ácido carboxílico, II: polímero vinílico) (Hujuri U., 2013).....	38
Figura 2.15 Irradiación provista por lámparas fluorescentes en la región UV-A del espectro solar (Q-LAB, 2008).....	40
Figura 2.16 Diagrama de interferómetro de Michelson (adaptada de Skoog and West, 2015).....	42
Figura 2.17 Espectro infrarrojo de PET de referencia (elaboración propia, 2023)	43
Figura 2.18 Esquema general de un calorímetro de flujo de calor (elaboración propia, 2024).....	44
Figura 2.19 Temperaturas de transición por DSC (Skoog D.A., 2008).....	45
Figura 2.20 Esquema general de un horno termogravimétrico (elaboración propia, 2024).....	46
Figura 2.21 Curvas típicas en Análisis Termogravimétrico (Sarmiento J., 2022)	46

Figura 2.22 Viscosímetro capilar Ubbelohde (ISO 307: 2019).....	47
Figura 2.23 Respuesta de desfase de un material ante un esfuerzo aplicado (adaptado de TA Instruments).....	49
Figura 2.24 Esquema general de viga con doble empotramiento para DMA (adaptado de Sánchez J, 2003).....	50
Figura 2.25 Interacción de haz de electrones con muestras (adaptada de González G., 2006).....	51
Figura 3.1 Concentrador Parabólico Compuesto (CPC) empleado en estudio de degradación	53
Figura 3.2 Espécimenes de PET expuestos en CPC	53
Figura 3.3 Equipo de medición empleado para registro de irradiación en el CPC.....	54
Figura 3.4 Ángulos de orientación para dispositivos solares (adaptada de Duffie J.A., 2013).....	55
Figura 3.5 Cámara de intemperismo acelerado (QUV).....	56
Figura 3.6 Distribución de lámparas UV-A en cámara de intemperismo acelerado.....	57
Figura 4.1 Especímenes de PET empleados en estudio de degradación.....	68
Figura 4.2 Representación de estructura esferulítica y lamelar de polímeros semicristalinos (adaptado de Sánchez J., 2003)	71
Figura 4.3 Curvas DSC de PET de origen	72
Figura 4.4 Curvas DSC de primer calentamiento de PET expuesto en CPC.....	74
Figura 4.5 Curvas DSC de primer calentamiento para especímenes de PET.....	75
Figura 4.6 Resultados de cristalinidad de PET tras exposición en CPC.....	78
Figura 4.7 Curvas DSC de enfriamiento para especímenes de PET.....	81
Figura 4.8 Curvas DSC de segundo calentamiento para especímenes de PET.....	83
Figura 4.9 Termogramas TGA de espécimense de PET (% peso perdido).....	84
Figura 4.10 Temperaturas máximas de descomposición de especímenes de PET.....	85
Figura 4.11 Espectros infrarrojos de especímenes de PET a 730 cm^{-1}	86
Figura 4.12 Espectros infrarrojos de especímenes de PET a 1090 cm^{-1}	87
Figura 4.13 Espectros infrarrojos de especímenes de PET a 1235 cm^{-1}	87
Figura 4.14 Espectros infrarrojos de especímenes de PET a 1711 cm^{-1}	88
Figura 4.15 Espectros infrarrojos de especímenes de PET (3600 cm^{-1} - 600 cm^{-1}).....	90

Figura 4.16 Viscosidad intrínseca de PET de origen y PET expuesto a degradación.....	91
Figura 4.17 Tan δ de especímenes de PET.....	93
Figura 4.18 Microscopías de PET de referencia y PET degradado en CPC durante Febrero-Abril.....	93
Figura 4.19 Efecto de factores en estudio de degradación de PET.....	96
Figura 4.20 Gráficas de cristalinidad por regresión múltiple de PET expuesto en CPC.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS

CPC Concentrador Parabólico Compuesto
UV Radiación Ultravioleta
UV-A Radiación Ultravioleta A
UV-B Radiación Ultravioleta B

LISTA DE ABREVIATURAS EN INGLÉS

PET Poly (Ethylene Terephthalate)
QUV Q-Lab Ultraviolet tester
ASTM American Society for Testing and Materials
PDMS Polydimethylsiloxane
DSET Desert Sunshine Exposure Testing
EMMA Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration
UAWS Ultra-Accelerated Weathering System
NMR Nuclear Magnetic Resonance
DSC Differential Scanning Calorimetry
TGA Thermogravimetric Analysis
FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy
DMA Dynamic Mechanical Analysis
SEM Scanning Electron Microscopy

NOMENCLATURA

Aa Área de apertura
Ar Área de receptor del concentrador solar
Ea Energía de Activación
G' Módulo de almacenamiento
G'' Módulo de pérdida
nm Nanómetros
Hcc Entalpía de cristalización en frío
Hm Entalpía de fusión
Tc Temperatura de cristalización
Tcc Temperatura de cristalización en frío
Tm Temperatura de fusión
Tg Temperatura de transición vítrea
Xc Fracción de cristalinidad
 η Viscosidad intrínseca
 η_r Viscosidad relativa
 θ_a Ángulo de aceptación
 β Pendiente
 \emptyset Latitud
 θ_z Ángulo cenital
 γ_s Ángulo azimutal solar
 λ Longitud de onda

RESUMEN

Los efectos de la radiación solar concentrada sobre las propiedades térmicas, químicas y mecánicas en películas post-consumo de Poli (Tereftalato de Etileno) (PET) son estudiados en el presente trabajo. La exposición de películas fue realizada en un Concentrador Parabólico Compuesto (CPC), y los resultados son comparados con los obtenidos en una cámara de intemperismo acelerado (QUV). La experimentación en CPC comprende los periodos: febrero-abril, mayo-julio y octubre-diciembre con la finalidad de conocer el nivel de degradación bajo distintas condiciones climatológicas en el transcurso de un año. El tiempo de prueba en QUV está en función del barrido focal en el dispositivo solar (tiempo equivalente).

De forma general, el cambio de coloración, fragilización y deformación en el material expuesto en CPC, demuestran que existe un proceso de termo degradación. Las técnicas de caracterización empleadas revelan que la radiación solar concentrada causa una mayor degradación respecto al efecto en QUV, a través de los siguientes hallazgos:

Los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) indican un aumento considerable de cristalinidad en el material expuesto en el concentrador; mientras que los especímenes en QUV tuvieron efectos relacionados a envejecimiento físico. La información de análisis termogravimétrico (TGA) exhibió una disminución de estabilidad térmica y temperatura máxima de degradación de los especímenes tratados, con una tendencia semejante a la observada en DSC. Por otra parte, se obtuvo una reducción de intensidad en los picos de absorción, especialmente en la película expuesta en CPC, y no se identificaron grupos funcionales que indiquen la formación de productos finales de foto o termo degradación. La viscosidad intrínseca del material degradado presentó una reducción máxima de 17 %, atribuible al acortamiento de cadenas poliméricas por efecto de foto degradación. El análisis dinámico-mecánico (DMA) evidenció un detrimento en la respuesta elástica, especialmente en el polímero sometido a concentración solar, lo que es consistente con el agrietamiento superficial observado por microscopía electrónica de barrido (SEM).

ABSTRACT

The effects of concentrated solar radiation on the thermal, chemical, and mechanical properties of post-consumer Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) films are studied in the present research work. The films were exposed to solar radiation using a Compound Parabolic Concentrator (CPC), and the results are compared with those obtained from exposing PET films to conditions established in an accelerated weathering chamber (QUV). The experimentation in CPC includes the periods: February-April, May-July, and October-December to know the level of degradation under different weather conditions for a year. The test time in QUV is a function of the focal sweep on the solar device (equivalent time).

The change in color, embrittlement, and deformation in the material exposed in CPC demonstrate a degradation process. The characterization techniques used reveal that concentrated solar radiation causes greater degradation compared to the effect of QUV, through the following findings:

Differential Scanning Calorimetry (DSC) results indicate a significant increase of crystallinity in the material exposed within CPC, while specimens in QUV exhibited effects related to physical aging. Thermogravimetric Analysis (TGA) showed that the exposed materials were less stable and decomposed faster than the reference polymer, with the same trend observed in DSC. A reduction in intensity was obtained in the absorption peaks, especially in the film exposed in CPC, and no functional groups were identified that indicate the formation of final photo- or thermodegradation products. The intrinsic viscosity of samples subjected to degradation experienced a maximum decrease of 17%, which was attributed to the cleavage of the polymeric chain by photodegradation. The results of the Dynamic Mechanical Analysis (DMA) revealed a decline in the elastic response of the material, particularly in the one subjected to solar concentration, which is consistent with the surface cracking observed by Scanning Electron Microscopy (SEM).

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

La problemática ambiental a la que se enfrenta el desarrollo del ser humano es cada vez más compleja y requiere una mayor velocidad en el planteamiento de soluciones, dada la creciente alteración de ecosistemas por una población que ocupa ya más de la mitad del área terrestre libre de hielo de la tierra (United Nations, 2022). Parte importante de esta contaminación es la rápida generación de residuos sólidos provenientes de empaques plásticos; en los últimos 10 años, se han producido 8300 millones de toneladas de plásticos vírgenes, de los cuales 6300 millones se han convertido en residuos de naturaleza estable y difíciles de degradar en el medio ambiente (Luan X., 2021). En relación a estas generalidades, el contenido del presente documento se desarrolla alrededor de dos amplias temáticas que son, degradación de polímeros sintéticos y concentración solar:

-El término *degradación* en materiales se utiliza para denotar cambios en las propiedades de los mismos a causa de la acción de diversos factores entre los que se encuentran radiación, temperatura, contaminantes, humedad, oxígeno, iones, presencia de solventes, microorganismos, entre otros (Mathew C. 2013). El alcance de este trabajo comprende el análisis de los efectos causados en el PET por foto y termo degradación, debido a que son los mecanismos involucrados en la operación del concentrador solar.

-Concentración solar: existen varios campos de aplicación de la energía solar térmica obtenida mediante colectores, siendo uno de los principales la producción de calor para procesos industriales, especialmente para rangos de baja y media temperatura (González-Santos I., 2014). Los concentradores parabólicos compuestos son un tipo de colectores diseñados para dirigir la radiación incidente en la región focal de dos parábolas con requerimientos mínimos de seguimiento (Kuo C.W., 2014). La aplicación de la concentración energética obtenida en estos dispositivos se encuentra poco explorada en el campo de degradación de materiales poliméricos ya que el principal objetivo de los estudios reportados es la determinación del tiempo de vida útil de componentes expuestos a condiciones ambientales, pruebas de formulaciones para el incremento de durabilidad, así como su empleo en infraestructura agrícola.

En este trabajo se describe la metodología y resultados de la aplicación de un concentrador solar en la degradación de PET con el propósito de establecer una propuesta de disposición de residuos poliméricos, contribuyendo a la disminución de su volumen mediante el empleo de energía renovable. Los resultados de caracterización del material expuesto permitirán conocer el nivel de su degradación en función de las condiciones provistas dentro un concentrador solar parabólico y una cámara de intemperismo acelerado. Para tal propósito, en la introducción se presenta el planteamiento del problema y la justificación que constituyen el motivo para la realización de la investigación, así como la descripción de los objetivos e hipótesis que la rigen. El capítulo 1 corresponde al estado del arte que tiene la finalidad de adquirir un contexto específico de los trabajos reportados en relación a las dos temáticas mencionadas anteriormente y, que por lo tanto constituyen un referente en la

definición de factores y técnicas de caracterización. Posteriormente, en el capítulo 2 se describen los fundamentos teóricos que apoyan en la comprensión conceptual y análisis de la información generada por la experimentación. La metodología y el diseño experimental mediante los cuales se establecen variables y se delimita el estudio, están planteados en el capítulo 3. Los resultados y el análisis de los cambios en propiedades del PET evidenciados mediante las técnicas de caracterización, es discutido en el capítulo 4, el cual constituye la base para el planteamiento de las conclusiones y recomendaciones pertinentes.

En el apartado final de “Anexos” se encuentra información complementaria relacionada a los parámetros de orientación del concentrador solar, especificaciones de instrumentación, condiciones experimentales de referencias, así como los datos de licencia y DOI (Digital Object Identifier) del artículo publicado.

Planteamiento del problema

Los productos plásticos se han incorporado de manera crucial al estilo de vida del ser humano durante los últimos 50 años (Narinder S., 2016), de tal manera que sería difícil imaginar a la sociedad actual desempeñándose sin el uso de estos materiales en áreas tan diversas como construcción, empaques, medicina, electrónica, industrias automotriz y aeroespacial, etc. (Kotiba H., 2013).

Un ejemplo de ello son los polímeros sintéticos convencionales como el Poli (Tereftalato de Etileno), que ha sido utilizado por décadas en una amplia gama de aplicaciones debido - entre otros aspectos- a la facilidad del proceso de producción y a sus favorables propiedades mecánicas. Sin embargo, se trata de un material que posee bajas cualidades de degradación, contribuyendo, por lo tanto, al aumento en la acumulación de residuos sólidos (Mehlika K., 2013).

En dicho contexto cabe recordar que el origen de este material polimérico es un recurso no renovable, es decir, se trata de un derivado del petróleo, cuyo empleo como materia prima petroquímica representará el 55% del consumo global proyectado al año 2050 (IEA, 2021), convirtiéndose en una de las ramas industriales con mayores desafíos para la reducción en la explotación de recursos fósiles como medida encaminada a la consecución del Desarrollo Sostenible.

El principio de la economía circular basado en mantener productos en circulación está aumentando la demanda de materiales reciclados, así como la necesidad en la búsqueda de alternativas sostenibles para lograr un cambio en el modelo económico actual que sigue el enfoque “tomar, hacer, desechar” (Abdelmeguid A., 2022). En diversas partes del mundo se están realizando esfuerzos para impulsar dicha transformación económica mediante el establecimiento de regulaciones, así como de estrategias de innovación y reestructuración de procesos, por ejemplo, en Europa se reportó un incremento del 18 % en patentes relativas al reciclaje y materias primas secundarias durante el periodo 2000-2013 (Comisión Europea, 2018).

El alcance de los compromisos ambientales es distinto en cada región del mundo. México se está acercando al 40 % recuperación de PET a nivel nacional mediante trabajo conjunto entre gobierno e iniciativa privada (PetStar, 2022; SEMARNAT, 2020). El reciclaje mecánico es el principal procesamiento de este residuo, generando incluso productos secundarios de grado alimenticio (PetStar, 2022).

Los puntos anteriores manifiestan la necesidad de disponer de más y mejores tecnologías de reutilización, reciclaje, sustitución y conversión de residuos sólidos, a fin de incrementar la participación de materias primas de recuperación y reuso que impulsen el cumplimiento de compromisos de sustentabilidad dado el crecimiento mundial en la producción y uso de plásticos (Geyer R., 2017).

Justificación

Los principales mecanismos de reciclaje de materiales plásticos son el mecánico y el químico. A nivel industrial es preferido el primero de ellos debido a su baja complejidad y costos respecto al que involucra reacciones químicas (Kotiba H., 2013). Sin embargo, a partir del reciclaje mecánico se pueden obtener materiales con distintas propiedades que se reflejan en parámetros de calidad menores, haciendo necesario el estudio de nuevas alternativas de disposición final.

Asimismo, la degradación de polímeros sintéticos en un ambiente natural comprende por lo general periodos largos que dependen de factores específicos de cada sitio (Cevdet K., 2015). Por lo tanto, el estudio de ambientes artificiales y de dispositivos de concentración energética representa una oportunidad de disposición final de los respectivos residuos, mediante la determinación de efectos y naturaleza de los productos generados. El presente trabajo analiza los cambios de propiedades que experimenta el Poli (Tereftalato de Etileno) después de ser sometido a condiciones de degradación acelerada dentro de un concentrador solar del tipo parabólico compuesto [CPC] ¹.

Por otra parte, en términos de contaminación ambiental y riesgo a la salud, se ha reportado presencia de compuestos orgánicos volátiles (COVs) tras la exposición del PET a una irradiancia de 750 W/m^2 y una temperatura de 40°C , constituidos básicamente por cetonas y derivados de ésteres. En este sentido, es importante considerar las posibles interacciones entre sustancias químicas, y la tasa de acumulación continua del plástico en el medio ambiente, ya que puede representar una fuente no reconocida de gases traza tóxicos y nocivos (Lomonaco T., 2020).

La aplicación de estas técnicas de degradación pretende proporcionar condiciones que, además de acelerar el proceso de degradación con la consecuente disminución de volúmenes de residuos sólidos urbanos, garantice que las partículas obtenidas no representen una manera distinta de contaminación.

Finalmente, la propuesta de nuevas alternativas de disposición final continúa siendo relevante si se considera que el objetivo de sustituir polímeros de origen petroquímico por materiales de origen renovable se encuentra aún en etapas tempranas, aunado a la complejidad que esto representa en distintas dimensiones del desarrollo sostenible, como son: aseguramiento de la capacidad alimentaria de terrenos de cultivo, el impacto ambiental por cambio de uso de suelo y los ajustes tecnológicos necesarios en el sector industrial para implementar nuevos procesos (Spyridoula G., 2020).

¹CPC: Concentrador Parabólico Compuesto

Hipótesis

Los mecanismos de foto y termo degradación presentes en un concentrador parabólico compuesto al menos triplicarán el deterioro del PET respecto al causado por exposición en una cámara de intemperismo acelerado de radiación ultravioleta.

Objetivo General

Desarrollar un método de degradación acelerada de PET empleando un concentrador parabólico compuesto mediante el análisis comparativo de propiedades respecto al uso de una cámara de intemperismo acelerado, con el propósito de proponerlo como una opción de tratamiento post-consumo.

Objetivos particulares

- Exponer el PET a condiciones de degradación empleando un concentrador parabólico compuesto, y cámara de intemperismo acelerado, a fin de analizar y comparar los cambios causados en las propiedades por ambos métodos.
- Realizar el análisis correspondiente a la caracterización físico química del material mediante Calorimetría Diferencial de Barrido, Análisis Termogravimétrico, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, Viscosimetría y Análisis Dinámico-Mecánico.
- Identificar los productos de degradación del PET con base en los resultados de la caracterización y proponer un método de tratamiento para su disposición final.
- Establecer las ventajas y desventajas del uso del concentrador parabólico como método de degradación polimérica con base en los resultados de la caracterización.

CAPÍTULO 1

ESTADO DEL ARTE

ESTADO DEL ARTE

1.1 Degradación de polímeros empleando energía solar

El empleo de equipos de seguimiento y concentración de luz solar para evaluación de resistencia de materiales se originó a partir de pruebas a la intemperie realizadas por la Sociedad Estadounidense de Pruebas de Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) y la Asociación de Fabricantes de Pintura en Atlantic City, en las cuales se colocaron muestras en estantes orientados hacia el sur. En 1960 se comercializó la primera generación de reflectores Fresnel para acelerar el envejecimiento, alcanzando temperaturas aproximadas de 150 °C (Qin J.,2021). Este dispositivo fue diseñado con un conjunto de espejos adaptados para concentrar los rayos del sol por reflexión y con ello multiplicar el efecto de éstos sobre muestras de interés (Coleman R.C., 1958).

Durante el desarrollo y evolución de los distintos dispositivos solares, los materiales candidatos para la construcción de los mismos han sido expuestos a pruebas de envejecimiento con el objetivo de seleccionar aquellos que aumenten el tiempo de vida útil, por ejemplo, en 1980 Berry reportó ensayos a poliésteres y policarbonatos mediante Pruebas de Exposición al Sol del Desierto (DSET, por sus siglas en inglés) durante 18 meses. Se encontró una disminución en porcentaje de elongación de poliésteres del 4 % en material formulado con estabilizador ultravioleta (Berry M.J., 1980). Posteriormente, esta investigación se amplió a fluoro polímeros, los cuales exhibieron una mejor resistencia a la intemperie respecto a poliésteres metalizados y a policarbonato con una reducción de porcentaje de elongación del 16 % en fluoro polímero y de 88 % en poliéster (Berry M.J. 1983).

Los dos conceptos que dan raíz a las tecnologías de exposición de materiales son las *pruebas de exposición al aire libre* que se emplean para observar los cambios producidos bajo condiciones ambientales reales; mientras que los ensayos de *intemperismo acelerado* reproducen rápidamente los cambios en los materiales a través de condiciones experimentales cíclicas. Cada uno de los equipos desarrollados presentan aceleraciones de degradación distintas que están en función de diversos factores. Qin reporta-por ejemplo-un tiempo de degradación de material acrílico de 26 meses empleando lámparas de xenón, y sólo de 2 meses para el mismo efecto a través de un equipo de exposición ultra acelerada (UAWS, Ultra-Accelerated Weathering System) (Qin J., 2021). Por su parte, Shimizu realizó pruebas con polipropileno en distintas ciudades japonesas, distinguiendo variabilidad en parámetros de degradación en función de la posición geográfica de las exposiciones (Shimizu K., 2016).

Las pruebas en un ambiente controlado de laboratorio se han ejecutado con diversas fuentes de radiación, existiendo en la actualidad equipos fabricados con politetrafluoroetileno provisto de varias cámaras de exposición independientes, desarrollado por Brunner y colaboradores. Adicional al control de radiación ultravioleta, temperatura y humedad, este equipo está provisto de instrumentación para llevar a cabo simulación de contaminantes atmosféricos, incluso considerando condiciones atmosféricas que prevalecerían en caso de erupción de un volcán; una de las aplicaciones reportadas sobre el empleo del dispositivo es la exposición de recubrimientos de poliuretano (Brunner S., 2005).

También se han realizado pruebas a un mismo material a través de distintas tecnologías. Por ejemplo, nuevas formulaciones de poli (metacrilato de metilo) fueron expuestas a una cámara de xenón y a un equipo automatizado de seguimiento de trayectoria solar EMMA (Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration), posicionado en Phoenix Arizona. El peso molecular, la coloración y porcentaje de transmitancia, fueron los parámetros analizados, descubriendo que los resultados de coloración fueron considerablemente menores en las muestras expuestas en el equipo EMMA respecto a las analizadas en laboratorio bajo una radiación global de 3.2 GJ/m^2 durante 5000 h para ambos tipos de exposición (Arndt T., 2013).

La sustitución de materiales es otra aplicación de las pruebas de envejecimiento. El polidimetilsiloxano (PDMS) ha sustituido a los materiales cerámicos empleados como aislantes en instalaciones eléctricas, lo cual hace necesario que estos nuevos materiales sean caracterizados en función de su comportamiento a la intemperie. En el caso particular del PDMS, aunque las temperaturas máximas de servicio en general no son muy altas, la exposición prolongada a rayos solares puede causar una lenta, pero continua degradación, además de que en esta aplicación el material puede experimentar descargas eléctricas que aceleren el proceso. El estudio realizado con lámparas ultravioleta (UVB) señala una disminución constante de la temperatura de degradación obtenida por termogravimetría entre un máximo de $344 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta un mínimo de $291 \text{ }^\circ\text{C}$ que se alcanza a medida que aumenta la vida de servicio (Ghosh D., 2018).

Los estudios de intemperismo se llevan a cabo tanto en polímeros sintéticos (Tocháček J., 2014; Liu F., 2014; Gardette M., 2013) como aquellos de origen renovable (Spiridon I., 2015; Bocchini S., 2010; Olewnik-Kruszkowska E., 2015; Zafiah A., 2015; Lucas N., 2008) y mezclas de ambos (Torres-Huerta A.M., 2019). Enseguida se describen los hallazgos de algunos trabajos reportados para foto degradación y termo degradación en el caso particular del PET, con el objetivo de disponer de referencias que permitan analizar los resultados a obtener tras exposición en un concentrador solar del tipo parabólico, en el cual se combinan dichos mecanismos (Mejía I.S., 2018).

1.2 Foto degradación del PET

Searle y Hirt crearon el concepto *espectro de activación*, definiéndolo como el efecto de la longitud de onda en el grado de degradación de los materiales (Feller R., 1994). La foto degradación del PET expuesto a luz ultravioleta bajo distintas atmósferas y longitudes de onda fue estudiado por Day, Wiles y colaboradores a principios de 1970, proponiendo como mecanismo una ruptura de cadena y formación de entrecruzamiento, mostraron que las reacciones generan compuestos fluorescentes y dióxido de carbono (CO₂). Entre las principales contribuciones de los trabajos de estos investigadores se encuentran (Day M., 1972):

-La importancia de las longitudes de onda menores a 315 nm para causar deterioro superficial por fuerte absorción, resultando en agrietamiento. La irradiación en una atmósfera de N₂ y al vacío dio resultados similares, pero con oxígeno presente en el sistema existen diferencias significativas. En las irradiaciones no oxidativas, ocurrió entrecruzamiento y decoloración del polímero. Mientras que, en condiciones oxidativas, se produjeron rupturas de cadena y acumulación de material fluorescente, con una ligera decoloración sin observarse entrecruzamiento. Sugirieron la posibilidad de una reacción de foto oxidación con formación de hidroperóxido para explicar la discrepancia en los resultados obtenidos para los dos tipos de ambientes.

Las pruebas de intemperismo se han empleado también para simular el deterioro que experimentan los residuos poliméricos que llegan a los océanos. Materiales como el PET y el polietileno de alta densidad (HPDE, por sus siglas en inglés), fueron sometidos dentro de una cámara de lámparas de xenón con esta finalidad, incluyendo un reprocesamiento de los materiales secundarios para comparar propiedades de los productos obtenidos respecto a aquellos procesados con material virgen y/o residuos no degradados por técnicas de intemperismo. En resistencia y rigidez hubo cambios poco significativos que permitirían reincorporar estos productos en aquellas aplicaciones en las que la disminución de transparencia y resistencia al impacto no afecte la funcionalidad (Ronkay F. 2020).

La relación que guarda la temperatura en la foto degradación fue estudiada en películas de PET a través del seguimiento de propiedades físicas como la fuerza de tensión. El sistema propuesto consiste en una cámara de xenón con control de temperatura, obteniendo que a 180 W/m² y 30.4 °C, se requirió un tiempo de 22.7 horas para registrar una disminución del 10% en dicha propiedad física; mientras que el tiempo calculado a través de modelo Eyring bajo las mismas condiciones fue de 15.9 horas (Funabashi M., 2016).

Por su parte, Nair reporta cambios en láminas de PET debido a exposición de luz ultravioleta, los cuales fueron evidenciados a través del desplazamiento de los picos en los espectros infrarrojos correspondientes a enlaces, O-CH₂, CH₂ y C-C-C del anillo aromático; en un rango de longitud de onda de 314-323 nm. Sin embargo, en otras bandas los espectros muestran resistencia a la irradiación UV, probablemente debido a los cortos tiempos de exposición que tuvieron un máximo de 40 horas (Nair A., 2020).

1.2.1 Productos de foto degradación del PET

Los principales grupos funcionales identificados en la foto degradación del PET son:

-Grupos carboxilo:

Se ha reportado que, en pruebas con luz ultravioleta, la fotólisis del PET presenta la ruptura de cadena conduciendo a un decremento de masa molar y a la formación de grupos terminales carboxilo, así como productos volátiles, monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂). Los grupos carboxilo han servido como indicadores de degradación química, y han sido detectados por FTIR como índice carboxilo en picos correspondientes a 3290 cm⁻¹ (asignado a la vibración O-H del grupo -COOH) y el pico de referencia por normalización (tomado a 2970 cm⁻¹). Además, se considera que los grupos carboxilo terminales actúan como catalizador para promover la degradación, lo que explica la importancia de este parámetro (Fechine G.J.M., 2004).

-Grupos mono y dihidroxi tereftalato:

La formación de unidades hidroxiladas de tereftalato son el resultado de la sustitución de radicales hidroxilos, que a su vez son generados por ruptura de peróxidos sobre el anillo aromático. Gordon y colaboradores reportan la presencia de estas unidades en una fluorescencia de excitación a 340 nm y emisión centrada a 460 nm para el monohidroxi-tereftalato, así como una fluorescencia de excitación a 390 nm y emisión a 450 nm para el dihidroxi-tereftalato. Se observó un incremento en la concentración relativa del dihidroxi-tereftalato de manera constante, lo que significa la formación de monohidroxi-tereftalato en la exposición temprana, seguida de su conversión a unidades de dihidroxi-tereftalato con el avance de la degradación.

A través de espectroscopía infrarroja se registraron picos de baja frecuencia entre 740-900 cm⁻¹, que se suelen asignar a un patrón de sustitución sobre el anillo aromático cuando el material fue sometido a radiación ultravioleta (Gordon D.A., 2019).

-Producción de Dióxido de Carbono (CO₂):

El monitoreo de la foto degradación del PET a través de la evolución en la producción de CO₂ se ha llevado a cabo aplicando técnicas como espectroscopía infrarroja in situ para distintas formulaciones del material. Para láminas de PET libre de estabilizadores UV, Fechine y colaboradores expusieron el polímero a radiación con lámparas de Xenon, las cuales proporcionan una distribución del espectro en el que las longitudes de onda están por debajo de 300nm. Los resultados obtenidos coinciden con los reportados por Day y Wiles, en los que la producción de CO₂ bajo condiciones de atmósferas inertes fue menor que en aquellas muestras expuestas en ambientes oxigenadas y/o de humedad. La diferencia de absorbancia en la generación de CO₂ entre las atmósferas de N₂ y oxígeno fue del orden de 10 %, mientras que entre atmósferas de N₂ y condiciones oxigenadas húmedas, resultó alrededor del 60 %, datos semejantes se han reportado para otros materiales como polietileno, policloruro de vinilo y polipropileno (Fechine G.J.M., 2009).

El monitoreo de condiciones de operación del CPC ha demostrado la concentración de radiación ultravioleta tipo “A” cuyo rango en longitud de onda es de 315-400 nm, el cual se encuentra dentro de las condiciones experimentales reportadas por Day, Nair, entre otros. La identificación de productos de degradación del PET por efecto de radiación solar concentrada es posible a través del análisis de espectros infrarrojos

1.3 Termo degradación del PET

Debido a que la operación del concentrador solar parabólico implica también un mecanismo de degradación térmica causado por la radiación infrarroja, es importante disponer de la información respectiva, así como de los principales productos identificados y reportados.

Las propiedades de materiales poliméricos dependen en gran medida de la temperatura a la que se encuentran sometidos, ya que un aumento en este parámetro, puede incrementar la movilidad molecular e inducir cambios, por ejemplo, en densidad, conductividad térmica, propiedades ópticas y mecánicas, etc. Por lo que, el conocimiento del comportamiento térmico del PET permitirá saber si los cambios observados corresponden a un proceso de degradación.

Una de las propiedades térmicas importantes para materiales es la temperatura de transición vítrea $[T_g]$ ², ya que ésta define la región en la que propiedades macroscópicas determinantes en aplicaciones prácticas, cambian sus valores (Höhne G.W.H, 2003). Al igual que la temperatura de fusión, la temperatura de transición vítrea no se trata de un valor fijo, sino de un intervalo cuyos valores son sensibles tanto al efecto estérico de la estructura, como a las interacciones intramoleculares e intermoleculares (Krevelen, 2009). Si la degradación tiene lugar por arriba de la temperatura de transición vítrea, ocurre una quimi-cristalización y las moléculas rotas en la fase amorfa pueden causar un reordenamiento. De lo contrario, por debajo de la temperatura de transición vítrea (65-70 °C), el grado de cristalinidad no es afectado, por lo que la T_g se encuentra íntimamente relacionada con la cristalinidad (Abt T., 2019).

Para la energía de activación $[E_a]$ ³, entendida como la energía necesaria para iniciar el rompimiento de cadena y su propagación, los primeros trabajos llevados a cabo en el PET reportaron valores dentro del rango de 167- 251 KJ/mol (Buxbaum L.H., 1968). En investigaciones posteriores, Loaeza reporta un rango de valores de 35-56 kJ/m² en un estudio realizado en películas de PET transparentes y opacas (Loaeza D., 2020). Por su parte, Pallab describe valores constantes entre 203-355 kJ/mol en atmósfera de N₂, y 145-218 kJ/mol en condiciones oxigenadas, empleando análisis termogravimétrico (Pallab D., 2019).

² Tg: Temperatura de transición vítrea

³ E_a: Energía de activación

Bajo degradación térmica, se espera un alto rendimiento de materia volátil debido al elevado contenido orgánico, siendo uno de los principales el acetaldehído el cual es un compuesto inestable que se oxida y polimeriza cuando se expone al aire (Robertson G.L., 2013). La presencia de plastificantes, colorantes, aditivos, y otras sustancias inorgánicas, pueden producir trazas de cenizas. La presencia de dietilen glicol en la formulación del PET puede promover la descomposición térmica debido a que mejora la flexibilidad de la cadena (Badia J.D., 2013).

Los valores de temperatura alcanzados en el CPC permitirán establecer si se presenta un reordenamiento molecular en el PET en función de su transición vítrea, así como definir la evolución y naturaleza de los posibles productos generados.

1.3.1 Productos de termo degradación del PET

Entre los trabajos pioneros en el mecanismo de termo degradación se encuentra el realizado por Madorsky y Straus (1954-1961), quienes encontraron que algunos polímeros como el poli (metacrilato de metilo) vuelven a formar sus monómeros al calentarse, mientras que otros como el polietileno producen una gran cantidad de productos de descomposición (Krevelen D.W., 2009).

La emisión de compuestos orgánicos volátiles causada por termo degradación del PET se ha registrado dentro de un rango de 25-75 °C, para el cual Noguchi ha reportado la presencia de dietil fosfato, y en general trazas de volátiles totales (Noguchi M., 2020).

La degradación térmica a una temperatura de proceso cercana a 280 °C mostró la formación de oligómeros cíclicos y anhídridos lineales, los cuales auto catalizaron reacciones hidrolíticas con el consecuente incremento de carboxilos terminales. Los enlaces éster de las unidades de glicol en el PET han demostrado actuar como sitios de reacción impulsando las principales reacciones de degradación (Badia J.D., 2011).

Mediante pirólisis, Ishida demostró la formación de ácido tereftálico alrededor de los 300 °C, esta temperatura es baja para obtener otros productos de degradación como etilenglicol, benzoato de metilo, benceno y otros compuestos de peso molecular elevado (Ishida Y., 2011).

Para la identificación de un conjunto más amplio y específico de productos de degradación térmica, se ha sometido el material a temperaturas superiores a las de proceso. A 300 °C comienza a incrementar la producción de una mezcla de hidrocarburos ligeros C5-C10 manteniéndose fracción dominante en el rango de 400 °C-500 °C; mientras que a 600 °C se producen una gama de hidrocarburos más variada: C5-C10, C12-C15, C16-C22 y C24-32, casi en la misma proporción.

Por otra parte, la generación de CO₂ a través de mecanismos térmicos se reporta a temperaturas superiores a 300 °C y que puede tener lugar a partir de un grupo terminal carboxilo. Los resultados anteriores se obtuvieron a través de termogravimetría en una atmósfera de argón (Hujuri U., 2013).

Dziwinski expuso el PET a temperaturas aún más altas que Hujuri, alcanzando los 770 °C a través de pirólisis, reportando la presencia de dimetil tereftalato, metil vinil tereftalato, metil etil tereftalato, benzoato de vinilo, ácido benzoico, etilén glicol, sólo por mencionar algunos de los productos identificados (Dziwinski E.J., 2018).

La temperatura alcanzada en el concentrador solar determina la naturaleza de productos, que conforme a Hujuri, iniciaría con la evolución de los oligómeros cíclicos (dímeros o trímeros) formados posiblemente durante la polimerización y que permanecen como enlaces en la molécula de polímero. Es importante recordar que los datos mencionados en el presente apartado corresponden a la exposición del PET a un mecanismo térmico de degradación, sin considerar acción de radiación en la molécula polimérica.

De acuerdo a la información anterior, se puede apreciar que la naturaleza de los productos formados en mecanismos independientes de foto y termo degradación es diferente, lo que permite su distinción. El presente proyecto proveerá información acerca de los grupos funcionales obtenidos cuando ambos mecanismos ocurran de manera simultánea dentro del concentrador solar.

Existe una amplia variedad de técnicas de caracterización para evaluar materiales poliméricos sometidos a mecanismos de degradación. Pueden comprender desde un cálculo simple de coeficiente de degradación basado en factores como la pérdida de peso del material, área expuesta, tiempo y densidad de las muestras (Torres-Huerta A.M., 2014); hasta técnicas complejas para análisis estructural de fragmentos poliméricos como la resonancia magnética nuclear (NMR).

La revisión de las referencias citadas en este trabajo han servido para establecer la propuesta de caracterización, y de esta manera contar con parámetros representativos del proceso de degradación en el concentrador solar. A continuación, en la Tabla 1.1 se proporciona un resumen de las técnicas de caracterización empleadas en diversos artículos:

Tabla 1.1 Técnicas de caracterización empleadas en artículos consultados	
Técnica de caracterización	Estudios en los que se aplicó
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	Qin J., 2021; Funabashi M., 2016; Abdulkerim G., 2019; Nair A., 2020; Fehine G.J.M., 2009; Gordon D.A., 2019; Fehine G.J.M., 2004; Buxbaum L.H., 1968; Badia J.D., 2013; Liu F., 2014; Toháček J., 2014;
Espectroscopía de Fluorescencia	Day M., 1972; Gordon D.A., 2019; Fehine G.J.M., 2004;
Microscopía Electrónica de Barrido	Ghosh D., 2018; Ronkay F., 2020; Fehine G.J.M., 2004; Loaeza D., 2020; Liu F., 2014;
Espectroscopía Ultravioleta	Abdulkerim G., 2019; Nair A., 2020; Fehine G.J.M., 2004; Buxbaum L.H., 1968; Liu F., 2014;
Cromatografía de gases	Buxbaum L.H., 1968; Ishida Y., 2011; Hujuri U., 2013; Dziwinski E.J., 2018; Noguchi M., 2020;
Calorimetría Diferencial de Barrido	Abt T., 2019; Loaeza D., 2020;
Análisis Termogravimétrico	Ghosh D., 2018; Pallab D., 2019; Badia J.D., 2013; Hujuri U., 2013;
Módulo de tensión	Ghosh D., 2018; Day M., 1972; Funabashi M., 2016;
Porcentaje de elongación	Qin J., 2021; Berry M.J., 1980-83; Day M., 1972;

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

MARCO TEÓRICO

2.1 Energía solar y estructura del sol

La energía solar es la fuente de energía más antigua, su primera aplicación práctica conocida fue la deshidratación de alimentos (Soteris A.K., 2014). A fin de comprender los fenómenos que originan la energía que emana del sol, es importante conocer primero, su estructura, y segundo, las reacciones que en él se llevan a cabo.

Respecto al primer punto, hay que saber que el sol es una esfera de materia gaseosa intensamente caliente con un diámetro de 1.39×10^9 m y se encuentra a una distancia promedio de 1.5×10^{11} m de la tierra. La energía producida en el interior de la esfera solar, a temperaturas de millones de grados ($8 \times 10^6 - 40 \times 10^6$ K, en el interior) puede ser transferida a la superficie y luego irradiarse hacia el espacio. Se estima que el 90 % de la energía se genera en la región de 0-0.23R (donde R representa el radio del sol), y que corresponde al 40% de la masa del sol. A una distancia de 0.7 R del centro, la temperatura disminuye a unos 130 000 K y la densidad a 70 kg/m^3 ; aquí tienen lugar los procesos de convección, por lo que se conoce como zona convectiva (Duffie J.A., 2013).

La superficie del sol parece estar compuesta de gránulos (células de convección irregular), con dimensiones de 1000 a 3000 km y con una vida útil de unos cuantos minutos. Además, existen otras pequeñas áreas oscuras llamadas poros, que son del mismo orden de magnitud que los gránulos convectivos, y áreas oscuras más grandes llamadas manchas solares, que varían en tamaño.

La capa exterior de la zona convectiva se llama fotosfera, de baja densidad, y es esencialmente opaca, ya que los gases que lo componen están fuertemente ionizados, por lo que pueden absorber y emitir un espectro continuo de radiación. La fotosfera es la fuente de la mayor parte de la radiación solar. Por lo tanto, la radiación solar emitida es el resultado compuesto de varias capas que emiten y absorben radiación de varias longitudes de onda.

Por otra parte, los protones y neutrones en el núcleo solar se encuentran en continuas colisiones que como se observa en la Figura 2.1, pueden formar las siguientes especies (García V.O. 2017):

- a) Los neutrones como especies subatómicas solitarias
- b) Deuterio: protón + neutrón
- c) Tritio: protón + 2 neutrones
- d) Helio: 2 protones + 2 neutrones

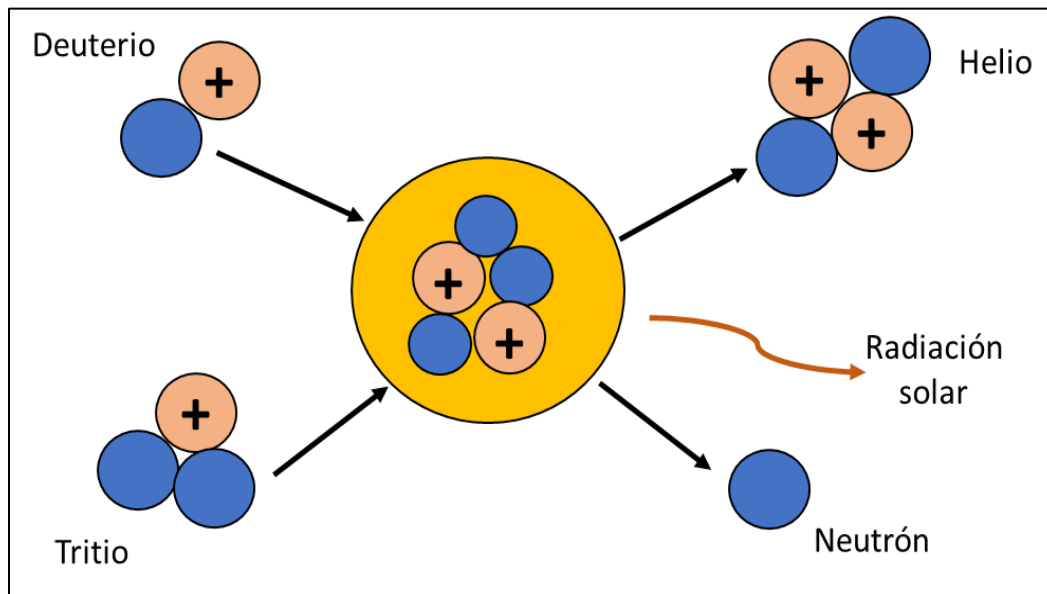


Figura 2.1 Fusión nuclear en el sol (adaptado de García V.O., 2017)

2.1.1 Radiación solar y espectro electromagnético

Cualquier objeto con una temperatura superior al cero absoluto emite radiación, en el caso del sol, la radiación emitida tiene una relación espacial con la tierra dando como resultado una intensidad casi fija. La constante solar es la energía del sol por unidad de tiempo recibida en una unidad de área de superficie perpendicular a la dirección de propagación de la radiación a la distancia media tierra-sol fuera de la atmósfera. Las diversas mediciones han determinado que la mayor parte de la irradiancia espectral- aproximadamente 98.5 % - está contenida en un rango de longitud de onda de 290-4000 nm (IEA, 2021).

El desarrollo de tecnología a gran altitud ha permitido realizar mediciones directas de la radiación solar fuera de la mayor parte o de la totalidad de la atmósfera terrestre. El valor resultante de esta constante es de 1353 W/m^2 con un error estimado de 1.5 %, este valor fue aprobado como estándar por la NASA en 1971, y en 2006 por la American Society of Testing and Material (ASTM). Otras mediciones proporcionan valores entre 1367 a 1374 W/m^2 ; es importante considerar que hay ciclos de aproximadamente 11 años en la actividad solar que causan variaciones en estos datos; sin embargo, éstas son relativamente pequeñas y el concepto de constante solar sigue siendo útil y apropiado en aplicaciones solares (IEA, 2021). Asimismo, es importante recordar la influencia que tiene la distancia entre el sol y la tierra en el transcurso el año, cuando el sol está más cerca de la tierra (3 de enero), el valor de la constante se ubica alrededor de 1400 W/m^2 , y cuando el sol está más lejos (el 4 de julio) es de unos 1330 W/m^2 , describiendo un comportamiento semejante al que se observa en la Figura 2.2 (Soteris A.K., 2014).

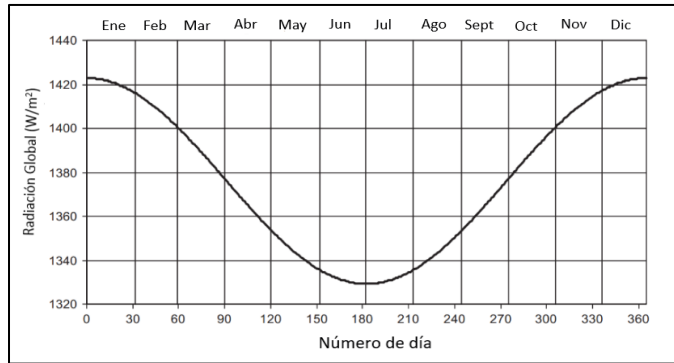


Figura 2.2 Variación de la radiación solar en el transcurso de un año (Soteris A.K., 2014)

La distribución de energía disponible de la constante solar es (Terrón H., 2018):

- a) 47.3 % pertenece a luz visible (0.38-0.78 μm)
- b) 45.7 % corresponde a radiación infrarroja (>0.78 μm)
- c) 7 % pertenece a radiación ultravioleta (< 0.38 μm)

En función de la longitud de onda, la radiación puede ser de dos tipos:

Radiación de onda corta: radiación proveniente del sol en un rango de longitud de onda de 0.3-3 micrómetros (μm), incluye radiación de haz y difusa.

Radiación de onda larga: originada a partir de fuentes a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, con longitudes de onda superiores a 3 μm . La radiación de onda larga es emitida por la atmósfera, por un colector o por cualquier otro cuerpo a temperaturas ordinarias.

El conocimiento acerca del espectro electromagnético se debe en gran medida a la aportación de James Clerk Maxwell, quien perfeccionó los conocimientos de su época acerca de los fenómenos eléctricos y magnéticos, demostrando que ambos son facetas de la fuerza electromagnética; mediante sus ecuaciones demostró que las ondas electromagnéticas se pueden propagar en el espacio. Sus estudios revelaron que la luz visible es sólo una parte de un vasto espectro electromagnético.

Una onda electromagnética se caracteriza por:

- a) Frecuencia, que indica el número de veces que vibra por segundo (ν)
- b) Longitud de onda, que es la distancia entre crestas o valles (λ)

El campo eléctrico induce un campo magnético y ambos se regeneran entre sí, formando una onda electromagnética que son perpendiculares entre sí y a la dirección del

movimiento de la onda. La intensidad de los campos depende de la velocidad de la fuente. En el vacío las ondas electromagnéticas tienen la misma velocidad, diferenciándose en su frecuencia, lo que constituye su clasificación en el espectro electromagnético (Shahen, 2016; Hewitt P.G., 2016). Las unidades de medición para longitud de onda varían desde angstroms hasta metros, en el caso de regiones ultravioleta y visible normalmente se utiliza el nanómetro (nm).

La energía de una unidad de radiación (fotón) se obtiene mediante la ecuación 2.1 (Gary D. 2009):

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

E: energía del fotón, h: constante de Plank (6.62×10^{-34} Joules•segundo), ν : frecuencia (segundos), c: velocidad de la luz (3×10^8 m/s), y λ : longitud de onda (m).

Como resultado de la interacción con la radiación electromagnética, ésta puede dispersarse o absorberse promoviendo que ciertas moléculas pasen a un estado excitado, los posibles cambios en la distribución de los electrones y configuración tienen lugar en las regiones ultravioleta-visible como se observa en la Tabla 2.1 (Skoog D.A., 2015).

Tabla 2.1: Transiciones cuánticas por regiones del espectro electromagnético (adaptado de Skoog and West, 2015)					
Tipo de transición	Cambio de espín	Cambio de orientación	Cambio de configuración	Cambio de distribución electrónica	Cambio de configuración nuclear
Longitud de onda	10 m - 1 cm	1 cm - 100 μ m	100 μ m - 1000 nm	1000 nm - 10 nm	100 pm
Energía (J/mol)	10^{-3} - 10	10 - 10^3	10^3 - 10^5	10^5 - 10^7	10^9
Tipo de radiación	Microondas	Infrarrojo	Visible	Ultravioleta	Rayos X

La radiación ultravioleta es definida por la norma ASTM G-113 para aplicaciones de envejecimiento natural, como la cantidad de radiación electromagnética superior a 295 nm e inferior a la radiación visible. Los rangos del espectro para este tipo de radiación pueden variar ligeramente entre las distintas referencias, por ejemplo, la norma ASTM G-177 establece entre 280-400 nm a la radiación ultravioleta total, la cual está dividida en UV-A (320-400 nm) y UV-B (280-320 nm); mientras que la Organización Mundial de la Salud establece dichos rangos en 315-400 nm para UV-A y 280-315 nm para UV-B. En los estudios de intemperismo y durabilidad se reportan los rangos de 295-400 nm ó 295-385

nm como los valores promedio causantes del deterioro de materiales (IEA, 2021). En la Figura 2.3 se observan las zonas de radiación ultravioleta y luz visible en el espectro electromagnético con base en los rangos de longitud de onda anteriormente descritos.

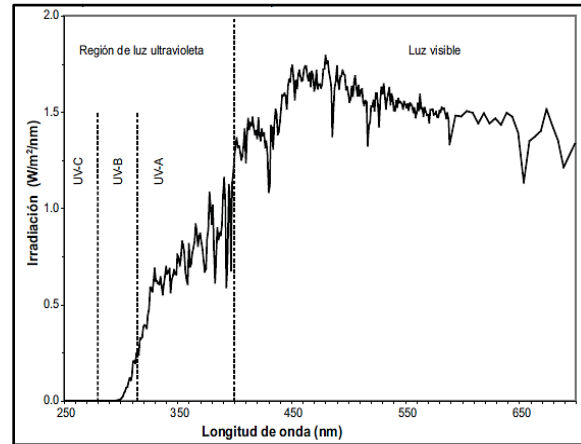


Figura 2.3 Regiones ultravioleta y luz visible en el espectro electromagnético (Q-LAB, 2008)

2.2 Concentrador Parabólico Compuesto (CPC)

Entre los colectores solares diseñados para obtención de energía a temperaturas altas se encuentran aquellos en los cuales las temperaturas de suministro de energía aumentan mediante la disminución del área de absorción interponiendo un dispositivo óptico entre la fuente de radiación y la superficie absorbente de energía (Duffie J.A., 2013).

En general los dispositivos de concentración solar se clasifican en tres grupos (Tapia S., 2009):

1. De imagen: enfocan directamente al sol durante toda su trayectoria, por lo que es posible obtener concentraciones importantes de energía solar ($20 < C \approx 14\ 500$).
2. De no imagen: tienen la ventaja de concentrar energía solar sin un sistema de seguimiento, disminuyendo el costo del sistema. Se consiguen concentraciones entre $1.1 \leq C \leq 45\ 300$, en este grupo se encuentra el CPC.
3. Híbridos enfoque-no imagen: pueden disponer de una o dos etapas de concentración solar de imagen, seguida de una concentración final de no-imagen.

Los sistemas sin formación de imagen en la clasificación anterior dirigen la energía radiativa de una mayor área en la apertura a un área menor con mínimas pérdidas ópticas, el término “no imagen” o “anidólico” hace referencia a la capacidad del sistema para enfocar la energía en un punto focal, incapaz de formar una imagen; la Figura 2.4 muestra el esquema general del mismo (Madala S., 2016).

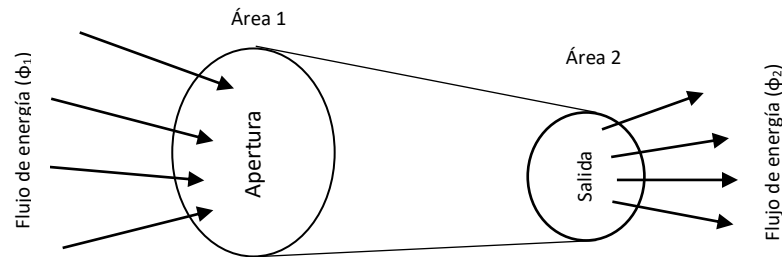


Figura 2.4 Sistema hipotético de concentración sin imágenes (adaptado de Mandala S., 2016)

El diseño de los concentradores de no imagen se basa en el principio de rayos de borde: “los rayos de borde o límite de una fuente a un sistema óptico pueden dirigirse a un área de destino”, por lo que el principal objetivo es la recolección de la mayor cantidad posible de rayos y dirigirlos por reflexión a un absorbedor. Después de la propuesta de Hinterberg y Winston en 1965, aumentó el interés por estos dispositivos debido a la posibilidad de obtener factores de concentración aproximados a 10 con un ajuste estacional y mínimo seguimiento diurno (Madala S., 2016).

Los CPC constan de dos parábolas que pueden concentrar la radiación en una región focal a través de múltiples reflejos internos, cualquier radiación que ingrese a la apertura dentro del ángulo de aceptación puede llegar a la superficie del absorbedor ubicada en la parte inferior del colector (Kuo C.W., 2014; Saravia L., 2004). Es posible reducir las pérdidas de energía utilizando un recubrimiento de alta absorbancia o superficie de microcavidades en el absorbedor (Madala S., 2016).

La palabra “colector” se aplica al sistema total, incluidos el receptor y el concentrador. El receptor es el elemento del sistema donde la radiación es absorbida y convertida en alguna otra forma de energía; incluye el absorbedor, sus cubiertas asociadas y el aislamiento; se coloca en la parte inferior debajo del foco común de las parábolas para conseguir la mayor concentración de rayos y la reducción de altura del CPC (Waghmare S.A., 2016). La apertura del concentrador permite el ingreso de la radiación solar, consiguiendo una mayor concentración a mayor profundidad del dispositivo, por lo que los CPC se truncan desde el extremo de la apertura para reducir costos en superficie reflectora, lo anterior disminuye la relación de concentración y aumenta el ángulo de aceptación (Madala S., 2016). En el inciso (a) de la Figura 2.5 se observa el perfil de un CPC con receptor plano donde Θ_a

representa el semi-ángulo de aceptación, mientras que en el inciso (b) se observa el aumento de Θ_a debido al truncamiento.

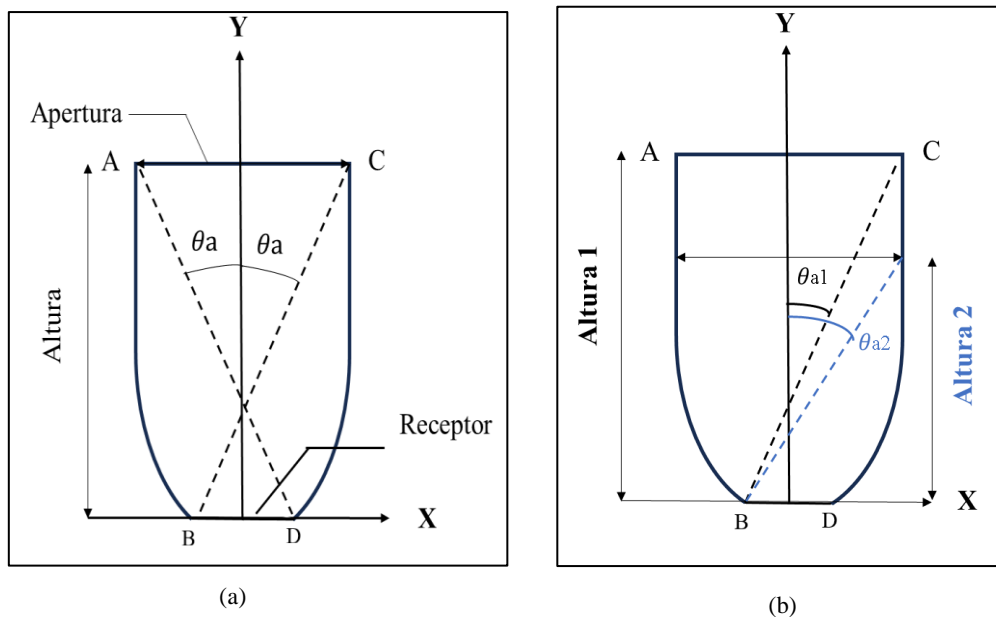


Figura 2.5 Perfil de un CPC con receptor plano (adaptada de Madala S., 2016; Rao S.S., 2014)

El funcionamiento de un CPC depende de manera importante de la intensidad de la radiación solar, y, por lo tanto, de las condiciones atmosféricas, época del año y el ángulo de incidencia de los rayos del sol en la superficie de la tierra, requiriendo cierto seguimiento para conseguir un estado de operación de carácter transitorio (Singh H., 2012). Estos colectores se pueden girar alrededor de un solo eje de rotación, que puede ser de norte a sur, de este a oeste o inclinado y paralelo al eje de la tierra (en cuyo caso la tasa de rotación es de $15^\circ/\text{h}$). Los sistemas de orientación pueden proporcionar ajustes continuos o casi continuos, con movimiento del colector para compensar el cambio de posición del sol por periodos semanales, mensuales o estacionales.

En los sistemas de concentración solar se presentan diversos fenómenos de absorción y reflexión en los diferentes componentes del concentrador como son la absorción de la cubierta de vidrio y la distribución de la energía restante en los distintos componentes en el interior que incluyen la reflexión en la cubierta, el intercambio radiativo entre paredes y absorbedor, absorción y pérdidas convectivas hacia el ambiente, (Singh H., 2012), imperfecciones de transmisión y absorbancia (Haberle A., 1994), entre otros.

2.2.1 Relación de concentración

Las relaciones de concentración pueden variar en varios órdenes de magnitud, el empleo de superficies reflectoras especulares para lograr la concentración de energía se basa en la ley de reflexión de rayos: “Si un rayo de luz incide sobre una superficie plana reflectora especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, ambos ángulos medidos con respecto a la normal de la superficie”. Cuando un rayo de luz impacta en un punto de la superficie del CPC, una parte de la energía se imparte en ese punto y el rayo se refleja con energía disminuida; la cantidad de rayos y energía que llega a la superficie depende del ángulo de incidencia (Khonkar H.E.I., 1994). En la Figura 2.6 se observa el flujo y reflexión de los rayos incidentes en el perfil del CPC (inciso a), donde α representa los ángulos de incidencia y reflexión especular (inciso b).

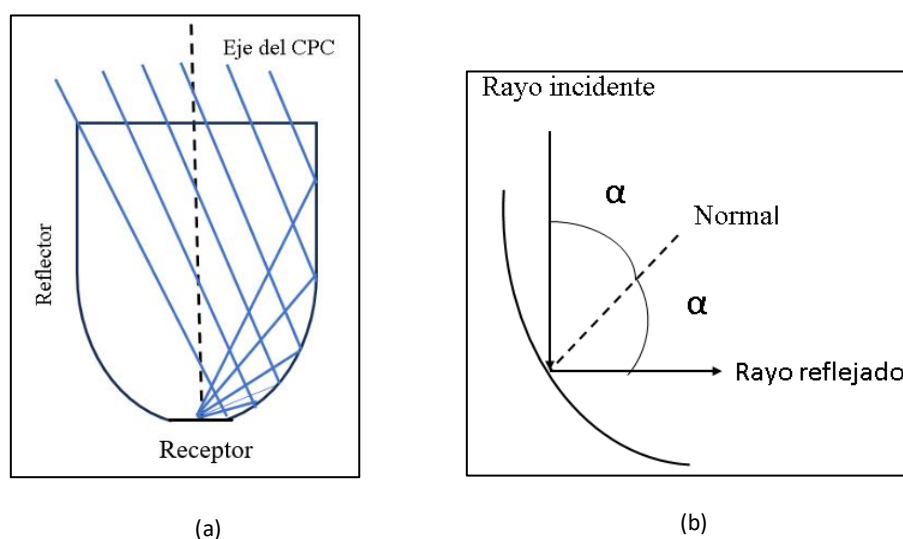


Figura 2.6 Reflexión de rayos solares en un CPC (adaptado de Waghmare S.A., 2016)

La definición más común es la que hace referencia a la relación entre las áreas de apertura y absorción (receptor) de acuerdo a la ecuación 2.2:

$$C = \frac{A_a}{A_r} \quad (2.2)$$

Donde: A_a : área de apertura, A_r : área de receptor

Se pueden determinar otras relaciones de concentración como la concentración óptica de rayos o la concentración de densidad del flujo de energía (Tapia S. 2009). Respecto a la relación entre áreas de la ecuación 2.2, en la medida en la que las relaciones de concentración aumentan, mayor es la temperatura que el dispositivo puede alcanzar, esto

sin restar importancia al diseño óptico ya que en cada sistema práctico las temperaturas entre la apertura y el absorbedor variarán a través de los ejes longitudinal y transversal. En la Figura 2.7 se muestra un ejemplo para visualizar esta relación donde la curva de "límite inferior" representa relaciones de concentración en las que las pérdidas térmicas son iguales a la energía absorbida, el rango sombreado corresponde a eficiencias de recolección de 40 % - 60 %, lo cual representa un rango probable de operación. Asimismo, se puede observar el promedio de temperatura alcanzada en tres tipos de concentradores: cilíndricos, cónicos y paraboloides, siendo el último de ellos el que registra mayor valor correspondiente a 1500 °C (Duffie J.A., 2013).

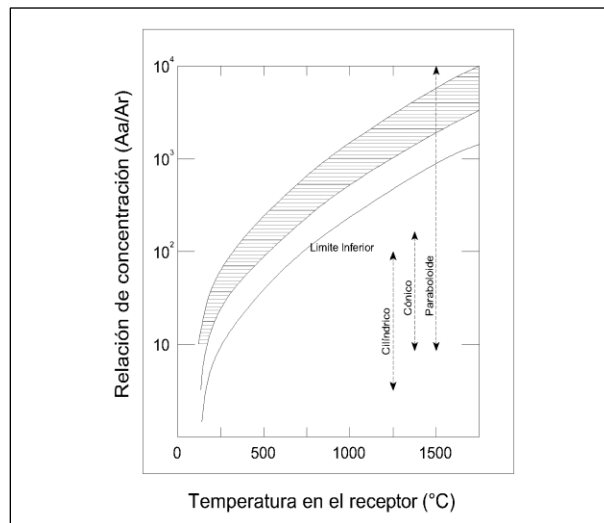


Figura 2.7 Relación de concentración y temperatura del receptor en concentradores solares (Duffie J.A., 2013).

Por otra parte, en los incisos a y b de la Figura 2.8 se muestra el esquema del CPC en 2 y 3 dimensiones (2D, 3D), respectivamente. En el inciso (a) de la imagen se observa el perfil integrado por secciones de dos parábolas simétricas respecto a un eje vertical en el centro. En el inciso (b) se observa el CPC en 3D, que se origina por la rotación del concentrador en 2D. En esta figura el área de apertura del dispositivo está indicada como A y el área del receptor como A'. (Tapia S., 2009).

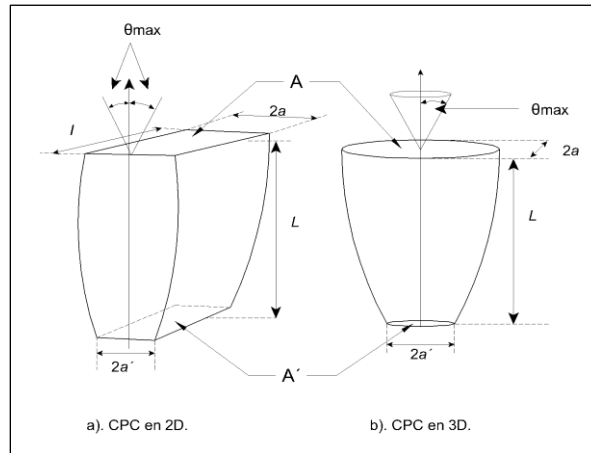


Figura 2.8 Aspecto físico del CPC y sus parámetros geométricos:
 (a) CPC en 2D, (b) CPC en 3D (Tapia S., 2009)

Los elementos fundamentales que conforman un CPC son (García V.O., 2017):

- Soporte: su función es sostener el perfil parabólico de la superficie reflejante.
- Absorbedor: ubicado en el punto focal de ambas parábolas, con un recubrimiento de alta absortividad. Su diseño está en función de las propiedades ópticas de los materiales, la concentración deseada, el medio de transferencia, la aplicación de la energía, etc.
- Superficie reflectora: entre las propiedades que se consideran para que estas superficies cumplan con su función de reflejar y concentrar la energía solar están, la maleabilidad, durabilidad, resistencia a los rayos ultravioleta, peso y reflectancia.
- Transporte: comúnmente se trata de un sistema hidráulico para conducción de fluidos portadores de energía para su intercambio y/o almacenamiento. El diseño del CPC para el presente trabajo no cuenta con un sistema de transferencia de energía debido a que se requiere sólo de una estructura portadora de los especímenes poliméricos, ubicada en la zona del receptor.

Las primeras aplicaciones de los CPC fueron de naturaleza térmica en procesos industriales y acondicionamiento de espacios. Sin embargo, existen otros campos de aplicación como el agrícola, en el que se reporta su empleo en sistemas de calefacción con celdas fototérmicas y fotoeléctricas (Chang Z., 2022). En estudios relacionados a degradación se ha demostrado que la capacidad energética de la región visible y ultravioleta cercana en un CPC, es favorable como fuente de excitación del óxido de titanio (TiO_2) en procesos de fotocatalisis para eliminación de contaminantes en el agua (Salgado-Tránsito I., 2015).

2.3 Poli (Tereftalato de Etileno)

Los polímeros están constituidos por cadenas de unidades repetidas unidas por enlaces covalentes de extremo a extremo; cada unidad recibe el nombre de monómero (del griego “mero” que significa “parte”), los cuales se enlazan para convertirse en oligómeros (Kalpakjian S., 2008; Newell J., 2011).

Las propiedades de materiales poliméricos dependen de factores como (Newell J., 2011):

1. *Constitución*: concepto relacionado a los enlaces primarios que conforman el esqueleto del polímero y enlaces secundarios formados entre cadenas poliméricas adyacentes.
2. *Configuración*: arreglo espacial de ramificaciones que rodean a la cadena principal de átomos de carbono, sólo pueden alterarse al romperse los enlaces.
3. *Conformación*: es la geometría que describe la cadena principal y sus ramificaciones mediante rotación y movimiento de flexión.

Existen dos tipos de polímeros sintéticos. Los primeros son los polímeros de adición o de crecimiento de cadena, el crecimiento tiene lugar en el extremo de una cadena a través de un iniciador que abre el enlace entre dos átomos de carbono para agregar monómeros. El segundo tipo son los polímeros de condensación, en los cuales la formación de enlaces involucra la pérdida de una molécula sencilla, por lo que el polímero puede no poseer la misma composición del monómero, además, las moléculas reaccionantes no necesariamente se encuentran en los extremos (Wade L.G., 2012; Kalpakjian S., 2008).

El PET es un homopolímero debido a que tiene sólo una unidad de repetición, la cual contiene grupos funcionales activos en los extremos capaces de reaccionar con otro ácido, alcohol, o con otra cadena creciente. Es un termoplástico obtenido por condensación, patentado por J.R. Whinfield y J.T. Dickson en 1941, está compuesto principalmente por etilenglicol (alcohol poli-hídrico) y ácido tereftálico unidos por enlaces éster (Chen D., 2020). En la primera etapa de producción el tereftalato de dimetilo se calienta con etilenglicol produciendo una mezcla de oligómeros, que a su vez se calienta a temperaturas superiores a 250 °C al vacío y en presencia de un catalizador para la obtención del producto final; un enfriamiento rápido produce material amorfo a partir del cual se puede obtener una película transparente (Carraher C.E., 2003).

Tiene una transición vítrea y una temperatura de fusión alrededor de 80 °C y 240 °C, respectivamente, y puede presentar un amplio intervalo de contenido cristalino (Mano J.F., 2003). La unidad básica de repetición se puede observar en la Figura 2.9, la baja flexibilidad de la cadena es resultado de la naturaleza del grupo etileno corto y de la presencia del grupo p-fenileno, influyendo sobre sus transiciones térmicas (Awaja F., 2005), es una molécula que se hidroliza lentamente debido a la posibilidad de una cristalinidad elevada, razón por la cual se emplea para producir películas y fibras.

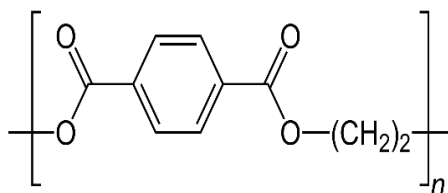


Figura 2.9 Unidad de repetición del PET (elaboración propia, 2023)

El peso molecular determina (entre otros factores) los diferentes grados del PET. Un peso molecular bajo define un grado fibra, un rango medio corresponde a grado película, mientras que pesos moleculares mayores constituyen un grado ingeniería (Estrada D., 2011). En la Tabla 2.2 se proporcionan valores promedio de algunas propiedades físico-químicas del PET:

Tabla 2.2 Valores promedio de propiedades del PET (adaptada de Awaja F., 2005; Robertson G.L., 2013)		
Propiedad	Valor	Unidades
Peso molecular (de unidad repetida)	192	g/mol
Peso molecular promedio	30 000 – 80 000	g/mol
Densidad	1.41	g/cm ³
Viscosidad intrínseca	0.6-0.85	dL/g
Calor de fusión	166	J/g
Temperatura de transición vítrea	69-115	°C
Temperatura de fusión	265	°C
Fuerza de tensión	1700	MPa
Cristalinidad (polímero amorfo)	0-5	%
Cristalinidad /polímero amorfo orientado)	5-20	%
Transmisión de oxígeno (23°C, 25 μm espesor)	55	mL/m ² día

En este trabajo se tiene especial interés en cambios de cristalinidad y temperatura de transición vítrea del PET expuesto a degradación, por lo que se hace mención de las siguientes generalidades al respecto:

-Cristalinidad

Una amplia gama de polímeros consta de una combinación de regiones cristalinas y amorfas, proporcionando equilibrio entre resistencia y flexibilidad (Carraher C.E., 2003). Las regiones cristalinas de un polímero (cristalitas) se forman cuando las cadenas se ordenan entre sí, constituyendo un material semicristalino. En polímeros lineales es posible obtener un alto grado de ordenamiento, y, por lo tanto, de cristalinidad, mientras que un polímero ramificado puede adquirir sólo un bajo nivel de cristalinidad como consecuencia de la interferencia de ramificaciones. Un polímero con alto porcentaje de cristalinidad es más rígido, más denso y menos dúctil, además se ven afectadas propiedades ópticas debido a la opacidad que se genera en los límites entre regiones cristalinas y amorfas (Kalpakjian S., 2008). Por lo general, en longitudes considerables, las cadenas poliméricas se enredan evitando la cristalización completa durante el enfriamiento (Robertson G.L., 2013). En la Figura 2.10 se aprecia la disposición ordenada de las cadenas en forma paralela y unidas (región cristalina), así como de las cadenas desordenadas y sin estructura (región amorfa):

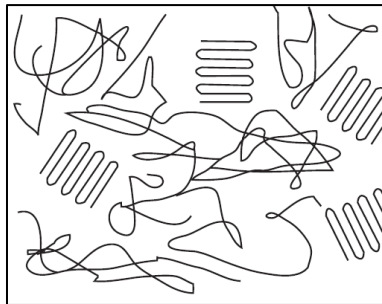


Figura 2.10 Regiones de un polímero semi-cristalino (Robertson G.L. 2013)

El grado de cristalinidad es el porcentaje de contenido cristalino en un material y depende de la historia térmica del mismo. Existen diversas definiciones de la fracción de cristalinidad de un polímero que están basadas en propiedades como calor, volumen, o entalpía específicos, o entalpía de fusión. Considerando la última propiedad, el porcentaje de cristalinidad es obtenido mediante la ecuación 2.3, la cual es aplicada en este trabajo para conocer el posible efecto de degradación (Negoro T., 2016):

$$\%X_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (2.3)$$

X_c : fracción cristalina, H_m : entalpía de fusión, H_{cc} : entalpía de cristalización en frío, H_m^0 : entalpía de fusión del material como cristal perfecto (para el caso del PET: 140 J/mol).

-Temperatura de transición vítrea (T_g)

Esta propiedad es un intervalo corto de temperatura en la cual ocurre un movimiento segmentado debido a la rotación libre de los enlaces covalentes, por lo que, los plásticos al enfriarse pierden flexibilidad debido a la disminución del volumen libre (Carragher C.E., 2003). Esta transición se observa sólo en las regiones amorfas del polímero, es reversible, y los factores que determinan su valor son aquellos que afectan el movimiento de los segmentos de las cadenas, como son: rigidez, fuerzas intermoleculares, separación entre cadenas, entrecruzamiento y grupos sustituyentes presentes (Coreño-Alonso J, 2010). El principal factor que determina si un material polimérico puede cristalizar es la aparición de unidades sucesivas en la cadena en una configuración de alta regularidad geométrica. Si los elementos de la cadena son pequeños e iguales, como en el polietileno lineal, la cristalinidad está muy desarrollada; si los elementos de la cadena son complejos y contienen grupos laterales voluminosos, como en el poliestireno, el material puede cristalizar solo si estos grupos sustituyentes están dispuestos en una configuración ordenada o táctica. Los valores de T_g para polímeros lineales y flexibles como el polietileno son bajos, mientras que, para polímeros de cadena rígida como el PET, se necesitan temperaturas más altas para que ocurra la transición (Robertson G.L., 2013).

2.4 Foto y Termo degradación de polímeros

2.4.1 Generalidades de degradación polimérica

La degradación de polímeros es una modificación en la cadena principal como resultado de la ruptura de enlaces primarios y la consecuente disminución de peso molecular. La exposición a sustancias químicas, radiación ultravioleta o actividad microbiana inducen degradación o envejecimiento en el polímero, incluso si las temperaturas son bajas (Askeland D.R., 2016). En cambio, la descomposición de estos materiales, como los termoplásticos, se presenta en estado líquido, aunque algunos aditivos pueden actuar como estabilizadores térmicos (alúmina).

Se considera que la degradación completa de un polímero se lleva a cabo en 3 etapas: deterioro, fragmentación, y asimilación, en las cuales influyen factores abióticos. Una adecuada validación de la última etapa es importante para garantizar la degradabilidad de un material para integrar los productos finales a ciclos biogeoquímicos de la naturaleza. Existen para ello métodos normalizados como ISO 14852 que consiste en la medición del consumo de oxígeno y/o evolución del dióxido de carbono (Lucas N., 2008).

Los tipos de degradación polimérica pueden ser divididos en tres categorías (Krevelen D.W., 2009):

a) *Despolimerización de cadena*: liberación sucesiva de unidades monoméricas desde un extremo de la cadena o en un “eslabón débil”, se caracteriza porque el producto principal es el monómero y que las propiedades mecánicas no se deterioran rápidamente debido a que la despolimerización inicial es baja.

b) *Ruptura aleatoria*: como su nombre lo indica consiste en una ruptura de cadenas en puntos aleatorios, resultando una mezcla de fragmentos de mayor tamaño que el monómero. A diferencia de la despolimerización de cadena, las propiedades mecánicas del material se deterioran rápidamente debido a la considerable velocidad inicial de degradación. Este mecanismo se presenta generalmente en la degradación de polímeros de condensación.

c) *Reacciones de sustitución*: consiste en la modificación o eliminación de sustituyentes unidos a la cadena principal del polímero, por lo que los productos volátiles no son monómeros y el grado de polimerización del material no disminuye. Un ejemplo común es el poli (cloruro de vinilo), en el cual se presenta HCl como producto de degradación bajo la formación de estructuras poliméricas con dobles enlaces conjugados.

2.4.2 Foto degradación

La radiación caótica del sol produce diferentes resultados que aquellas radiaciones de elevadas intensidades como el láser. La foto degradación de los materiales orgánicos es el resultado de la energía radiante absorbida que provoca la escisión de los enlaces químicos y la consiguiente formación de grupos reactivos. Esto se debe a que la radiación es lo suficientemente energética para romper directamente algunos enlaces o iniciar la ruptura través de procesos foto sensibilizados y foto oxidativos en distintos grados (Halim H.S., 2000).

La longitud de onda es inversamente proporcional al potencial de deterioro que puede causar en los materiales (Feller, 1994), las longitudes de onda cortas disponibles en la región UV-B pueden romper los enlaces con mayor energía, aunque el uso de lámparas fluorescentes UV-B aumenta el riesgo de producir resultados erróneos (Jacques L.F.E., 2000).

La absorción de radiación se presenta en los materiales poliméricos bajo los siguientes principios:

a) Primer Principio:

“La cantidad de energía absorbida por una molécula debe exceder la energía de enlace para causar la degradación” (Rabek J.F., 1995).

De acuerdo a la energía de cada enlace químico se puede saber si la energía solar puede provocar ruptura de cadenas poliméricas. En la información mostrada de la Tabla 2.3 se puede apreciar que la radiación ultravioleta es lo suficientemente energética para romper enlaces covalentes simples ya que a la respectiva longitud de onda (300 – 400 nm), la energía equivalente es de 315 – 341 KJ/mol (Wypych G., 2020),.

Tabla 2.3 Ejemplos de energías de enlace en compuestos orgánicos (Wypych G., 2020)	
Enlace	Energía de enlace (KJ/mol)
C - N	120 – 300
O - O	150 - 210
C - C	300 - 720
C - Cl	320 – 460
H-O	370 – 500
C - H	420 - 560
C=O	500 – 700
S-O	>550
C - O	~1000

Debido a la elevada energía de enlaces como C-O presentes en los polímeros, se esperaría que estas macromoléculas no absorbieran radiación en longitudes de onda superiores a 200 nm, pero el hecho de que la foto degradación de algunos polímeros se produzca incluso con longitudes mayores a 300 nm, indica la presencia de grupos cromofóricos, los cuales pueden provenir de impurezas externas de bajo peso molecular o de enlaces internos a macromoléculas poliméricas (en cadena y/o cadena final) (Rabek J.F., 1995).

De esta manera, en términos de absorción de radiación, los polímeros se pueden dividir en dos grupos:

1. Aquellos que absorben radiación a través de impurezas aisladas
2. Polímeros que se construyen a partir de monómeros con propiedades cromofóricas.

b) Segundo Principio:

“Si una molécula absorbe radiación, ésta es excitada por cada cuanto de radiación absorbida”. Es decir, la cantidad de energía de un fotón no puede ser dividida, lo cual determina qué longitud de onda en particular es absorbida por un material.

La absorción de energía ocurre en un solo paso, por lo tanto, los niveles de energía inicial y final en esa molécula se diferencian por la energía del fotón absorbido. A medida que la radiación atraviesa un material, el proceso de absorción provoca una disminución gradual de la intensidad de la radiación electromagnética y el correspondiente aumento de la energía absorbida por las especies irradiadas. El tipo de excitación depende de los electrones disponibles en la molécula y de la cantidad de energía que puede ser suministrada por una determinada longitud de onda.

La energía de radiación puede causar diferentes transiciones moleculares, algunas de ellas, como las electrónicas, requieren niveles elevados de energía; y otras, como las rotacionales o vibracionales, necesitan niveles energéticos bajos que puede ser absorbidos del espectro visible o infrarrojo. Dichos requerimientos de transiciones dependen de la estructura de la molécula en su estado excitado y la energía puede ser disipada o provocar cambios permanentes a través de una reacción química. Por lo tanto, la selección de condiciones de exposición de materiales es crítica en un estudio de degradación.

También se puede presentar un proceso inverso en el que las moléculas excitadas devuelven su energía como radiación electromagnética que aumenta en intensidad. Este proceso se denomina emisión estimulada y se deriva del hecho de que existe una interacción de la radiación con las especies ricas en energía; esto estimula la transferencia de energía de las especies ricas en energía. Además de la emisión estimulada, también hay un proceso de emisión espontánea en el que las especies excitadas pueden perder su energía en ausencia de radiación y alcanzar un estado de menor energía.

Los materiales que se excitan con luz ultravioleta emiten luz visible al desexcitarse, a lo cual se le conoce como *fluorescencia*. En estos materiales, un fotón de luz ultravioleta choca contra un átomo y cede parte de su energía, aumentando la energía cinética del átomo; la energía restante excita a un electrón, promoviéndolo a un estado superior de energía. Cuando el átomo pierde esta excitación, se libera energía como fotón con una frecuencia más baja y cae en la parte visible del espectro.

En la Figura 2.11 se ilustra la promoción energética a estados excitados que experimenta la materia a causa de su interacción con la radiación, y su retorno al estado basal originando emisión.

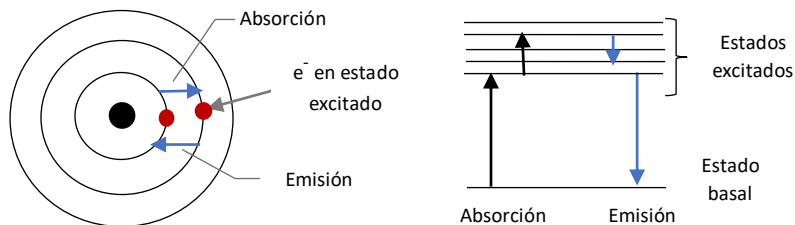


Figura 2.11 Absorción y emisión de radiación (adaptada de Skoog and West, 2015)

Es importante recordar que un material puede contener una gran cantidad de moléculas que difieren en estados vibracionales y rotacionales. Por tanto, *varias longitudes de onda se absorben en la misma vecindad, y la transición más probable causa el pico más intenso*. La cantidad de energía requerida para la transición depende de la naturaleza de los orbitales involucrados en el enlace, es por eso que un grupo funcional causa absorción alrededor un área común. A los grupos absorbentes se les denomina *Cromóforos*.

Una molécula en un estado excitado puede tener una reactividad completamente diferente a la que tendría en su estado basal por las siguientes razones:

- La energía absorbida puede estar al mismo nivel que la energía de enlace, lo que puede conducir a la disociación.
- La energía absorbida podría superar la barrera de activación de reacción.
- Un electrón puede ser promovido a un orbital diferente, lo que afecta la forma y la simetría de la molécula.

Por otra parte, la flexibilidad de la cadena polimérica influye en una reacción foto química dada la interacción de la molécula con otros componentes de la mezcla que también están expuestos a la radiación.

De esta manera, si los polímeros tienen numerosos grupos sensibilizadores (grupos laterales absorbentes de energía), la energía puede transferirse mediante intercambio de energía entre sensibilizadores vecinos hasta que se produzca la transmisión final. Esta transmisión de energía puede progresar a lo largo de la cadena, pero la distancia de transferencia de energía también puede acortarse en polímeros flexibles debido a la flexión de la cadena y la participación de sensibilizadores en diferentes segmentos de la cadena.

A medida que aumenta la intensidad de la radiación, se crean más moléculas en un estado excitado y aumenta la probabilidad de transferencia de energía intermolecular. El efecto final depende de la estructura inicial del material y de las modificaciones que éste experimenta. La presencia de otras moléculas en la vecindad y el estado de la materia también pueden favorecer un tipo particular de conversión.

Si bien los cromóforos son los principales centros de absorción, el resto de la molécula también participa en el proceso, como el número de enlaces dobles en conjugación que pueden causar un cambio dramático en la absorción de la longitud de onda. Estos efectos dejan *huellas dactilares* que permiten identificar la composición y predecir las propiedades del producto. Otros ejemplos de cromóforos son anillos aromáticos, grupos carbonilo, hidroperóxido, impurezas metálicas y residuos catalíticos. En la Tabla 2.4 se pueden visualizar algunos de estos grupos con los respectivos valores de absorbancia.

Tabla 2.4 Ejemplos de cromóforos y sus máximos de absorbancia (adaptada de Owen T. 2000, Gary D., 2009)			
Cromóforo	Fórmula	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Energía (KJ/mol)
Carbonilo (cetona)	RR'C=O	271	441
Carbonilo (aldehído)	RHC=O	293	408
Carboxilo	RCOOH	204	586
Acetileno	RC=CR	173	691
Benceno	C ₆ H ₆	184, 202, 255	650, 592, 469

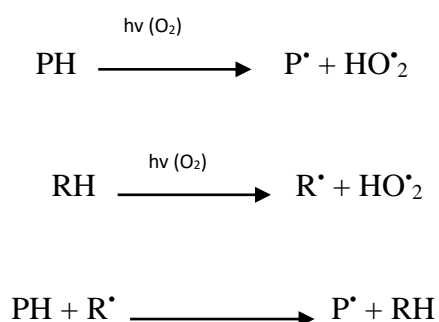
La foto degradación es el proceso por el cual la absorción de radiación afecta a moléculas poliméricas, reduciendo su peso molecular y ocasionando que pierdan sus propiedades físicas y mecánicas; lo cual se manifiesta por decoloración, formación de grietas superficiales y aumento de fragilidad. El proceso depende en gran medida de la presencia de grupos funcionales fotoquímicamente activos.

La temperatura no afecta la velocidad de iniciación de la foto degradación, pero aumenta la velocidad de reacciones secundarias, especialmente la descomposición de hidroperóxidos (Tocháček J., 2014). En la degradación foto térmica, los procesos de foto y termo degradación ocurren simultáneamente y uno de estos puede acelerar a otro (Rabek J.F., 1995).

En la foto degradación de poliésteres insaturados se descomponen parcialmente los grupos éster carbonilo en CO y CO₂, por lo que se origina un sistema conjugado distinto que absorbe radiación UV. Se produce una escisión primaria de la cadena mediante reacción Norrish tipo I que produce CO y CO₂; mientras que el reordenamiento molecular Norrish tipo II produce grupos carboxílicos terminales.

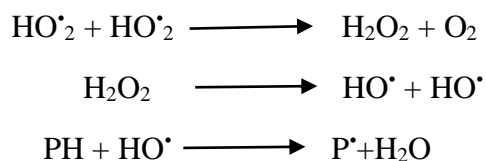
La degradación foto oxidativa se produce a través de un mecanismo de radicales libres con la formación de peroxi-polímeros ($\text{PO}\cdot_2$), oxi-polímeros ($\text{PO}\cdot$), e hidropéroxidos poliméricos (POOH), la escisión en los poliésteres insaturados que contienen núcleos aromáticos puede formar radicales fenilos. En general, estas reacciones ocurren a través de las siguientes etapas (Rabek J.F., 1995):

a)Iniciación: los polímeros (PH) que contienen grupos cromóforos en su estructura intramolecular y/o impurezas (RH) con capacidad de absorción de radiación (impurezas intermoleculares), pueden producir radicales en la presencia de aire bajo radiación UV y visible:

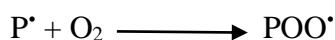


Donde $\text{P}\cdot$ es el radical polimérico alquil, y $\text{HO}\cdot_2$ es el radical hidroxiperoxi.

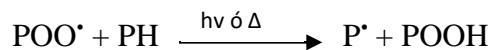
Los radicales hidroperoxi , pueden reaccionar entre sí para producir peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que se puede fotolizar en radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), los cuales a su vez pueden reaccionar con el polímero (PH) para producir radicales poliméricos alquilo ($\text{P}\cdot$).



b)Propagación: formación de radicales poliméricos peroxi- ($\text{POO}\cdot$) mediante la reacción del radical polimérico alquil ($\text{P}\cdot$) con el oxígeno:



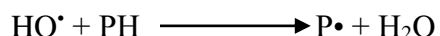
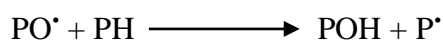
Posteriormente, ocurre la abstracción de un átomo de hidrógeno por el radical polimérico peroxi- (POO[•]), generando un nuevo radical polimérico alquilo (P[•]) e hidropéroxido polimérico (POOH).



Formación de radicales poliméricos oxi- (PO[•]) e hidroxilo (HO[•]):



Estos últimos radicales poliméricos pueden abstraer un átomo de hidrógeno ya sea de la misma cadena polimérica o bien, de una cercana (PH):



La propuesta de este mecanismo explica la ruptura de cadena polimérica que conduce a disminución de masa molecular, formación de carboxilos finales y, evolución de productos volátiles como CO y CO₂. Por lo tanto, estos grupos sirven como indicadores de degradación química.

2.4.3 Termo degradación

Este tipo de degradación se refiere al deterioro molecular que experimenta un material como resultado de un calentamiento a elevadas temperaturas que favorecen el rompimiento de enlaces químicos, cambiando con ello sus propiedades (Estrada J.D., 2011).

La degradación térmica no ocurre hasta que la temperatura es tan alta que los enlaces químicos primarios se separan, comienza típicamente a temperaturas alrededor de 150-200 °C, y la tasa de degradación aumenta a medida que aumenta la temperatura (Krevelen D.W.V., 2009). La velocidad de degradación térmica se puede medir en función de productos formados, cambio de peso molecular del polímero o cambio en la concentración de grupos finales (Buxbaum L.H., 1968).

En los primeros estudios sobre termo degradación del PET se estableció que ocurre un mecanismo de ruptura aleatoria en los enlaces éster, de acuerdo a Pohl inicia a través del enlace más débil, que corresponde al grupo β-metileno (Figura 2.12) (Buxbaum, 1968).

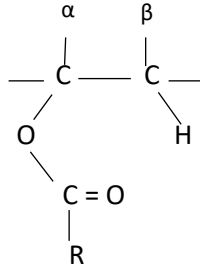


Figura 2.12 Grupo β -metileno en la estructura del PET (Buxbaum, 1968)

Mediante análisis térmico se han observado cambios de transiciones, las cuales son atribuidas a una reorganización morfológica y estructural. A medida que aumenta la temperatura, se obtienen mejores estructuras cristalinas debido a la re-organización de los cristales menos perfectos. La velocidad de cristalización depende tanto de la temperatura; así como de factores como peso molecular, presencia de agente nucleantes, orientación de la cadena y naturaleza del catalizador de polimerización (Awaja F., 2005).

La descomposición térmica del PET puede ocurrir principalmente por dos vías:

- a) Ruptura intramolecular que conduce a la formación de dímeros o trímeros lo cual implica un ataque de grupos finales hidroxilo sobre los grupos éster internos de la cadena de PET. De manera similar se pueden formar los trímeros o tetrámeros. En la Figura 2.13 se visualiza la formación de un dímero cíclico.

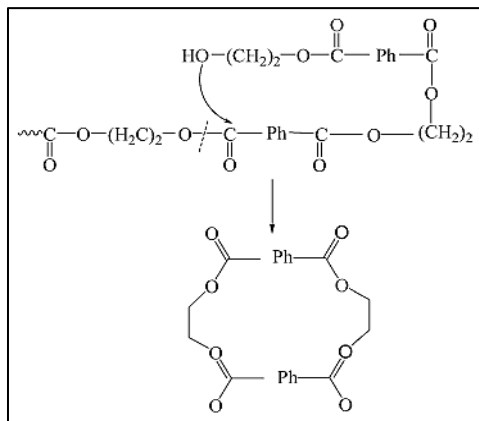


Figura 2.13 Dímero cíclico formado en la termo degradación del PET (Hujuri U., 2013)

Tabla 2.5: Ejemplos de modelos de predicción de vida útil de materiales poliméricos	
Arrhenius	Se utiliza principalmente para predecir el envejecimiento químico, por ejemplo, el proceso oxidativo, asumiendo que existe una relación prácticamente lineal entre el logaritmo del tiempo necesario para causar una variación predeterminada en una propiedad y el inverso de la temperatura absoluta correspondiente (UNE-EN ISO 2578). Con base en la ecuación de Arrhenius se han desarrollado otros modelos matemáticos de predicción para incluir más variables (Tomiita T. 1994); sin embargo, la principal limitante para estos modelos es que la velocidad de reacción debe ser constante durante el periodo de tiempo de la prueba de envejecimiento (Feller, 1994).
William-Landel-Ferry (WLF)	Este modelo permite la estimación de un factor de cambio para temperaturas distintas a las que se ha probado el material polimérico y es aplicable a rangos cercanos a la temperatura de transición vítrea (Plota A., 2020). Este factor de cambio se define como la relación entre el tiempo que tarda un proceso en alcanzar cierta temperatura y el tiempo que tarda el mismo proceso en alcanzar una temperatura de referencia (Ashter S.A., 2014).

De acuerdo a la fuente de energía para pruebas de envejecimiento en materiales, se tienen básicamente dos métodos (Maxwell A.S., 2005):

1. *Exposición Natural*: el principal inconveniente de este método es que el tiempo de exposición requerido tendría que ser por lo menos igual a la expectativa de vida del producto, por lo que es común decidir acelerar la exposición a condiciones climáticas más severas en lugares como Arabia Saudita, Australia o el sur de Estados Unidos (Arizona).

2. *Exposición Artificial*: consiste en exponer materiales a una fuente de luz artificial en laboratorio, controlando las distintas condiciones, a excepción de las interacciones entre éstas, y sus modificaciones. El parámetro clave en estos métodos es la fuente de luz, que idealmente debería simular el comportamiento de la radiación solar, los principales tipos de fuentes de luz artificial que se utilizan para tal propósito son:

- *Arco de Carbón*: el espectro proporcionado por esta fuente es el más alejado del comportamiento de la radiación solar, sobre todo en las longitudes de onda corta (< 350 nm) las cuales son particularmente importantes debido a su alta energía.
- *Lámparas de Xenón*: representan la alternativa que brinda la mejor simulación espectral de la luz solar natural. Pueden proporcionar un espectro con longitudes de onda ultravioleta más cortas que las que se encuentran en la radiación solar, así como niveles de radiación infrarroja que pueden ser eliminadas mediante filtros en ambos casos.

- *Lámparas de tubo fluorescente*: son capaces de simular los espectros solares en la región ultravioleta. Para pruebas más rápidas se pueden emplear tubos UV-B que pueden presentar un pico pronunciado alrededor de los 313 nm, mientras que los tubos UV-A producen espectros más cercanos a los de la radiación solar en la región ultravioleta en un rango de 295-350 nm. Es importante considerar que este tipo de lámparas no emiten radiación más allá de la región ultravioleta, lo que para pruebas de ciertos polímeros puede representar un inconveniente si el material se degrada por arriba de 350 nm. La Figura 2.15 muestra la irradiación proporcionada por lámparas UV-A respecto al comportamiento del espectro solar, a fin de visualizar gráficamente la simulación de radiación en este tipo de fuente.

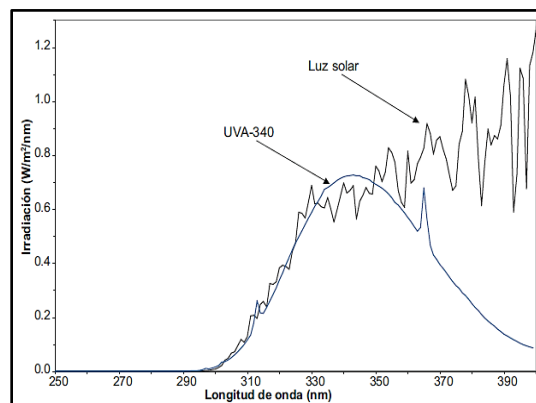


Figura 2.15 Irradiancia provista por lámparas fluorescentes UV-A (Q-LAB, 2008)

2.5.1 Factores de influencia en pruebas de envejecimiento

Normalmente cuando se desarrolla una nueva técnica de intemperismo, la determinación de su capacidad de aceleración es el primer paso de la innovación, correlacionando la técnica de intemperismo con la exposición al exterior en tiempo real (Qin J., 2021). El objetivo de este tipo de estudios es encontrar un “tiempo de propiedad equivalente” (EPT, por sus siglas en inglés) para hacer que suceda el mismo proceso en menor tiempo y bajo condiciones controladas (Newell J., 2011). En el presente caso de estudio, los parámetros de operación, así como el efecto provocado en el PET por la radiación solar concentrada se comparará con el obtenido dentro de una cámara de intemperismo de radiación UV-A para disponer de elementos que fundamenten la propuesta de aplicación del concentrador solar.

La principal dificultad de los estudios de intemperismo tiende a ser la determinación de rangos en los que los diversos mecanismos involucrados juegan un papel predominante, teniendo en cuenta, que el límite de dichos rangos suele ser difuso y situado en un área

donde estos mecanismos pueden trabajar juntos y dar lugar a efectos sinérgicos (Le Huy M., 1998).

Entre las variables a considerar en las pruebas de intemperismo se encuentran (Jacques L.F.E., 2000):

- *Ambientales*: divididas en primarias (luz, calor, humedad) y secundarias (contaminantes atmosféricos, ataque biológico, erosión). Para obtener información del efecto promedio de los factores climáticos respecto a sus cambios, es necesario realizar pruebas durante un intervalo de 1-5 años, incluso 10 (Rabek J.F., 1995).
- *Procedimentales*: posición del rack, calibración de equipos, condiciones ambientales de laboratorio

Conforme a los factores ambientales característicos de los estudios de intemperismo, la normatividad señala observaciones importantes respecto a los resultados que se podrían obtener en esta clase de trabajos, como son (ASTM D 1435-99):

1. Debido a las variaciones climatológicas de un año a otro, los resultados de una sola prueba de exposición no pueden usarse para predecir la tasa absoluta a la que se degrada un material. Se necesitan varios años de exposiciones repetidas para obtener un resultado de prueba promedio para una ubicación determinada.
2. Los resultados de las pruebas de exposición a corto plazo pueden proporcionar una indicación del rendimiento relativo al aire libre, pero no deben utilizarse para predecir el rendimiento absoluto a largo plazo de un material. Los resultados de las pruebas realizadas durante menos de 12 meses dependerán de la estación particular del año en que comiencen.
3. La misma etapa de exposición (por cualquier método que se use) no necesariamente dará los mismos cambios en las propiedades de la muestra de prueba en diferentes sitios de exposición. Debe considerarse que las etapas de exposición proporcionan solo una indicación general del grado de exposición, por lo que los resultados siempre deben considerarse en términos de las características del lugar de exposición.

2.6 Técnicas de Caracterización

Como se mencionó en el capítulo 1, existen una amplia variedad de técnicas que permiten conocer cambios de propiedades en los materiales sometidos a degradación, las cuales abarcan de manera general, espectroscopía, cromatografía, microscopía, análisis térmicos y pruebas mecánicas. Con base en la revisión realizada, la propuesta de caracterización para los especímenes de PET expuestos en CPC y cámara de intemperismo acelerado comprende: espectroscopía infrarroja, viscosimetría, análisis dinámico mecánico, y análisis térmicos (calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico).

2.6.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier [FTIR] ⁴

Técnica por medio de la cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante tras la interacción entre la radiación electromagnética y un espécimen de interés, basándose en que las moléculas rotan y vibran a distintas frecuencias (Piqué T., 2012).

Los equipos por transformada de Fourier constan de una fuente de radiación, espejo estacionario, espejo móvil, divisor de rayos y detector, como se aprecia en la Figura 2.16. El divisor de rayos permite que una parte de la radiación pase a través del espejo y otra fracción sea reflejada; una vez que las trayectorias convergen, los rayos A' y B' inciden en la muestra y el detector. En el detector la interacción con los rayos genera un patrón de interferencia formado de franjas luminosas y oscuras. Los interferogramas de referencia y muestra son generados mediante un perfil de intensidad senoidal y finalmente por análisis de Fourier se obtienen los respectivos espectros.

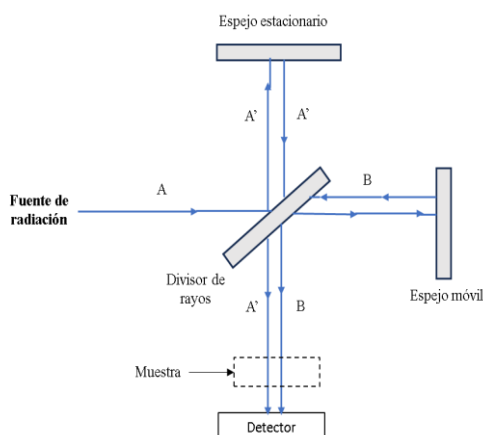


Figura 2.16 Diagrama de interferómetro de Michelson (adaptada de Skoog and West, 2015)

⁴ FTIR: por sus iniciales en inglés, Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

Cada molécula está definida por un espectro específico, permitiendo dar seguimiento a los cambios que ocurren durante la degradación en forma de bandas de absorción o transmitancia.

Para la interpretación del espectro generalmente se asignan partes específicas de una molécula, produciendo lo que se conoce como frecuencias de grupo. En el presente caso de estudio el estiramiento del grupo carbonilo (CO) posee una de las bandas más fáciles de reconocer en un espectro infrarrojo y, dependiendo de su naturaleza se localiza en la región $1830\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$; mientras que el grupo hidroxilo (O-H) como producto de degradación, se ubica en el intervalo $3700\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ (Stuart B., 2004).

Un espectro infrarrojo del PET se muestra en la Figura 3.17, los valores de absorbancia se reportan en el eje Y, mientras que el número de onda en cm^{-1} corresponde al eje X, estos gráficos también pueden ser presentados en función de transmitancia, en cuyo caso se invierte la dirección de las bandas. Las respectivas frecuencias de bandas son diversas; sin embargo, su seguimiento y análisis se simplifica considerando los objetivos particulares de cada estudio. Algunos de los grupos característicos del PET son carbonilo a 1730 cm^{-1} (dos Santos A., 2017), grupos éster a 1245 cm^{-1} (Chen Z., 2013), metileno a 1090 cm^{-1} (Chen Z., 2013) y aromático p-sustituido a 730 cm^{-1} (Edge M., 1996). Los números de onda pueden presentar ciertas variaciones en función de factores como formulación, procesamiento o tratamientos. En la Figura 2.17 los valores de las bandas corresponden al espécimen de referencia empleado en este trabajo.

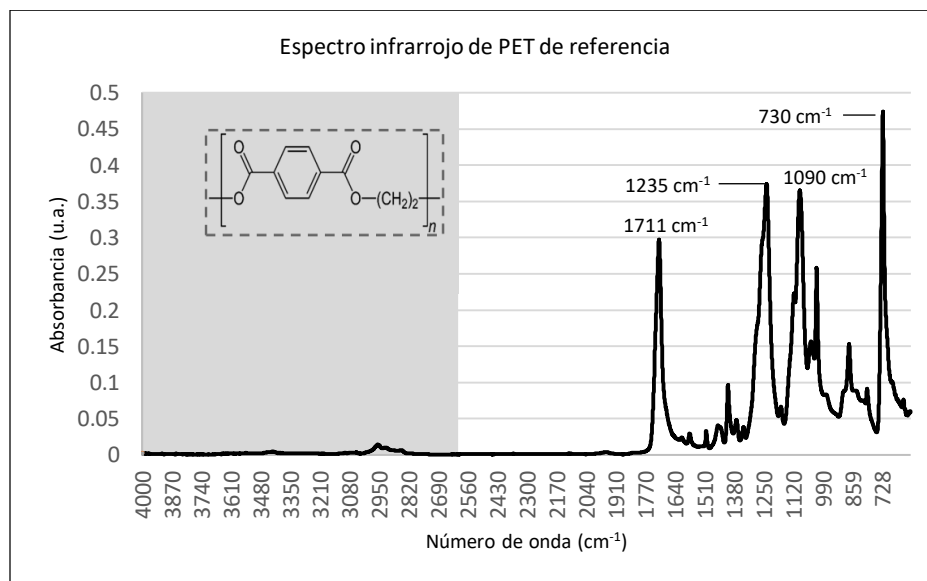


Figura 2.17 Espectro infrarrojo de PET de referencia (elaboración propia)

2.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido [DSC] ⁵

En materiales poliméricos los cambios de estado están menos definidos en comparación con sustancias como el agua (Robertson G.L., 2013). Sin embargo, las reacciones químicas y muchas transiciones físicas involucran generación o consumo de calor, por lo que en esta técnica se mide el flujo de calor hacia o desde el polímero en función de la temperatura o el tiempo. En la Figura 2.18 se muestra el esquema general de un calorímetro de flujo de calor en el cual la señal de medición primaria es la diferencia de temperaturas que determina la intensidad del intercambio energético (Höhne G.W.H., 2003). Es decir, se registra la corriente necesaria para mantener una temperatura constante en los compartimentos de referencia y muestra, el área bajo la curva es una medida directa del calor de transición (Carraher C.E., 2003).

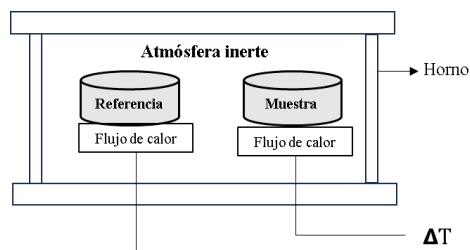


Figura 2.18 Esquema general de un calorímetro de flujo de calor (elaboración propia)

Entre la información proporcionada por calorimetría está en primer lugar, temperatura de transición vítrea, que, como se mencionó anteriormente es una propiedad de interés en la caracterización de polímeros ya que está relacionada al contenido amorfo del material, determinando con ello el comportamiento de otras propiedades como densidad, dureza y rigidez. Asimismo, los termogramas resultantes proporcionan valores de entalpía y temperatura para transiciones de cristalización y fusión a través de ciclos de calentamiento y enfriamiento. En la Figura 2.19 se puede observar un ejemplo de termograma DSC donde se indica el inicio de transición vítrea y cristalización en frío. El eje “X” corresponde a temperatura en °C y en el eje “Y” se reporta el flujo de calor involucrado en cada transición, la dirección de endotermas y exotermas puede diferir en función del software empleado, en el caso de esta figura, la flecha hacia arriba denota un proceso exotérmico.

⁵ DSC: por sus iniciales en inglés, Differential Scanning Calorimetry

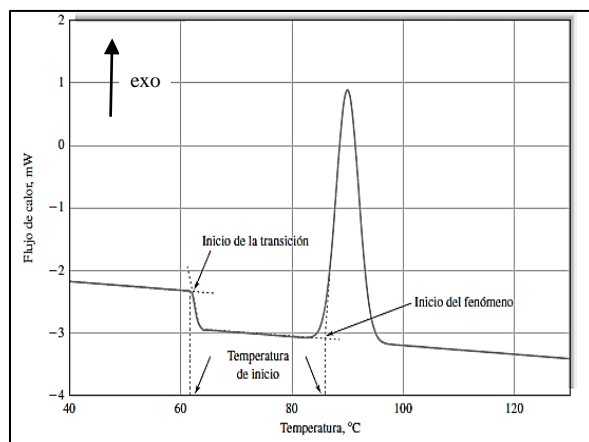


Figura 2.19 Temperaturas de transición por DSC (Skoog D.A., 2008)

2.6.3 Análisis Termogravimétrico [TGA] ⁶

Los cambios de masa son el resultado de la ruptura y/o formación de varios enlaces químicos y físicos a temperaturas elevadas que dan lugar a la evolución de productos volátiles o a la formación de productos de reacción más pesados (Sandler S., 1998). La termogravimetría es la técnica empleada para el registro de pérdida de masa de una muestra en relación a incrementos de temperatura bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento en diferentes atmósferas, los resultados se obtienen en curvas de pérdidas de peso (Manals-Cutiño E., 2010).

La muestra se coloca en un horno mientras se suspende del brazo de una balanza de precisión (microbalanza), el cambio en el peso de la muestra se registra mientras la muestra se mantiene isotérmicamente a una temperatura de interés o se somete a un calentamiento programado, empleando un termopar lo más cercano posible al contenedor del espécimen (Figura 2.20).

⁶ TGA: por sus iniciales en inglés, Thermogravimetric Analysis

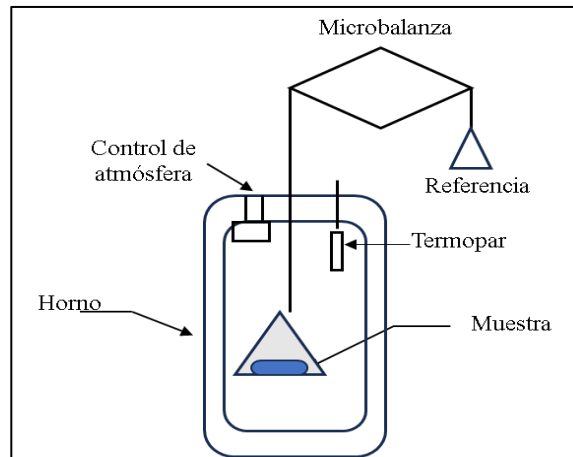


Figura 2.20 Esquema general de un horno termogravimétrico (elaboración propia)

Las curvas típicas que se pueden presentar en análisis termogravimétrico se muestran en la Figura 2.21 (Sarmiento J., 2022):

- (a) La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles (en el rango de temperatura mostrado)
- (b) Rápida pérdida de masa inicial, que es característica de procesos de desorción y secado
- (c) Descomposición de muestra en un proceso simple
- (d) Descomposición multietapa, con productos intermedios estables
- (e) Descomposición multietapa con productos inestables (cinética compleja)
- (f) Ganancia de masa por reacción de la muestra con la atmósfera
- (g) Producto de una reacción de oxidación (descomposición a temperaturas elevadas)

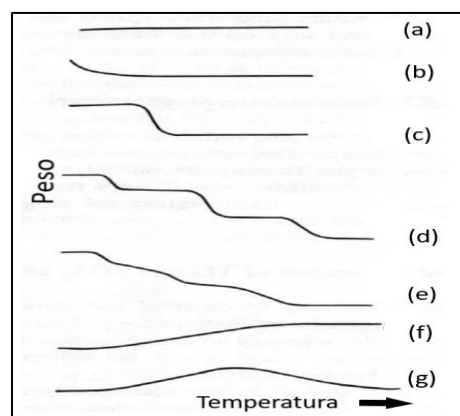


Figura 2.21 Curvas típicas en Análisis Termogravimétrico (Sarmiento J., 2022)

2.6.4 Viscosimetría

La distribución de peso molecular hace referencia al tamaño molecular promedio, es decir, extensiones de cadenas poliméricas. Debido a que la viscosidad de un polímero depende de dicha distribución, es posible obtener información sobre cambios en longitudes de cadenas mediante la determinación de viscosidad intrínseca (η), al representar una medida de la densidad de moléculas poliméricas filamentadas.

Cuando un polímero se encuentra en solución, sus moléculas tienden a aislarse y conformar una espiral cuya dimensión afecta propiedades viscosas durante su flujo. De esta manera, a menores longitudes en las cadenas, se acelera la circulación del fluido. Teóricamente las interacciones residuales se eliminan en soluciones ideales, esto es, aquellas en las cuales la concentración tiende a cero ($C \rightarrow 0$), favoreciendo que una molécula interactúe únicamente con el solvente (Kulicke W.M., 2003).

Para la realización de mediciones es común el uso de viscosímetro capilar Ubbelohde, en el cual una muestra en solución conocida fluye por su propio peso a través de un capilar de radio específico y se registran los tiempos de flujo entre dos puntos E y F (Figura 2.22).

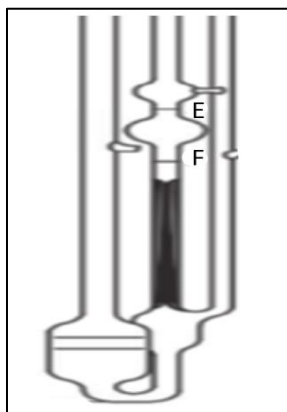


Figura 2.22 Viscosímetro capilar Ubbelohde (ISO 307:2019)

En este tipo de viscosímetros se regula la temperatura del capilar a través de su inmersión en un baño de agua a un valor adecuado para cada polímero, a fin de asegurar que no se induzca una reacción química o degradación.

El cociente entre los tiempos de flujo de prueba y solvente puro se conoce como viscosidad relativa (ecuación 2.4):

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (2.4)$$

Donde:

η_r : viscosidad relativa, t: tiempo de flujo del polímero en solución (s), t_0 : tiempo de flujo del solvente puro (s).

La aplicación del método de diluciones múltiples requiere la preparación de un mínimo de 7 distintas concentraciones para minimizar el error de la regresión lineal. En cambio, el método de un punto permite determinar la viscosidad empleando una concentración considerando un tiempo de flujo de muestra entre 1-2.5 veces el flujo del solvente puro (Kulicke W.M., 2003). La ecuación de Billmeyer señalada por la norma ASTM D4603-18 se emplea para obtener los valores de viscosidad intrínseca (ecuación 2.5):

$$\eta = 0.25 \frac{(\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r)}{C} \quad (2.5)$$

Donde:

η : viscosidad intrínseca (dL/g), η_r : viscosidad relativa (t/ t_0), C: concentración de la solución de polímero (0.5 g/dL).

La ecuación Mark-Houwink correlaciona valores de viscosidad intrínseca con peso molecular; sin embargo, su empleo queda restringido a valores de viscosidad obtenidos a través de diversas concentraciones de solución polimérica.

Algunos de los solventes apropiados para la preparación de soluciones de PET son: fenol/1,1,2,2-tetracloroetano (60/40 en peso), o-clorofenol, ácido dicloroacético y fenol-diclorobenceno (50/50 en peso).

2.6.5 Análisis Dinámico Mecánico [DMA] ⁷

El Análisis Dinámico-Mecánico es una prueba ampliamente utilizada para caracterizar propiedades mecánicas de materiales en función de temperatura, tiempo, frecuencia y/o combinación de estos parámetros; aplicando un esfuerzo cortante de onda senoidal.

La viscoelasticidad es la propiedad de un material que determina la deformación que experimenta cuando se somete a combinaciones de esfuerzo y temperatura a lo largo del tiempo. Un material viscoelástico puede concebirse como un material con una respuesta entre la de un material viscoso y uno elástico (Newell J., 2011):

⁷ DMA: por sus iniciales en inglés, Dynamic Mechanical Analysis

- Un material elástico recupera su forma original de modo inmediato cuando el esfuerzo desaparece; se debe a alteraciones en las longitudes, ángulos y rotaciones de enlaces (Sánchez J., 2003). El esfuerzo y la deformación se relacionan mediante una constante de proporcionalidad (Ley de Hooke).

- Un material viscoso desarrolla deformación durante un tiempo y no vuelve a su condición inicial después de eliminado el esfuerzo, el desarrollo de la deformación toma tiempo y está en desfase con el esfuerzo aplicado. La componente viscosa se vuelve más prominente respecto al comportamiento elástico con el incremento de temperatura (Groover M., 2007).

Por lo tanto, la diferencia entre las componentes elástica y viscosa de un polímero frente a un estado tensional constante, es el tiempo. Mientras que la respuesta elástica es inmediata, el retardo de la respuesta con el tiempo es de carácter viscoso (respuesta progresiva).

Debido a que el PET tiene un comportamiento viscoelástico entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m), en este trabajo se reporta el valor de $\tan \delta$, el cual se define como la razón de pérdida de elasticidad, por lo que es considerado un indicador de viscoelasticidad en materiales. Dicho valor es obtenido mediante el cociente de la ecuación 2.6:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.6)$$

Donde: G' es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo de pérdida.

G' es la energía que absorbe un material durante la carga aplicada y que se libera de manera subsecuente cuando es eliminada (componente en fase o elástica).

G'' se refiere a la disipación irreversible de energía en forma de calor, originada por la fricción intermolecular de las cadenas durante la deformación (componente en desfase o viscosa).

En la Figura 2.23 se ilustra la respuesta de desfase de un material viscoelástico ante la aplicación de un esfuerzo (deformación retardada):



Figura 2.23 Respuesta de desfase de un polímero ante un esfuerzo aplicado (adaptado de TA Instruments, 2024)

En la Figura 2.24 se presenta el esquema general de una viga doblemente empotrada (dual cantilever), empleada en ensayos de materiales poliméricos ya que el efecto se proyecta hacia el conjunto de sujeción, resultando recomendable para especímenes frágiles.

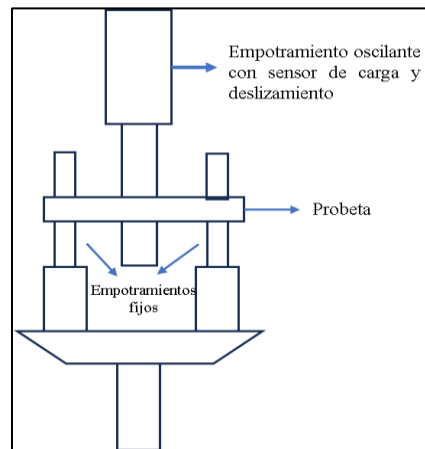


Figura 2.24 Esquema general de viga con doble empotramiento para DMA (adaptado de Sánchez J., 2003)

2.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido [SEM] ⁸

Esta técnica se basa en el barrido superficial del material por medio de un haz de electrones acelerado cuyo diámetro es disminuido entre 4 nm y 200 nm por lentes electromagnéticas. Al disipar su energía cinética, el haz de electrones proporciona distintas señales topográficas, de composición química, estado cristalino, entre otras. La resolución y aumento convencionales son 3-4 nm y 10 X - 300 000 X, respectivamente. Entre más pequeño sea el diámetro del haz de barrido, se obtendrá mayor sensibilidad para detectar todos los rasgos topográficos (González G., 2006). El voltaje empleado para la aceleración de electrones puede ser de 50 a 30 000 voltios, los voltajes bajos se utilizan para analizar material biológico.

En la Figura 2.25 se observan algunas señales producidas por la interacción entre el haz de electrones con la muestra, las cuales se presentan a diferentes niveles de profundidad para generar las respectivas imágenes.

⁸ SEM: por sus iniciales en inglés, Scanning Electron Microscopy

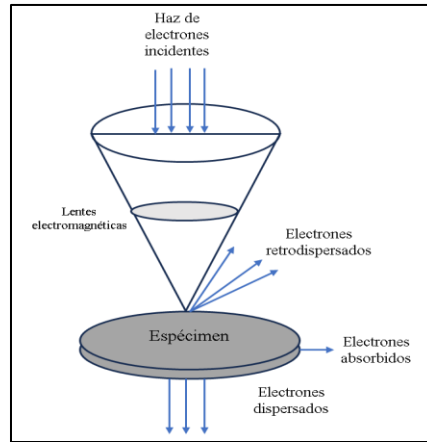


Figura 2.25 Interacción de haz de electrones con muestras (adaptada de González G., 2006)

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL

METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL

3.1 Características de la unidad experimental

- Lámina de PET transparente empleada para empaque de alimento
- Cristalinidad: 7.95 % (obtenida por DSC)
- Espesor: 0.48 mm

Se eliminaron los residuos de alimento de la lámina empleando etanol. Las dimensiones de los especímenes fueron de 2 x 13 cm², este tamaño permitió colocar las muestras de manera adecuada en el absorbedor del concentrador, así como la realización de técnicas de caracterización.

3.2 Exposición en Concentrador Parabólico Compuesto (CPC)

El concentrador solar empleado en la experimentación es de tipo parabólico compuesto, por lo que está conformado por secciones de dos parábolas simétricas cuyas superficies quedan opuestas para reflejar los puntos focales ubicados en el receptor, concentrando la energía en forma lineal. Este dispositivo consta de una estructura metálica de perfil tubular rectangular, con una apertura de vidrio de 0.80 m² y 6.0 mm de espesor.

Las láminas de aluminio (99.99 % puro, marca ALANOD) proporcionan una reflectancia solar de 90 % +/- 2 %, éstas deben mantenerse limpias y sin daño superficial para evitar la disminución del desempeño óptico. En el Anexo A se pueden consultar algunas especificaciones técnicas del proveedor.

El concentrador está ubicado en la azotea del edificio “D” de la facultad de ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de México, en la ciudad de Toluca, a una latitud norte de 19°28’26’’, longitud oeste de 99°67’69’’ y altitud de 2715 msnm.

Como puede observarse en la Figura 3.1, además de la cubierta superior, las paredes laterales también son de vidrio para que el material en estudio se mantenga protegido, además de favorecer el desempeño térmico del concentrador.



Figura 3.1 Concentrador Parabólico Compuesto (CPC) empleado en estudio de degradación

El área del absorbedor contiene una charola metálica de 0.15 m^2 para la colocación del material sometido a degradación, sobre la cual es posible llevar a cabo la exposición de un máximo de 30 especímenes de acuerdo a las medidas antes mencionadas. En la Figura 3.2 se muestra la disposición del material al inicio de exposición.



Figura 3.2 Especímenes de PET expuestos en CPC

Se registraron los valores de radiación (W/m^2) y temperatura ($^{\circ}\text{C}$) en el exterior e interior del concentrador solar empleando como instrumentación los radiómetros de marca Ahlborn para medir radiación UV-A y sensor de resistencia Pt100 para temperatura. En la Figura 3.3 se pueden observar los sensores empleados (inciso a), así como la carátula del medidor (inciso b); algunas de las especificaciones técnicas de los sensores pueden ser consultadas en el apartado de anexos (Anexo B).

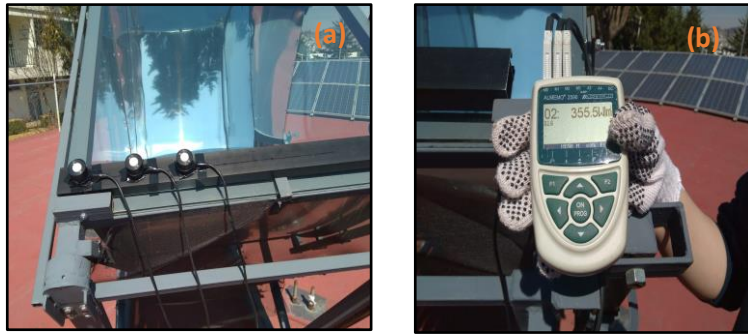


Figura 3.3 Equipo de medición empleado para registro de irradiación en el CPC:
 (a) Radiómetros, (b) Carátula de medidor

El dispositivo se orientó el día 15 de cada mes basándose en los valores de la Tabla 3.1, con seguimiento respecto al eje este-oeste e inclinación hacia el sur. La descripción de los ángulos, así como el desarrollo de los cálculos pueden ser consultados en el Anexo C.

Tabla 3.1 Ángulos de orientación del CPC			
Mes	Pendiente (β) ($^{\circ}$)	Ángulo cenital (θ_z) ($^{\circ}$)	Ángulo azimutal solar (γ_s) ($^{\circ}$)
Enero	40.3	42.0	17.0
Febrero	32.3	33.2	13.8
Marzo	21.8	22.3	13.6
Abril	9.6	12.0	38.1
Mayo	0.2	7.3	89.6
Junio	4.3	8.1	123.3
Julio	2.5	7.7	110.2
Agosto	5.2	8.9	55.4
Septiembre	16.8	18.2	23.3
Octubre	28.6	29.5	14.9
Noviembre	38.2	38.8	11.2
Diciembre	42.3	42.9	10.3

En la Figura 3.4 se observan los ángulos relacionados a la orientación de dispositivos fijos o en movimiento respecto a la posición del sol, por lo que sus valores varían en función de las coordenadas del sitio y de la época del año.

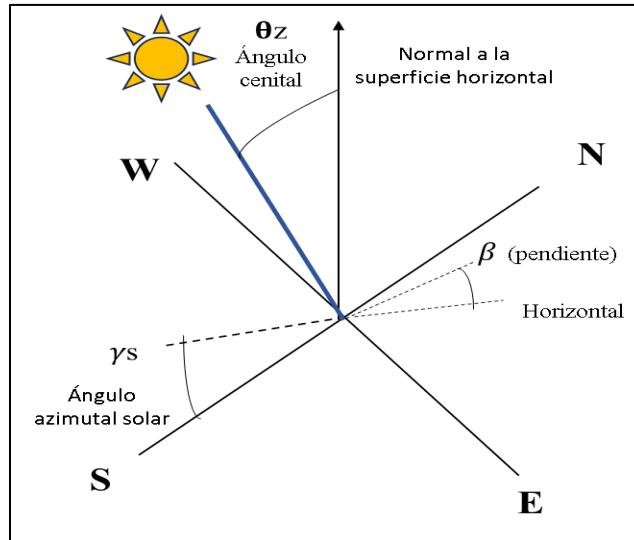


Figura 3.4 Ángulos de orientación para dispositivos solares (adaptada de Duffie J.A., 2013)

Con la finalidad de conocer el efecto de degradación en diferentes estaciones del año, se realizó la exposición del PET en 3 periodos integrados por 12 semanas: febrero-abril, mayo-julio, octubre-diciembre. El tiempo total de cada periodo comprende 6 niveles, por lo que los intervalos de experimentación fueron de 2 semanas, después de las cuales el material fue extraído para ser sometido a caracterización.

Es importante considerar que, con base en el recorrido focal, la concentración de radiación tuvo lugar durante 4 horas al día. Lo anterior permitió establecer como horas de medición: 10:30 a.m., 11:30, 12:30 y 13:30 horas. El procedimiento y formato de medición pueden ser consultados en los anexos D y E, respectivamente.

De esta manera, el número de horas a las que el PET estuvo expuesto a radiación solar concentrada en los diferentes intervalos, fue el siguiente (Tabla 3.2)

Tabla 3.2 Tiempo de concentración solar por intervalo de exposición en CPC	
Semanas de exposición	Horas de concentración solar
2	56
4	112
6	168
8	224
10	280
12	336

3.3 Exposición en cámara de intemperismo acelerado (QUV)

La experimentación bajo condiciones controladas se llevó a cabo con base en el tiempo equivalente en el CPC de acuerdo al tiempo de barrido focal indicado en la tabla anterior (Tabla 3.2).

La cámara (marca Q-lab) consta de 8 lámparas tubulares de radiación ultravioleta (UV-A), las cuales simulan la luz solar en la región de longitud de onda de 365-295 nm. De acuerdo a la norma ASTM G154, se aplicó el ciclo “A” correspondiente a exposición de plásticos y recubrimientos, la cual establece como condiciones una irradiancia de 0.89 W/m² y temperatura de 60 °C.

El ciclo de prueba corresponde al comportamiento de irradiancia más cercano al exhibido por la radiación solar en el rango UV-A. Cabe señalar que las etapas de rociado y oscuridad no fueron aplicadas, dado que en el dispositivo solar el material permaneció protegido de precipitaciones pluviales y que el tiempo equivalente en QUV está basado en la duración del barrido focal en CPC.

Entre las medidas de precaución durante el uso de este equipo se encuentran el uso de gafas protectoras de radiación y mantener el rostro a una distancia de 1m respecto a las lámparas sin exceder el tiempo de exposición diaria permitida de 18 minutos.

El equipo está provisto de anillos de retención para la fácil colocación de especímenes distribuidos en placas de 8.5 x 32 cm², la cara anterior y posterior contienen 36 anillos cada una, como se muestra en la Figura 3.5. El ajuste de estos anillos permite la exposición de muestras con diversos espesores hasta un máximo de 20 mm. En los incisos de la Figura 3.5 se muestra la estructura del equipo y su distribución interior.



Figura 3.5 Cámara de intemperismo acelerado (QUV)
(a): Estructura externa, (b): Distribución de anillos

En la Figura 3.6 se observa la disposición de las lámparas a través de las cuales se suministra la radiación, el proveedor sugiere que para el modelo básico se lleve a cabo un control de potencia a través de una rotación cada 400 horas de operación. También puede observarse que en la parte central están ubicados los sensores de irradiación, los cuales

transmiten los datos de cada par de lámparas al controlador para comparar la medición con el valor nominal y, en caso necesario realizar el ajuste de corriente para mantenerlo. La programación del equipo consiste en ciclos, los cuales corresponden a diferentes condiciones de radiación, temperatura, y tiempo, bajo las cuales se obtienen respuestas de desempeño específicas (Q-Lab, 2007).



Figura 3.6 Distribución de lámparas UV-A en cámara de intemperismo acelerado

Es importante mencionar que la irradiancia UV-A simulada en este equipo alcanza hasta un 35 % del espectro solar, mientras que en el interior del CPC esta radiación es 20 % mayor que en el medio ambiente.

3.4 Normatividad y condiciones de las técnicas de caracterización

Las siguientes tabulaciones (Tablas 3.3 a 3.8) contienen las condiciones de caracterización del material de acuerdo a la respectiva normatividad.

a) Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido

Norma ASTM D3418-15: “Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry”

Se utiliza para identificar polímeros específicos, aleaciones de polímeros y ciertos aditivos de polímeros que exhiben transiciones térmicas. Entre los alcances de la normatividad se encuentran (ASTM D3418-15):

- Determinación de temperaturas de transición, entalpías de fusión, y cristalización de polímeros.
- Aplicable a polímeros en forma granular o en cualquier forma fabricada de la cual sea posible cortar muestras apropiadas.
- El rango de temperatura va desde la región criogénica hasta 600 °C.

Instrumento	TA Instruments Q20
Peso de la muestra	5 mg
Intervalos: 25 °C – 300 °C	10 °C/min en N ₂
300 °C	Isoterma 5 min
300 °C – 25 °C	10 °C/min en N ₂
25 °C	Isoterma 5 min
25 °C – 300 °C	10 °C/min en N ₂

b) Análisis Termogravimétrico

Norma ASTM E1131-08: “Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry”

Este método de prueba está diseñado para usarse en control de calidad, selección de materiales y resolución de problemas relacionados donde se desea un análisis de

composición o se puede hacer una comparación con un material conocido del mismo tipo (ASTM E1131-08).

Algunos de los alcances de la norma son:

- Aplicable a sólidos y líquidos
- El rango de temperatura de la prueba suele ser desde la temperatura ambiente hasta 1000°C
- Se utiliza un ambiente de gas inerte y reactivo

Tabla 3.4 Condiciones de ejecución TGA	
Intrumento	TA Instruments Q50
Peso de la muestra	15 mg
Intervalos: 25 °C – 600 °C 600 °C – 750 °C	10 °C/min en N ₂ 10 °C/min en O ₂

c) Análisis mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Norma ASTM E1252: “Standard Practice For General Techniques For Obtaining Infrared Spectra For Qualitative Analysis”

El análisis cualitativo se lleva a cabo mediante identificación directa de grupos funcionales o por comparación de espectros desconocidos con referencias. Los espectros se obtienen colocando una capa uniforme de la muestra de manera perpendicular a la trayectoria de la radiación infrarroja (ASTM E1252).

Esta práctica cubre un rango espectral de 4000 a 50 cm⁻¹ para muestras en fase líquida, sólida y de vapor. También es útil para el análisis de espectros a frecuencias superiores a 4000 cm⁻¹, en la región del infrarrojo cercano. El intervalo establecido para el caso de estudio, comprende los grupos característicos del material y las regiones de productos de degradación.

Tabla 3.5 Condiciones de ejecución FTIR	
Instrumento	Varian 640 IR cristal ZnSe
Intervalo de número de onda	4000-600 cm ⁻¹
Resolución	4 cm ⁻¹
Penetración	2 μm

d) Análisis por viscosimetría

Norma ASTM D4603-18: “Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate)(PET) by Glass Capillary Viscometer”

En el procedimiento marcado por esta norma es conveniente enfatizar dos aspectos importantes:

- Es necesario tener especial cuidado en la preparación de la solución polimérica para obtener lecturas confiables de tiempos de flujo en el viscosímetro, para lo cual se debe pesar el material con una precisión entre 0.2475 g y 0.2525 g (+/- 0.0002 g). Asimismo, es importante asegurarse que el polímero se disuelva en el tiempo establecido (máximo 45 minutos). En caso contrario se deberá contemplar un cambio de norma.
- La mezcla de compuestos utilizada como solvente es tóxica, así que su manejo requiere estrictas medidas de seguridad como el uso de mascarilla con filtro, guantes de protección, equipo de ventilación y un confinamiento apropiado de residuos peligrosos.

Tabla 3.6 Condiciones para determinación de viscosidad intrínseca	
Solvente	o-diclorobenceno / fenol (1:1)
Instrumento	Viscosímetro capilar Ubbelohde 1B Baño LAUDA
Temperatura	30 °C
Resolución	0.01 °C

e) Análisis Dinámico-Mecánico

Norma ASTM D5418-23 “Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Dual Cantilever Beam”

Este método de prueba describe el uso de instrumentación mecánica dinámica para determinar propiedades viscoelásticas de resinas termoplásticas, termoestables y sistemas compuestos, en forma de barras rectangulares moldeadas directamente o cortadas de láminas, placas o formas moldeadas. Es válido para una amplia gama de frecuencias, entre 0.01 y 100 Hz (ASTM D5418-23).

El intervalo de frecuencias se estableció para observar una magnitud de deformación estable, y de este modo comparar los resultados sin efectos viscoelásticos no lineales.

Tabla 3.7 Condiciones para ejecución de DMA	
Instrumento	Q 800
Mordaza	Voladiza en modo dual
Temperatura	40 °C
Amplitud	10 μ m
Barrido de frecuencias	1-10 Hz

f) Microscopía Electrónica de Barrido

Por cuestiones de disponibilidad de equipo e insumos, esta técnica fue realizada bajo las siguientes condiciones:

- Se sometieron a la prueba sólo los materiales de referencia y CPC durante Febr-Abr, este último por corresponder al periodo de exposición donde se manifestó mayor efecto de degradación.
- El análisis detallado de estructuras amorfas y cristalinas de la matriz polimérica queda pendiente para futuras investigaciones.

Las microscopías resultaron útiles para exhibir características superficiales a través de la aceleración de electrones marcada por la respectiva norma (ASTM E1508).

Tabla 3.8 Condiciones para ejecución de SEM	
Instrumento	JEOL IT 100
Resolución	4 nm
Presión de vacío	10 Pa
Voltaje de aceleración	20 kV
Aumento	150 X

3.5 Diseño Experimental

El diseño y análisis de experimentos es una herramienta que busca inducir cambios en las variables de entrada de un proceso o sistema, con el fin de identificar las causas de las modificaciones (Artamónova I., 2010). En el presente apartado se expone el diseño para el estudio de degradación acelerada del PET en las respectivas etapas de exposición, enfatizando que los parámetros de operación dentro del CPC determinaron el nivel de degradación en el material.

Por lo anterior, las mediciones de radiación UV-A y la temperatura como factores causantes de procesos de foto y termo degradación en el CPC permitieron comprobar la influencia de las condiciones ambientales de distintas épocas del año sobre el desempeño del dispositivo solar.

El planteamiento de factores para el diseño experimental se basó en las siguientes consideraciones:

a) *Capacidad de contención de especímenes:* conforme a las dimensiones de especímenes y equipo, fue posible colocar un máximo de 30 especímenes en el absorbedor del CPC. El material se extrajo aleatoriamente, el alcance de este trabajo no abarcó el efecto de borde. El manejo uniforme de las unidades experimentales permitió que los resultados reflejaran las diferencias de los tratamientos, en caso de existir.

b) *Datos preliminares:* estos revelaron el cambio de cristalinidad a partir de las primeras semanas de exposición, lo que indicó una aceleración de degradación respecto a estudios consultados (Gordon D.A., 2019; Zaki M., 2013; Ronkay F., 2020; Qin J., 2021). Tomando en cuenta lo anterior, se establecieron intervalos de 2 semanas para la extracción de especímenes del CPC. Debido a que la cristalización del material en estudio se trata de un proceso autoretardante, los diferentes intervalos de exposición a degradación permitieron establecer el tiempo necesario para generar los cambios más importantes.

c) *Análisis de caracterización:* el número de tratamientos fue adecuado para la ejecución de técnicas de caracterización.

Etapa 1. Degradación en CPC

Esta etapa de exposición comprendió dos factores mediante los cuales se estudió el desempeño del CPC, y fueron:

1. *Tiempo de exposición del material:* en función del tiempo de barrido focal en el dispositivo solar se obtuvo el tiempo de concentración, el cual fue aplicado en la segunda etapa de experimentación para establecer el tiempo equivalente en QUV.

2. *Periodo de exposición:* debido a que la operación del CPC depende del contexto ambiental, se caracterizaron distintos meses en el transcurso de un año para conocer su influencia sobre el nivel de degradación. De acuerdo a la ubicación geográfica, las condiciones climatológicas prevalecientes en los periodos de experimentación se muestran en la Tabla 3.9. El periodo febrero-abril fue mayormente soleado y con el mes más cálido correspondiente a abril con 22.5 °C. Durante el segundo periodo (mayo-julio) se registraron fenómenos pluviales que aumentaron la precipitación a un máximo de 190.8 mm en julio. En el tercer periodo se presentó la temperatura y precipitación más bajas, equivalentes a 17.5 °C y 7.2 mm, respectivamente, durante el mes de diciembre. Los valores de radiación UV-A registrados en el exterior del CPC exhibieron poca variabilidad entre los distintos periodos.

Tabla 3.9 Condiciones climatológicas mensuales durante exposición de PET en CPC (adaptado de NASA power data)					
Periodo	Mes	Radiación UV-A (W/m ²)*	Temperatura máxima (°C)	Humedad (%)	Precipitación máxima (mm)
Febrero-Abril	Feb	44.2	19.2	56	16.3
	Mar	44.1	21.0	51	22.2
	Abr	46.2	22.5	47	47.6
Mayo-Julio	May	44.6	22.2	58	84.9
	Jun	40.7	19.7	85	190.8
	Jul	44.0	18.5	77	159.4
Octubre-Diciembre	Oct	41.3	18.2	80	113.1
	Nov	45.9	17.6	73	49.9
	Dic	38.7	17.5	65	7.2

*Mediciones en campo (exterior del CPC)

Denotando como factor “A” al tiempo de exposición del material, y como factor “B” al periodo, se establecieron los siguientes niveles para cada factor (Tabla 3.10):

Tabla 3.10 Niveles factoriales para la etapa experimental 1	
Factor “A” (Intervalo)	Factor “B” (Periodo)
a ₁ : 56 h a ₂ : 112 h a ₃ : 168 h a ₄ : 224 h a ₅ : 280 h a ₆ : 336 h	b ₁ : febrero-abril b ₂ : mayo-julio b ₃ : octubre-diciembre

En la Tabla 3.11 se presenta el arreglo combinatorio para los niveles factoriales descritos, obteniendo 18 tratamientos:

Tabla 3.11 Tratamientos para la etapa experimental 1			
Factor "A" (Intervalo)	Factor "B" (Periodo)		
	b ₁	b ₂	b ₃
a ₁	a ₁ b ₁	a ₁ b ₂	a ₁ b ₃
a ₂	a ₂ b ₁	a ₂ b ₂	a ₂ b ₃
a ₃	a ₃ b ₁	a ₃ b ₂	a ₃ b ₃
a ₄	a ₄ b ₁	a ₄ b ₂	a ₄ b ₃
a ₅	a ₅ b ₁	a ₅ b ₂	a ₅ b ₃
a ₆	a ₆ b ₁	a ₆ b ₂	a ₆ b ₃
Total de tratamientos: 18			

Etapa 2. Degradación en QUV

Como se mencionó anteriormente, la segunda etapa de experimentación consistió en el tratamiento del material dentro de una cámara de intemperismo acelerado en tiempo equivalente de concentración solar. Por lo tanto, se establecieron también 6 niveles del factor A.

Se pueden observar en la Tabla 3.12 los tratamientos involucrados al contemplar los resultados del periodo simulado en QUV (b₄):

Tabla 3.12 Tratamientos para la etapa experimental 2				
Factor "A" (Intervalo)	Factor "B" (Periodo)			
	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄
a ₁	a ₁ b ₁	a ₁ b ₂	a ₁ b ₃	a ₁ b ₄
a ₂	a ₂ b ₁	a ₂ b ₂	a ₂ b ₃	a ₂ b ₄
a ₃	a ₃ b ₁	a ₃ b ₂	a ₃ b ₃	a ₃ b ₄
a ₄	a ₄ b ₁	a ₄ b ₂	a ₄ b ₃	a ₄ b ₄
a ₅	a ₅ b ₁	a ₅ b ₂	a ₅ b ₃	a ₅ b ₄
a ₆	a ₆ b ₁	a ₆ b ₂	a ₆ b ₃	a ₆ b ₄
Total de tratamientos: 24				

La variable respuesta considerada para llevar a cabo el análisis estadístico fue el porcentaje de cristalinidad, ya que los cambios en regiones amorfas y cristalinas del material, afectan propiedades térmicas y mecánicas.

Las réplicas para someter el material a tratamientos idénticos implicaría una extensión de la experimentación por varios años. Sin embargo, el presente documento representó el inicio de la caracterización del CPC en el campo de degradación polimérica.

3.5.1 Análisis de Varianza [ANOVA] ⁹

El análisis estadístico propuesto para el manejo y comprobación de hipótesis, fue el Análisis de Varianza debido a que se trata de una prueba estadística que sirve para analizar si dos o más grupos difieren entre sí de manera significativa en sus medias y varianzas (Hernández S., 2014).

Suponiendo que los tratamientos son independientes, el análisis de varianza permite contrastar la hipótesis nula donde las medias de “k” tratamientos, son iguales, respecto a la hipótesis alternativa de que al menos uno de los tratamientos es diferente en cuanto a su valor esperado (Walpole R.E., 2012):

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$$

H_1 : Al menos dos de las medias no son iguales

Es decir, en la hipótesis nula o fundamental, se enuncia que no existen diferencias significativas entre las medias poblacionales, por lo que las medias muestrales tendrán únicamente diferencias atribuibles al azar, con lo cual el factor en estudio es independiente de la variable analizada. Por su parte, la hipótesis alternativa postula la existencia de diferencias significativas entre los tratamientos (Casas G., 2008).

Para el estudio de degradación acelerada las hipótesis estadísticas respecto a resultados de cristalinidad, fueron las siguientes:

Etapa 1:

$H_{0, A}$: no existen diferencias significativas en las medias de cristalinidad del PET en los distintos intervalos de exposición en CPC.

$H_{1, A}$: se presentan diferencias significativas en las medias de cristalinidad del PET en los diferentes intervalos de exposición en CPC.

$H_{0, B}$: no existen diferencias significativas en las medias de cristalinidad del PET en relación al periodo de exposición en CPC.

$H_{1, B}$: se presentan diferencias significativas en las medias de cristalinidad del PET respecto al periodo de exposición en CPC.

⁹ ANOVA: por sus iniciales en inglés, Analysis of Variance

Etapa 2:

$H_{0, A}$: no existen diferencias significativas en las medias de cristalinidad del PET en los distintos intervalos de exposición en CPC y QUV.

$H_{1, A}$: se presentan diferencias significativas en las medias de cristalinidad del PET en los diferentes intervalos de exposición en CPC y QUV.

$H_{0, B}$: no existen diferencias significativas en las medias de cristalinidad del PET en relación al periodo de exposición en CPC y QUV.

$H_{1, B}$: se presentan diferencias significativas en las medias de cristalinidad del PET respecto al periodo de exposición en CPC y QUV.

Por lo tanto, el objetivo del diseño experimental descrito fue determinar si la diferencia de medias muestrales se trata de una variación atribuible a los factores establecidos (intervalo y periodo).

El posible rechazo de una hipótesis nula de igualdad de medias en el análisis de varianza genera la necesidad de identificar las medias responsables de tal rechazo, para cuyo caso existen procedimientos de comparaciones múltiples entre todas las parejas de medias como es el caso de la prueba de Tukey, la cual se propuso para tal efecto.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la primera parte del presente capítulo, se exponen las condiciones de operación del CPC con base en las mediciones realizadas, así como los cambios físicos experimentados por el material tras su exposición a degradación.

Posteriormente se describen los resultados de caracterización del PET sometido en CPC y cámara de intemperismo acelerado (QUV) a través de los cuales se manifiesta el cambio en propiedades como efecto de degradación, bajo las siguientes consideraciones:

- El procesamiento de datos obtenidos por DSC, TGA y DMA fue realizado mediante el software TA Universal Analysis 2000 versión 4.5A.
- La información generada por FTIR fue procesada mediante el software OMNIC 9 (Nicolet iS5).
- Los termogramas DSC de primer calentamiento se describen para los seis intervalos de experimentación en CPC y QUV, ya que los datos generados en este ciclo son empleados para el análisis estadístico. Los termogramas de segundo y tercer ciclo, así como el resto de las gráficas presentan los resultados al término de las 12 semanas de exposición en el dispositivo solar y su tiempo equivalente en QUV.
- En el anexo F se enlistan los principales estudios consultados para el análisis de resultados.

4.1 Condiciones de exposición de PET en CPC

Los valores de irradiación UV-A (W/m^2) a los que estuvo expuesto el material en el CPC son mostrados en la Tabla 4.1. En los tres periodos de experimentación los valores se mantuvieron por arriba de 50 W/m^2 con diferencias poco significativas. El incremento promedio de irradiación en el interior del dispositivo solar es de 10.7 W/m^2 respecto al medio ambiente.

Tabla 4.1 Radiación promedio UV-A durante exposición en CPC			
Factor "A"	Febr-Abr (W/m^2)	May-Jul (W/m^2)	Oct-Dic (W/m^2)
a ₁	54.64	54.71	54.93
a ₂	54.47	55.32	55.02
a ₃	54.04	55.80	54.34
a ₄	54.41	55.41	53.65
a ₅	53.13	55.39	51.50
a ₆	51.04	54.30	51.66

Por otra parte, debido al efecto que tiene la temperatura en la matriz polimérica, es necesario conocer los valores máximos de temperatura dentro del CPC, los cuales se especifican en la Tabla 4.2. Considerando que la temperatura de transición vítrea (T_g) del PET se encuentra alrededor de $78\text{ }^\circ\text{C}$ (Gordon D.A., 2016), se puede observar que las temperaturas máximas alcanzadas en el concentrador superaron dicho valor; por lo que la estructura molecular experimentó la movilidad segmentada que caracteriza a dicha transición, e inducir la cristalización (Sánchez Mora J., 2003).

Tabla 4.2 Temperaturas máximas en el CPC durante exposición de PET			
Factor "A"	Feb-Abr ($^\circ\text{C}$)	May-Jul ($^\circ\text{C}$)	Oct-Dic ($^\circ\text{C}$)
a ₁	130.04	91.60	124.20
a ₂	174.63	100.99	85.11
a ₃	144.56	134.16	136.70
a ₄	203.32	97.89	85.54
a ₅	219.52	118.42	90.95
a ₆	203.24	93.39	83.35

La medición de condiciones de operación en el concentrador solar permite visualizar que de los factores considerados, la temperatura presenta una variación importante, por lo que el polímero estuvo sometido a cambios frecuentes de temperatura durante el barrido focal de radiación.

En la Figura 4.1 se muestra la apariencia física del material de referencia y los especímenes expuestos a degradación. Las imágenes correspondientes a exposición en CPC y QUV corresponden al material después de las 12 semanas de experimentación y tiempo equivalente (336 h), respectivamente.

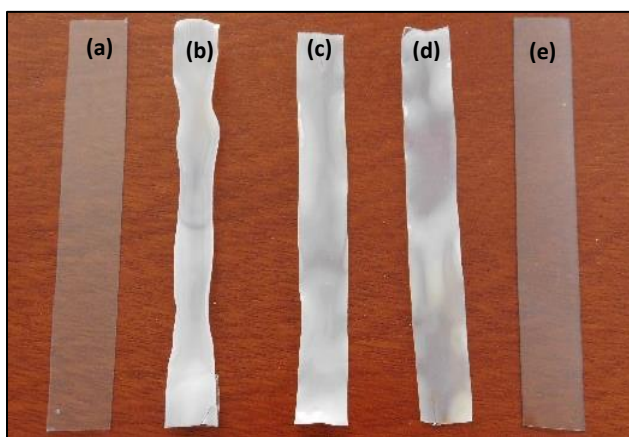


Figura 4.1: Especímenes de PET empleados en estudio de degradación:
 (a) PET de origen; PET expuesto en CPC: (b) febr-abr, (c) may-jul, (d) oct-dic; (e) QUV

Los principales cambios observados en el PET expuesto en el CPC fueron:

a) *Cambio de coloración*: cuando las estructuras cristalinas son pequeñas y permiten el paso de la longitud de onda de la luz (400 nm – 700 nm), el material es transparente; de lo contrario, las ondas de luz se dispersan causando opacidad (Robertson G.L., 2013). Por lo tanto, la pérdida de transparencia está relacionada al aumento de cristalinidad del polímero. Las muestras irradiadas en QUV no presentan diferencias apreciables con respecto al material de referencia, mientras que los especímenes degradados en CPC manifiestan un cambio de coloración de transparente (material de referencia) a opaco-blaquecino una vez irradiado. Este efecto de degradación se manifiesta con cierta heterogeneidad, lo que se puede atribuir a los cambios de temperatura en el absorbedor.

b) *Deformación*: la T_g en un termoplástico como el PET está asociada con una relajación molecular y aumento de movilidad segmentada de las cadenas poliméricas, por lo que el material puede experimentar un cambio dimensional (contracción) debido a la disminución de volumen libre en la matriz polimérica. En la Figura 4.1 se visualiza la deformación en el polímero irradiado en CPC.

c) *Fragilización*: un polímero se fragiliza como resultado de una serie de efectos de degradación que comprende: ruptura de cadena, decremento de masa molecular, cristalización, y la consecuente disminución de espacio interlamelar (Fayolle B., 2008). A diferencia del PET expuesto en QUV, en el CPC los especímenes experimentaron fragilización; cuyo impacto en respuesta mecánica se presenta en la sección 4.6.

4.2 Resultados de caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

4.2.1 Material de referencia

De acuerdo a las regiones de transición proporcionadas por esta técnica, los datos de interés para este trabajo se presentan en la Tabla 4.3, los cuales corresponden al materia de origen:

Tabla 4.3 Propiedades térmicas del PET de referencia						
Tipo de ciclo	Tipo de transición					
	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	H _m (J/g)	H _{cc} (J/g)
Primer calentamiento	70.97	130.89	-	246.97	39.24	28.11
Enfriamiento	-	-	185.67	-	-	-
Segundo calentamiento	80.10	-	-	246.28	36.06	-

En los siguientes incisos se describen los fenómenos involucrados en los termogramas DSC del material de referencia para explicar la importancia de su análisis en procesos de degradación:

a) Temperatura de transición vítrea (T_g): las cadenas de polímero que se encuentran dentro de cristales no pueden ejecutar movimientos debido a la fuerte interacción entre éstas y a que el volumen es ocupado por los cristales (Coreño-Alonso J., 2010). Durante el segundo calentamiento la T_g exhibe un incremento al pasar de 70.97 °C (primer calentamiento) a 80.10 °C debido a la movilidad restringida que existe en la porción amorfa disminuida tras el reordenamiento que tiene lugar durante el primer ciclo de la prueba.

b) Temperatura de cristalización en frío (T_{cc}): es una transición propia del primer calentamiento, se trata una propiedad conferida al material por la velocidad de enfriamiento, lo que determina la proporción de fases amorfa y cristalina. El aumento de viscosidad que ocurre durante la solidificación obstaculiza el movimiento molecular dificultando la formación de arreglos regulares; por lo tanto, un enfriamiento rápido impide el desarrollo de estructuras cristalinas. Como se puede observar, el PET de origen tiene un valor de T_{cc} equivalente a 130.89 °C, el cual es superado por las temperaturas máximas alcanzadas dentro del CPC, favoreciendo tanto la movilidad segmentada de transición vítrea, como la cristalización interrumpida durante el procesamiento.

c) Temperatura de cristalización (T_c): el movimiento molecular restringido durante el ciclo de enfriamiento promueve movimientos cooperativos de cadenas que tienden a alinearse formando núcleos de cristalización, cuya estabilización depende de la velocidad de enfriamiento. Posteriormente, el crecimiento de cristales ocurre tras la incorporación de nuevas secciones de cadenas a los núcleos formados. En la Figura 5.2 se aprecia la conformación de núcleos y estructuras cristalinas.

La temperatura a la cual se forman los cristales de mayor tamaño corresponde a la temperatura de cristalización (T_c) (Sánchez J., 2003). En el material de origen esta transición tiene un valor de 185.67 °C y depende fuertemente de la masa y distribución molecular en la matriz polimérica debido a la influencia que tiene la longitud de las cadenas en la segregación molecular.

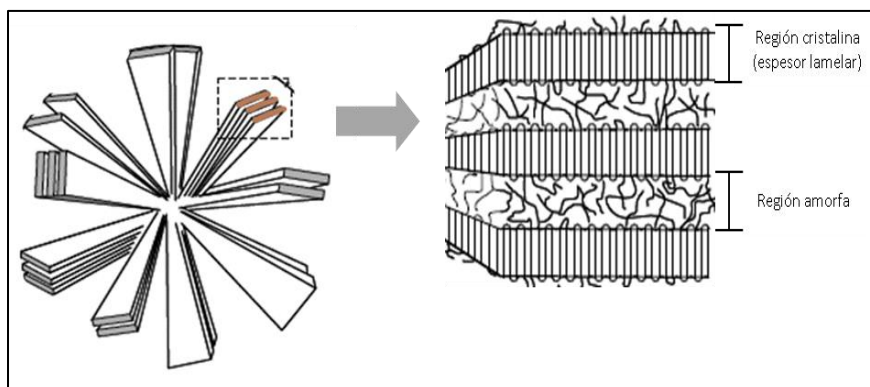


Figura 4.2 Representación de estructura esferulítica y lamelar de polímeros semicristalinos (adaptada de: Sánchez J., 2003)

d) Temperatura y entalpía de fusión (T_m , H_m): la endoterma de fusión en la última región del termograma indica el rango de temperatura en el cual se destruyen las estructuras regulares (cristales), cuya entalpía se determina mediante área bajo la curva al igual que en las transiciones anteriores. La entalpía de fusión del PET como material 100 % cristalino es establecida por estudios estructurales de difracción de rayos X.

El material de partida se trata de un polímero esencialmente amorfo dado su bajo porcentaje de cristalinidad (7.95 %), el cual fue determinado a través de diferencia de entalpías entre la curva de fusión (H_m) y cristalización en frío (H_{cc}) (ecuación 3.3).

En la Figura 4.3 se muestran los termogramas del PET sin irradiar (incisos a, b, c), el orden de los incisos corresponde a la secuencia de los ciclos en que se lleva a cabo el ensayo y la dirección de la flecha indica la dirección de transición exotérmica. La endoterma de fusión mostrada en el inciso (c) muestra un doble pico que lo diferencia del primer calentamiento (a), este comportamiento se atribuye a la transición de los cristales con diferente entalpía de fusión: cristales secundarios (primer pico), cristales primarios (segundo pico), así como a los espesores lamelares (Loaeza D., 2020; Awaja F., 2005).

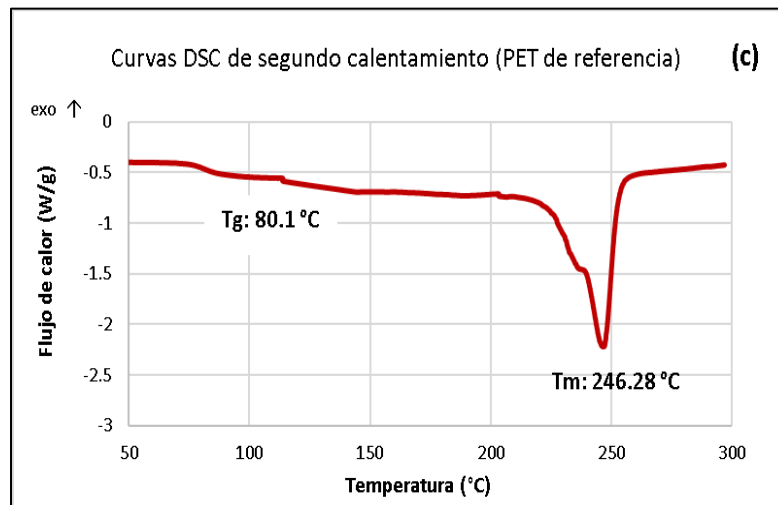
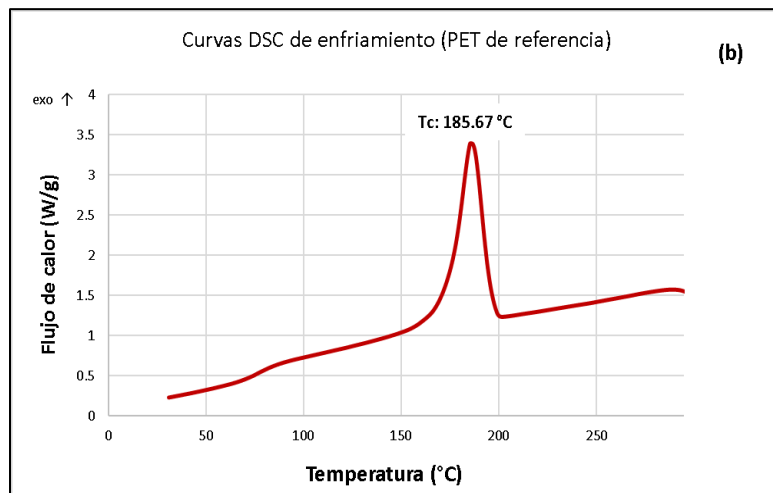
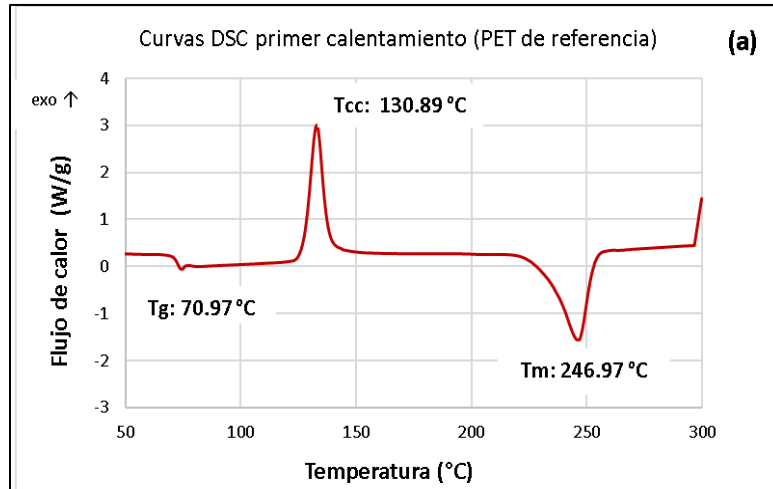


Figura 4.3 Curvas DSC de PET de origen:
 (a) Primer calentamiento, (b) Enfriamiento, (c) Segundo calentamiento

4.2.2 Resultados de primer calentamiento

En la Figura 4.4 (incisos a,b,c) se presentan los termogramas de primer calentamiento tras exposición en CPC durante los intervalos de cada periodo ($a_1, a_2 \dots a_6$). Entre los hallazgos de las curvas del PET tratado respecto al material de referencia se encuentran:

1. El pico de relajación entálpica en la región vítrea pierde definición y la T_g aumenta como consecuencia de una importante disminución de zonas amorfas móviles.
2. La transición correspondiente a cristalización en frío desaparece en especímenes degradados, debido a que la temperatura de operación en el CPC permitió el reordenamiento de estructuras que fue interrumpido abruptamente durante el procesamiento.
3. Las temperaturas de fusión no presentaron cambios significativos del material de referencia con respecto al expuesto en los equipos QUV y CPC. La estabilidad de los cristales de PET podría explicar que los pliegues lamelares sean poco susceptibles a ser atacados (Fechine G.J.M, 2002), por lo que el efecto sobre el punto de fusión es poco significativo en comparación con otros polímeros.
4. Es importante señalar que los cambios en T_g y T_{cc} se manifestaron a partir de las primeras semanas de exposición, lo que explica el rápido cambio de coloración y deformación. En el periodo mayo-julio el aumento de cristalinidad, y por lo tanto, de propiedades térmicas, se presentó a las 4 semanas de exposición (a_2), mientras que para el resto de periodos los cambios ocurrieron a partir de las primeras 2 semanas (a_1).

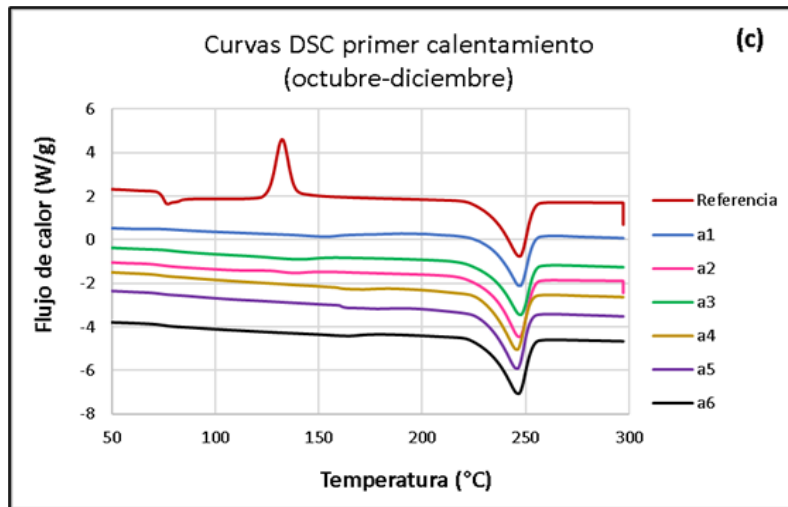
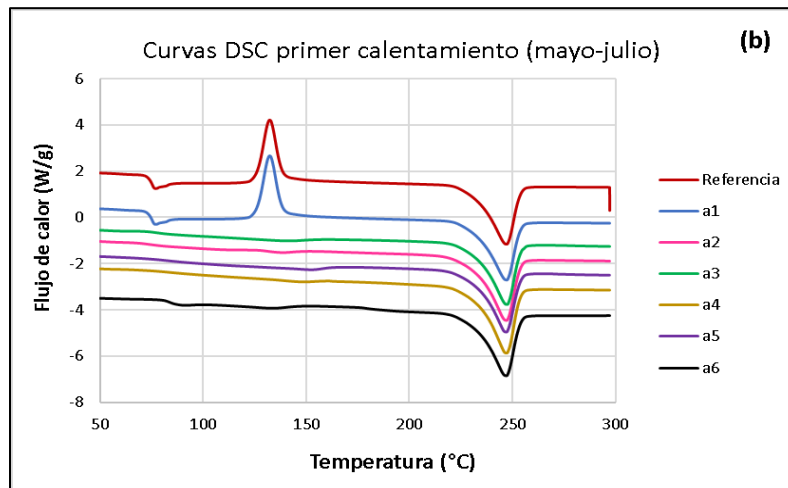
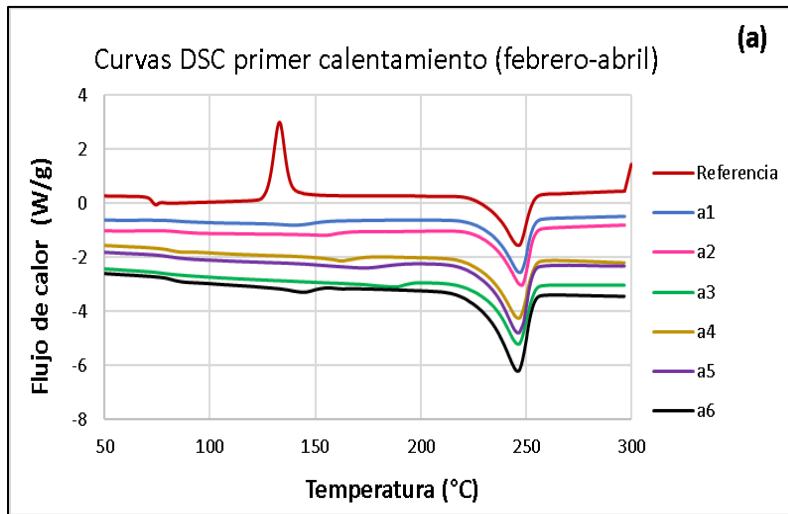


Figura 4.4 Curvas DSC de primer calentamiento para PET expuesto en CPC
Periodos: (a) febrero-abril, (b) mayo-julio, (c) octubre-diciembre

Para discutir los efectos de degradación obtenidos en ambos dispositivos, se muestra la Figura 4.5 que contiene los termogramas de primer calentamiento tras experimentación completa en CPC (12 semanas) y el tiempo equivalente en QUV (336 horas).

En la parte superior de la gráfica se visualiza que las curvas correspondientes al material de origen y expuesto en QUV presentan un pico de relajación entálpica en la región de transición vítrea, que es propio de un fenómeno de envejecimiento físico. Este fenómeno ocurre por la relajación molecular que sufre el polímero en la vecindad de regiones cristalinas con el transcurso del tiempo y a temperaturas por debajo de T_g . Esto provoca que en el termograma se aprecie un salto de transición más amplio y desplazado ligeramente hacia valores superiores en el material expuesto en QUV.

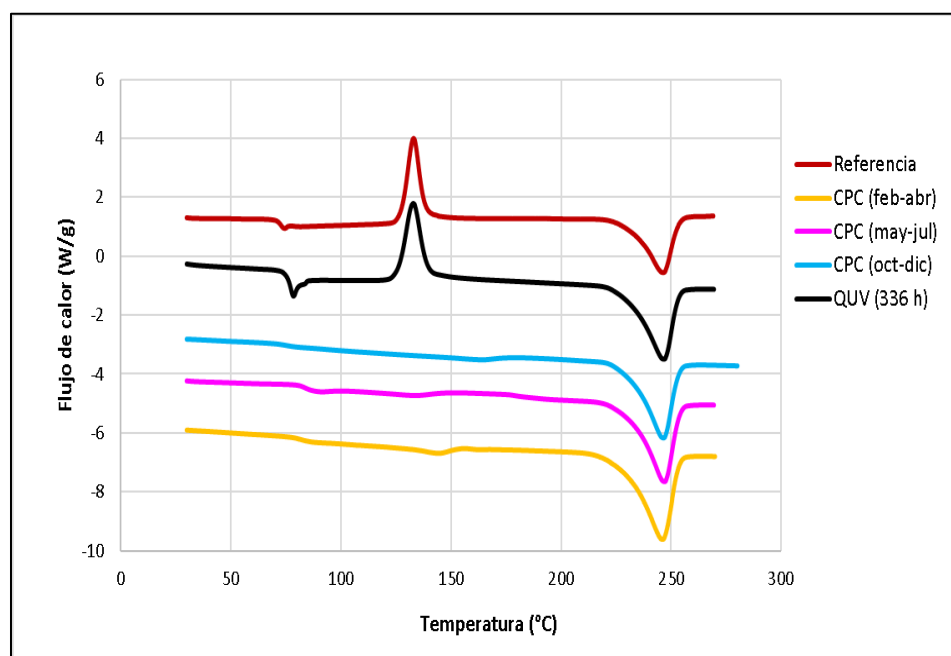


Figura 4.5 Curvas DSC de primer calentamiento para especímenes de PET

En la Tabla 4.4 se especifican los valores de T_g , donde se aprecia el incremento causado por el requerimiento energético para el desplazamiento de nuevas estructuras cristalinas en la matriz polimérica. Por su parte, el material expuesto en QUV tiene un valor cercano al PET de origen; es decir, que el efecto de QUV sobre T_g es menor en comparación con los resultados obtenidos en el CPC.

En cambio, las temperaturas de fusión no experimentaron cambios significativos para ninguno de los dispositivos, como se observa en la Tabla 4.5. Por lo que las interacciones de cadenas dentro de los cristales no fueron alteradas.

Tabla 4.4 Temperaturas de transición vítrea de PET en el primer calentamiento				
	Tiempo de degradación	Tg (°C)		
Referencia	-	70.97		
CPC	Periodo	Feb-Abr	May-Jul	Oct-Dic
	2 semanas	83.97	75.37	79.54
	4 semanas	84.96	73.59	76.25
	6 semanas	82.93	77.66	80.47
	8 semanas	85.58	83.57	73.55
	10 semanas	82.60	83.66	73.64
	12 semanas	82.30	83.83	75.18
QUV	336 horas	77.31		

Tabla 4.5 Temperaturas de fusión de PET en el primer calentamiento				
	Tiempo de degradación	Tm (°C)		
Referencia	-	247.0		
CPC	Periodo	Feb-Abr	May-Jul	Oct-Dic
	2 semanas	247.0	247.1	247.2
	4 semanas	248.1	247.1	246.2
	6 semanas	246.4	247.3	247.6
	8 semanas	246.3	247.0	245.9
	10 semanas	246.2	247.0	245.9
	12 semanas	245.8	246.9	246.6
QUV	336 horas	246.8		

4.2.3 Resultados de cristalinidad

La importancia de conocer el cambio de cristalinidad en un estudio de degradación radica en la coexistencia de las fases amorfa y cristalina en la matriz polimérica. Mientras la flexibilidad y tenacidad de un material polimérico es conferida por la fase amorfa, las regiones cristalinas le otorgan rigidez y resistencia (Coreño-Alonso J., 2010). Por lo tanto, una alteración en la proporción de fases implica deterioro en propiedades mecánicas. El

aumento de cristalinidad restringe el movimiento de las disminuidas regiones amorfas que quedan atrapadas entre las combinaciones de nuevos arreglos cristalinos, el volumen libre se reduce, y el material se hace rígido y frágil.

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de cristalinidad, las entalpías empleadas para su determinación corresponden a los valores de área bajo la curva de las respectivas endotermas de fusión.

Se aprecia un importante aumento de zonas cristalinas por efecto de concentración solar en el CPC, especialmente tras las dos primeras semanas de experimentación (a excepción del periodo mayo-julio). Posteriormente se obtuvieron cambios poco significativos, lo cual se debe a la ralentización en el proceso de cristalización (Lu X.F., 2001).

Por otra parte, la cristalinidad resultante tras exposición en QUV mantuvo valores muy cercanos al material de referencia. Debido a que la temperatura de operación en este dispositivo es inferior a T_g, se generan núcleos cristalinos que disminuyen la movilidad de las zonas amorfas ubicadas en la vecindad de zonas cristalinas definidas (dominio interesferulítico), por lo que el contenido de cristalinidad es afectado en menor medida (Dominici F., 2020; Cortés P., 1994).

Tabla 4.6 Cristalinidad de especímenes de PET expuestos a degradación					
CPC				QUV	
Intervalo (semanas)	% Xc (Feb-Abr)	% Xc (May-Jul)	% Xc (Oct-Dic)	T.E.* (h)	% Xc
2	28.41	12.54	29.51	56	8.09
4	27.81	30.62	28.91	112	10.12
6	31.61	29.14	28.01	168	7.95
8	30.61	30.77	28.36	224	11.02
10	30.77	30.81	28.44	280	11.36
12	31.22	29.78	29.91	336	9.83

*T.E. Tiempo Equivalente

Los resultados anteriores se aprecian de manera gráfica en los incisos de la Figura 4.6, donde el eje “Z” representa la respuesta de cristalinidad ante las condiciones de radiación y temperatura de los ejes “X” y “Y”. En las tres gráficas se manifiesta un considerable incremento de contenido cristalino a partir del polímero amorfo de origen ubicado en el extremo inferior izquierdo de la superficie de respuesta. A través de una pronunciada pendiente positiva se aprecian los incrementos de temperatura que tuvieron lugar en el CPC dentro de un rango amplio de dicho parámetro.

Los cambios de temperatura en el absorbedor por variación de las condiciones climatológicas, influyen en la degradación del material, por lo que se carece de una tendencia homogénea:

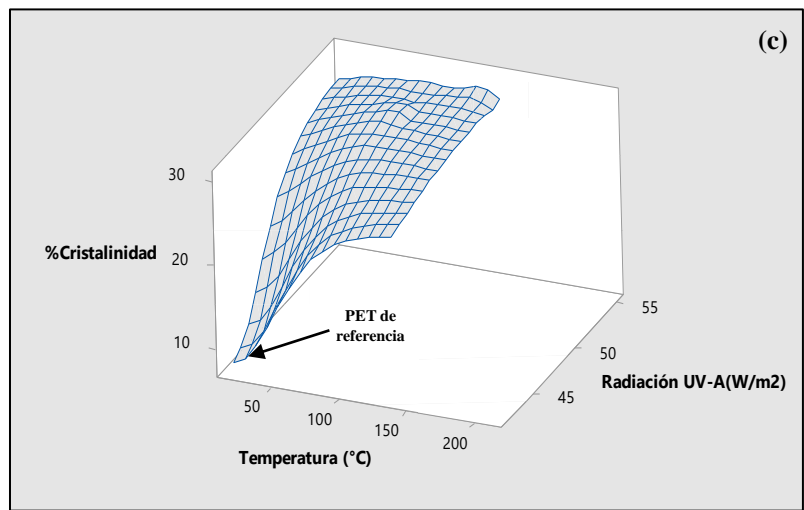
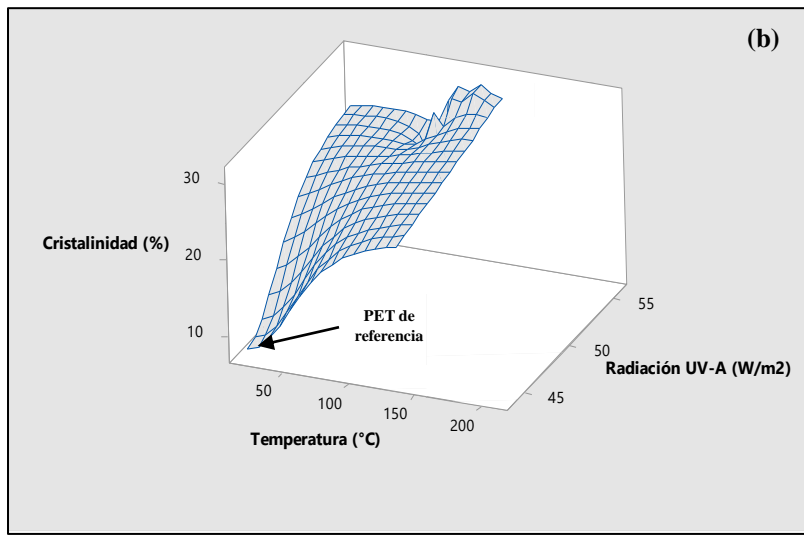
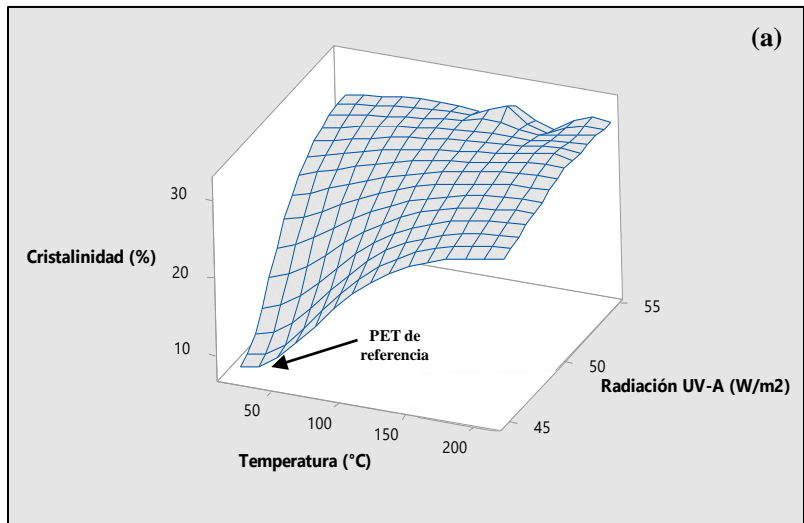


Figura 4.6 Resultados de cristalinidad de PET tras exposición en CPC:
(a) Feb-Abr, (b) May-Jul, (c) Oct-Dic

- En el periodo febrero-abril del inciso (a), se aprecia una tenue irregularidad en la superficie, que es originada por la heterogeneidad de cristalinidad dado que no se mantiene una tendencia de aumento en los seis intervalos de exposición.

- El pico que se puede apreciar durante mayo-julio (inciso b), se debe a que en este periodo el cambio significativo de cristalinidad se presentó a partir del segundo intervalo de exposición, a diferencia del resto de periodos en los que dicho aumento ocurrió desde el primer intervalo, por lo que la respuesta de esta propiedad presenta mayor irregularidad.

- El comportamiento más homogéneo se observa en el periodo octubre-diciembre (inciso c), en el que las diferencias de cristalinidad entre intervalos fueron inferiores al 2 %, mientras que en febrero-abril fueron menores al 3.4 %. Respecto al periodo mayo-julio, durante esta exposición el material estuvo expuesto a menores efectos de nubosidad y precipitaciones pluviales.

Asimismo, en la superficie de respuesta se muestra que, tras los primeros incrementos de cristalinidad, los cambios posteriores fueron poco significativos, ya que se mantienen en valores cercanos al 30 %. Es decir, al alcanzarse la Tcc durante mayo-julio y octubre-diciembre, la cristalinidad inducida fue semejante a la exhibida durante febrero-abril, por lo que la superación de Tcc en este último periodo no representa una diferencia importante en el aumento de contenido cristalino.

Para establecer la importancia del efecto obtenido durante la experimentación en el CPC, en la Tabla 4.7 se presentan resultados de cristalinidad reportados en estudios de intemperismo:

Tabla 4.7 Referencias sobre cambios de cristalinidad en PET por foto y termo degradación			
	Cambio de cristalinidad	Condiciones experimentales	Referencia
Foto degradación	29.9 % - 32.5 %	Cámara de Xenón (300 – 400 nm) 129.131 W/m ² 2520 horas	Ronkay F., 2020
	37 % - 39 %	290 nm, 1020 horas	Sang T., 2020
Termo degradación	20 % - 39 %	280 °C +/- 10 °C, 120 minutos	Romão W., 2009
	8.2 % - 29.5 %	120 °C, 4 horas (después de 900 horas de exposición a radiación UV-A)	Abt T., 2019

-En foto degradación, Ronkay reporta un incremento de cristalinidad de 29.9 % a 32.5 % tras experimentación del PET en cámara de Xenón durante un tiempo máximo de 2520 horas (Ronkay F., 2020). Por su parte, el aumento registrado por Sang corresponde al 2 % por efecto de exposición durante 1020 horas a radiación ultravioleta de 290 nm (Sang T., 2020). Como se puede observar, estos incrementos de cristalinidad son menores a los obtenidos en el CPC, lo que representa una ventaja en el empleo del dispositivo solar en términos de degradación. Además, es importante considerar que las exposiciones en equipos de simulación solar implican largos periodos de experimentación para conseguir los efectos mencionados.

-En termo degradación, las temperaturas elevadas tienen un mayor efecto sobre el contenido de cristalinidad al causar un incremento de 19 % después de someter el material a 280 °C +/- 10 °C, durante 120 minutos (Romão W., 2009). Se observa en la Tabla 4.7 que el mayor incremento fue reportado después de una previa exposición a radiación ultravioleta durante 900 horas, lo que representa un tiempo 2.6 veces mayor respecto a CPC. Si bien, el impacto por termo degradación es considerable, se debe señalar que altas temperaturas podrían cambiar la estructura química del polímero y emitir compuestos volátiles de riesgo.

Por lo tanto, los resultados de exposición en CPC revelan efectos de degradación en términos de cristalinidad en un tiempo menor respecto a las referencias de foto degradación.

4.2.4 Resultados del segundo ciclo

En la Figura 4.7 y Tabla 4.8 se observa que el material expuesto a degradación exhibe temperaturas de cristalización mayores al material de referencia. Los especímenes de CPC evidenciaron un notorio incremento, particularmente el efecto obtenido en el periodo febrero-abril, mientras que en QUV el comportamiento del material es el más cercano al material de origen. La movilidad persistente de cadenas poliméricas más cortas genera un menor número de núcleos de cristalización, por lo que la temperatura de esta transición se desplaza a valores superiores para formar cristales.

Tabla 4.8 Temperaturas de cristalización del PET en el ciclo de enfriamiento			
	Tc (°C)		
Referencia	185.67		
Periodo	Febr-Abr	May-Jul	Oct-Dic
a ₁	191.38	191.28	189.30
a ₂	193.34	189.83	189.24
a ₃	196.96	191.78	190.56
a ₄	197.05	189.61	191.66
a ₅	193.57	193.10	191.99
a ₆	196.29	193.08	191.84
QUV (336 h)	187.27		

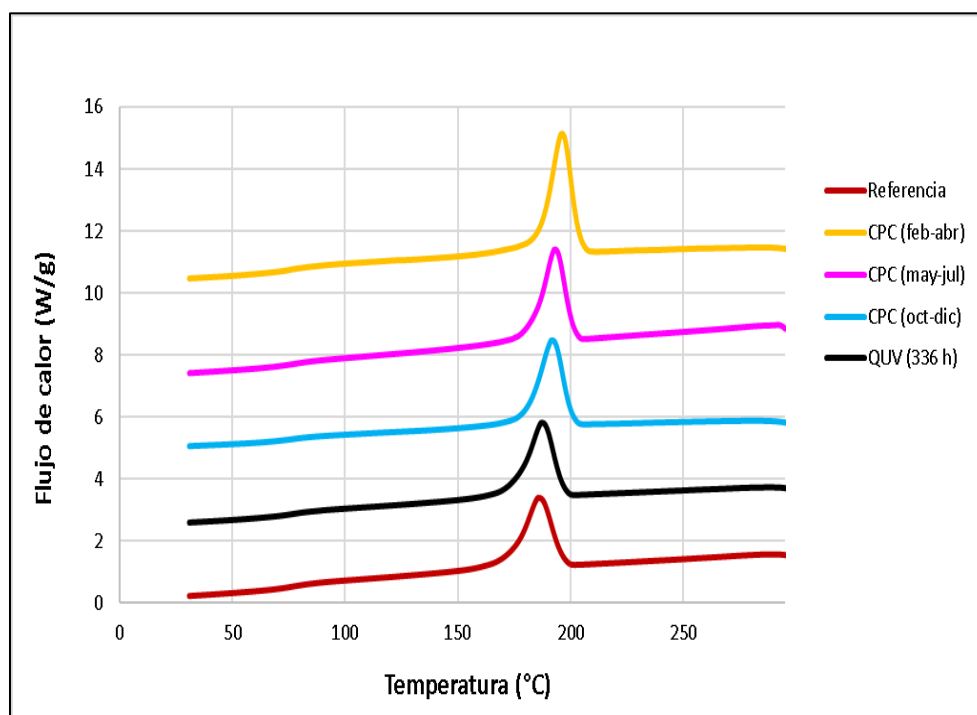


Figura 4.7 Curvas DSC de enfriamiento para especímenes de PET

4.2.5 Resultados de tercer ciclo

A diferencia de las curvas de primer calentamiento, en el tercer ciclo se obtuvo un salto de fusión diferente debido a espesores lamelares, de esta manera, en la Figura 4.8 se aprecia un pequeño pico que fusiona de manera anticipada. En la Tabla 4.9 se muestran los respectivos valores.

Las condiciones de degradación en los dispositivos no causan reacciones secundarias que favorezcan la formación de unidades de dietilenglicol en el esqueleto de las cadenas poliméricas, las cuales aumentan su flexibilidad y disminuyen la temperatura de fusión (Venkatachalam S., 2012; Levchik S.V., 2004).

Asimismo, se ha reportado que los procesos de degradación también pueden incrementar las temperaturas de fusión debido a la generación de estructuras aromáticas estables, que incluso pueden alterar el porcentaje de peso (Pallab D., 2019).

Estos desplazamientos de temperaturas de fusión no son experimentados por el material durante la exposición en CPC o QUV, con lo que se asume que la constitución de las cadenas poliméricas no fue alterada. El análisis mediante espectroscopía FTIR se aplicó para soportar esta afirmación.

Tabla 4.9 Temperaturas de fusión del PET en el segundo calentamiento			
Tm(°C)			
Referencia	246.28		
Periodo	Febr-Abr	May-Jul	Oct-Dic
a ₁	246.38	246.54	246.34
a ₂	246.90	246.12	245.70
a ₃	246.65	246.63	246.94
a ₄	246.57	245.99	245.84
a ₅	246.32	246.62	245.86
a ₆	246.27	246.72	246.12
QUV (336 h)	245.50		

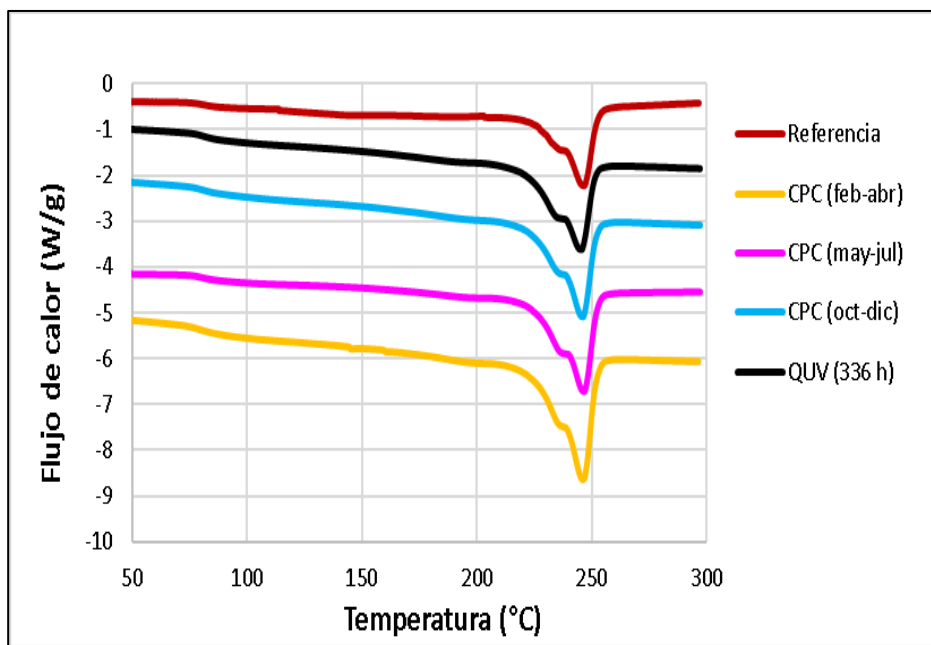


Figura 4.8 Curvas DSC de segundo calentamiento para especímenes de PET

4.3 Resultados de caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Tabla 4.10 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico. Como se puede ver, el porcentaje de residuos generados del material de origen con respecto a los especímenes irradiados, es mayor. Esto lleva a asumir que, bajo las condiciones experimentales, los especímenes liberaron sustancias volátiles que hicieron disminuir el porcentaje de residuos a la temperatura de ensayo en el equipo TGA. El análisis cualitativo y cuantitativo de estas sustancias queda fuera del alcance de este trabajo; sin embargo, es importante mencionar que se han referenciado a grupos cetónicos, ésteres y aditivos como los principales volátiles identificados a temperaturas inferiores a 200 °C (Lomonaco T. 2020, Noguchi M., 2020).

Tabla 4.10 Resultados TGA: pérdida de peso, temperatura de descomposición y porcentaje de residuos					
	Primer paso de descomposición (%)	Temperatura inicial de descomposición (°C)	Temperatura máxima de descomposición (°C)	Temperatura final de descomposición (°C)	Residuos (%)
Referencia	87.54	404.2	440.8	463.1	0.24
CPC (Feb-Abr)	86.26	387.5	424.4	450.0	0.16
CPC (May-Jul)	86.67	390.7	435.1	457.0	0.17
CPC (Oct-Dic)	87.08	393.5	436.4	461.5	0.17
QUV (336 h)	87.22	398.0	439.0	462.5	0.19

El material de referencia exhibe una temperatura de equilibrio (antes de la pérdida de masa) alrededor de 380 °C, después de la cual ocurre la descomposición del material en una etapa hasta 480 °C, consumiendo 87.54 % del contenido másico. Posteriormente, el cambio a una atmósfera oxigenada acelera la descomposición hasta la generación de residuos. La estabilidad térmica que se aprecia antes del primer paso de descomposición experimenta una disminución en los especímenes expuestos en QUV y CPC, como se aprecia en la Figura 4.9.

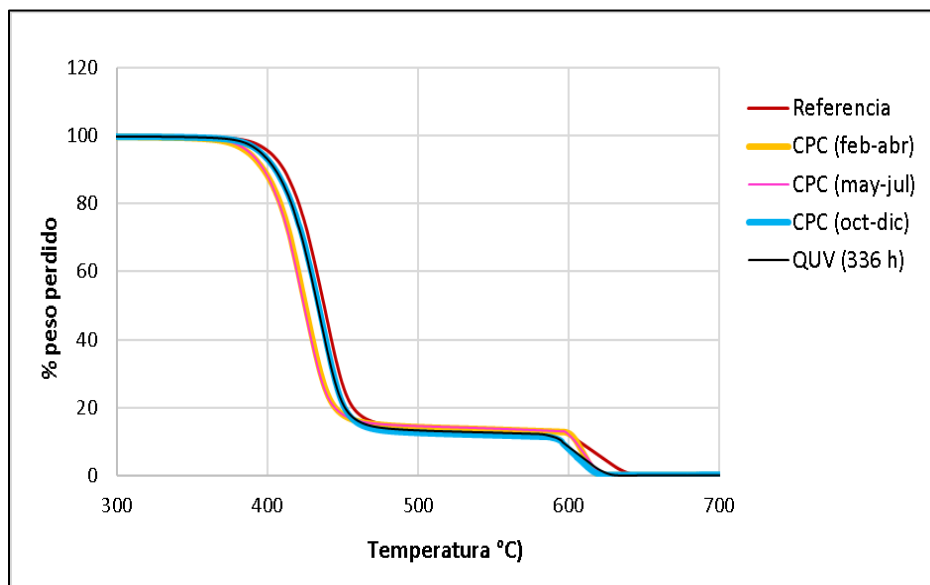


Figura 4.9 Termogramas TGA de especímenes de PET (% peso perdido)

Como resultado de la reducción en estabilidad térmica, en la Figura 4.10 se aprecia que las temperaturas máximas de descomposición se desplazaron a valores menores para las muestras sometidas a irradiación. Este comportamiento podría responder a un acortamiento de cadenas poliméricas por efecto de foto degradación (Chang O.L., 2012), ya

que la existencia de fracciones de cadena más cortas requiere temperaturas de descomposición más bajas respecto al material de origen. La disminución más significativa ocurrió en las muestras de CPC correspondientes al periodo febrero-abril. Los valores de exposición a QUV son muy parecidos a los obtenidos con las muestras de referencia, lo que sugiere que el nivel de degradación obtenido en el equipo de simulación fue menor que en el caso del CPC.

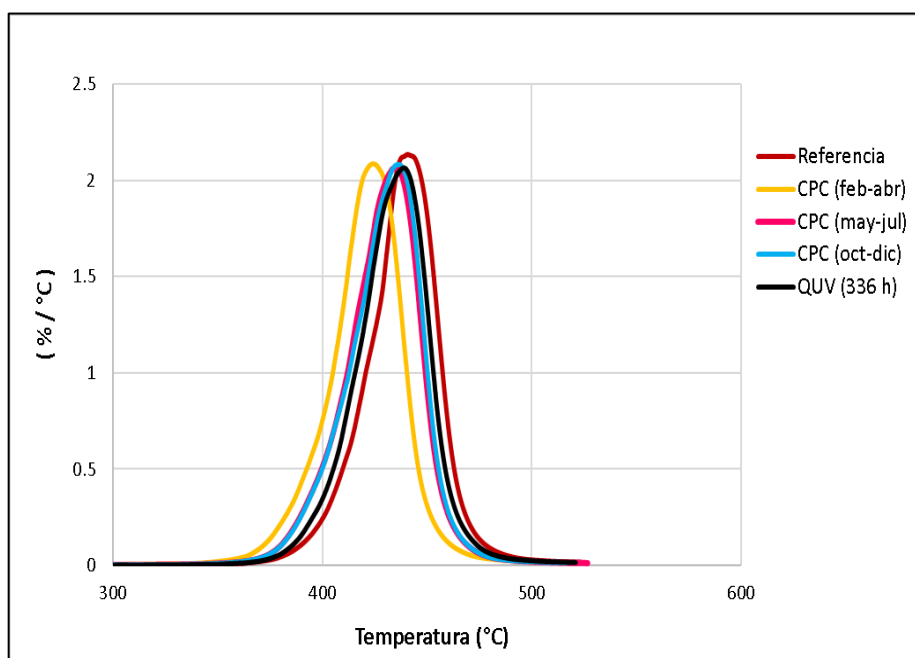


Figura 4.10 Temperaturas máximas de descomposición de especímenes de PET

4.4 Resultados de caracterización mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los picos de absorción contemplados para este estudio fueron: $\approx 1711\text{ cm}^{-1}$, $\approx 1235\text{ cm}^{-1}$, 1090 cm^{-1} , $\approx 730\text{ cm}^{-1}$; que corresponden a los grupos carbonilo (C=O), éster (RCOOR'), metileno (-CH₂-) y aromático p-disustituido (interacción del grupo éster y anillo bencénico), respectivamente. Se ha señalado la importancia en el seguimiento de estos grupos orgánicos por las siguientes razones:

a) La disminución en espectros de absorción a 730 cm^{-1} se atribuye a un cambio en el patrón de sustitución “*para*” del grupo bencénico en las cadenas poliméricas (Silverstein R.M., 2005; Holland B.J., 2002) (Figura 4.11)

b) Estudios espectroscópicos bidimensionales han revelado que los primeros cambios en procesos de foto degradación del PET ocurren en el grupo metileno, seguido de éster y fenilo (Chang O.L., 2012).

c) Los desplazamientos en estas bandas surgen del deterioro inducido por radiación, especialmente en grupos cromóforos que contienen oxígeno, pues presentan absorción en el ultravioleta cercano (Rabek J.F., 1995).

Los espectros infrarrojos que se presentan a continuación, corresponden a la señal promedio de lecturas tomadas en los extremos y punto medio de cada espécimen. En las Figuras 4.11 a 4.14 se muestra el comportamiento de los picos de absorción correspondientes a cada uno de los grupos orgánicos mencionados.

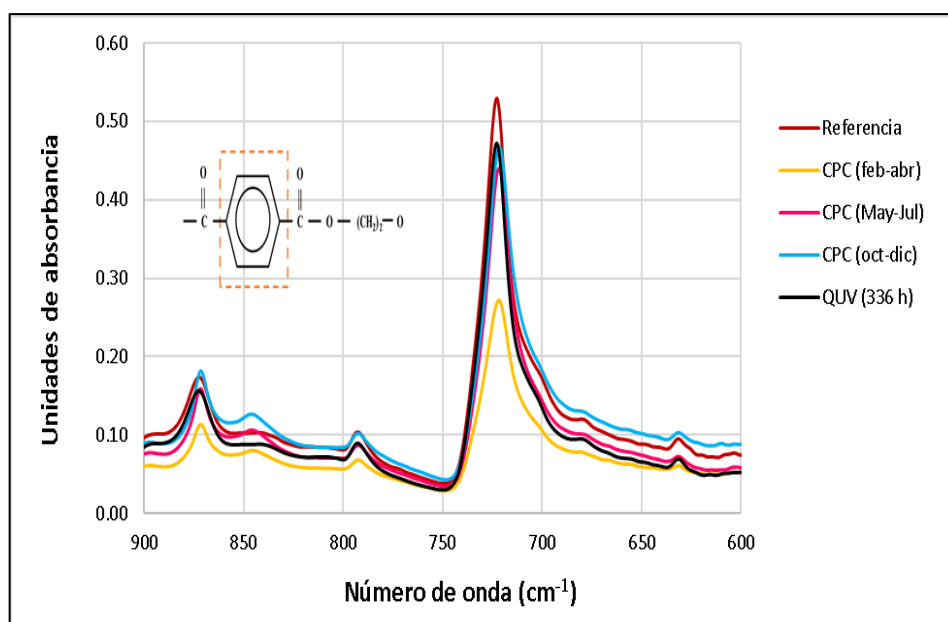


Figura 4.11 Espectros infrarrojos de especímenes de PET a 730 cm⁻¹

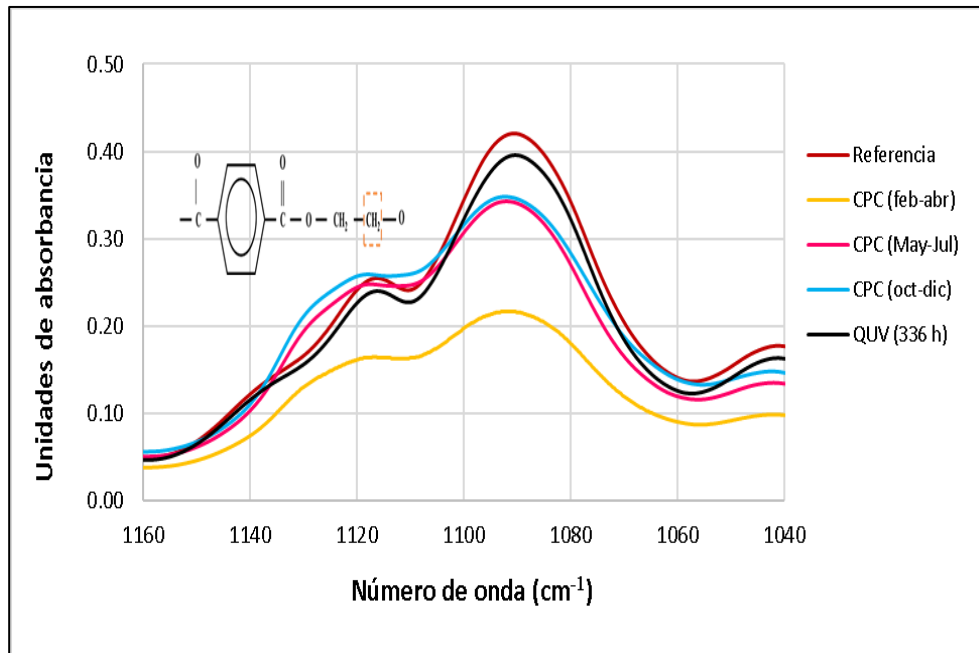


Figura 4.12 Espectros infrarrojos de especímenes de PET a 1090 cm⁻¹

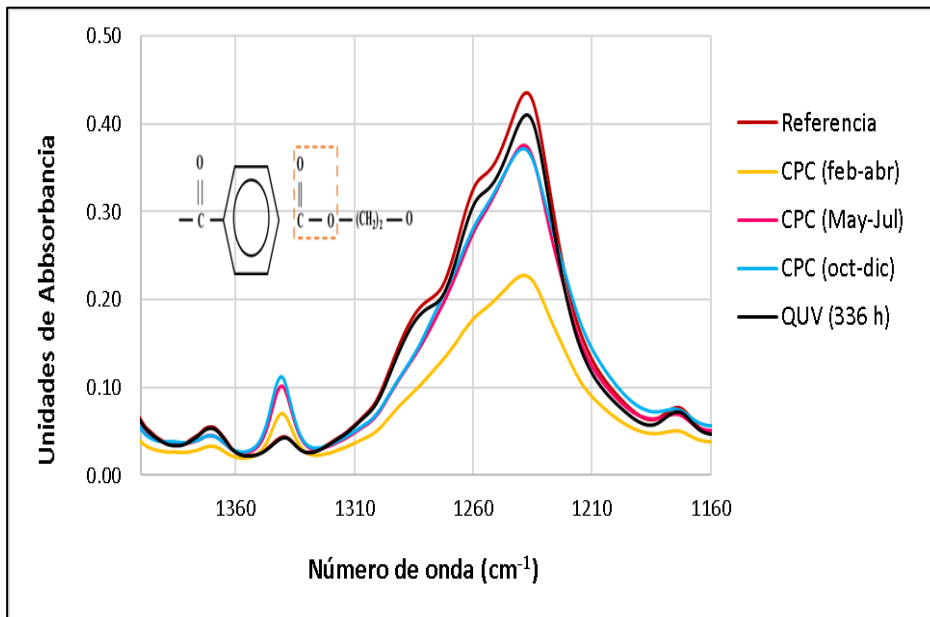


Figura 4.13 Espectros infrarrojos de especímenes de PET a 1235 cm⁻¹

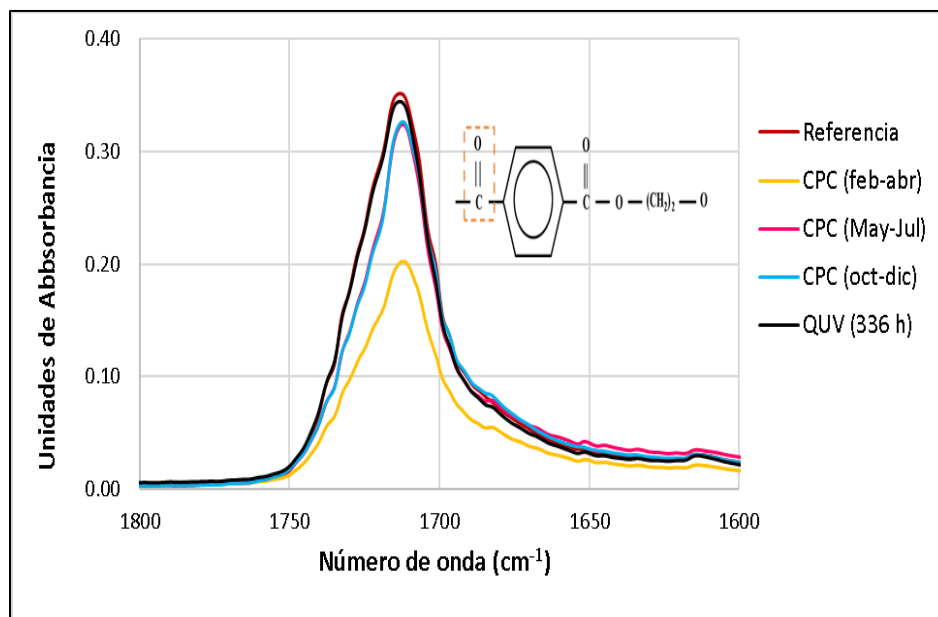


Figura 4.14 Espectros infrarrojos de especímenes de PET a 1711 cm^{-1}

La Tabla 4.11 contiene los porcentajes de reducción en las señales de absorción respecto al material de referencia. En correspondencia con las gráficas anteriores (Figuras 4.11 a 4.14), la disminución más importante en las bandas se observó en el material de CPC durante febrero-abril, en un rango de 37 % - 47 %.

Este decremento revela que, durante la exposición del material, tiene lugar una ruptura aleatoria de cadenas poliméricas por absorción de radiación UV-A en el CPC y QUV, siendo este último dispositivo donde se presenta la menor reducción, entre 3 % y 5 %.

Debido a la fragmentación de cadenas poliméricas se manifiesta este comportamiento de espectros en especímenes sometidos a degradación.

Tabla 4.11 Reducción de absorbancia en grupos funcionales de interés (porcentajes)				
	Anillo aromático	Metileno	Éster	Carbonilo
CPC (Feb-Abr)	37.27	43.43	45.27	47.75
CPC (May-Jul)	14.91	6.48	18.92	12.84
CPC (Oct-Dic)	13.53	6.90	7.46	11.89
QUV (336 h)	4.05	3.06	5.33	5.19

Por otra parte, respecto a los productos reportados para foto y termo degradación de PET, éstos se enlistan en la Tabla 4.12. Se observa una variedad importante en productos de termo degradación dada la influencia de los valores de temperatura en cada experimento.

Tabla 4.12 Productos de foto y termo degradación del PET	
Foto degradación	Especies fluorescentes: mono hidroxitereftalato, di hidroxitereftalato Ácidos carboxílicos, Monóxido de Carbono, Dióxido de Carbono.
Termo degradación	Ácido Tereftálico, Acetaldehído, Benzaldehído, Ácido benzoico, Metil Etil Tereftalato, Metil Vinil Tereftalato, Benzoato de Vinilo, Ácidos Carboxílicos, Monóxido de Carbono, Dióxido de Carbono.

En termo degradación se requieren temperaturas superiores a 300 °C para la formación de oligómeros con la posterior generación de compuestos aromáticos (Krauskopf L.M., 2020), CO₂ y CO (Badia J.D., 2013). Por lo tanto, considerando las condiciones de operación del CPC y QUV, los productos que se esperarían observar en espectros de PET degradado corresponden a foto degradación, es decir:

- Ácidos carboxílicos y especies fluorescentes: se identifican comúnmente a través de la señales anchas del grupo hidroxilo (OH) a partir de 3300 cm⁻¹ (Stuart B., 2004) con un aumento de intensidad a medida que incrementa el tiempo de degradación por irradiación (Gordon D., 2019; Funabashi M., 2016; Chang O.L., 2012).
- CO y CO₂: resultan de reacciones de descarboxilación, por lo que su formación depende de la presencia de grupos carboxílicos. Las señales de estos gases (2000 cm⁻¹ y 2400 cm⁻¹) pueden ser detectadas a través de espectroscopía in situ para compuestos volátiles. Aunque el uso de la técnica con estas características queda fuera del alcance del presente estudio, se debe contemplar que la aparición y crecimiento de señales en la zona hidroxilada plantearían la posible generación de dichos compuestos.

En la Figura 4.15 se presentan los espectros infrarrojos en un intervalo de 3600 cm⁻¹ – 600 cm⁻¹. Debido a que en los especímenes degradados no se revela la presencia de grupos hidroxilados, se establece que no se llevaron a cabo las reacciones necesarias para tal efecto.

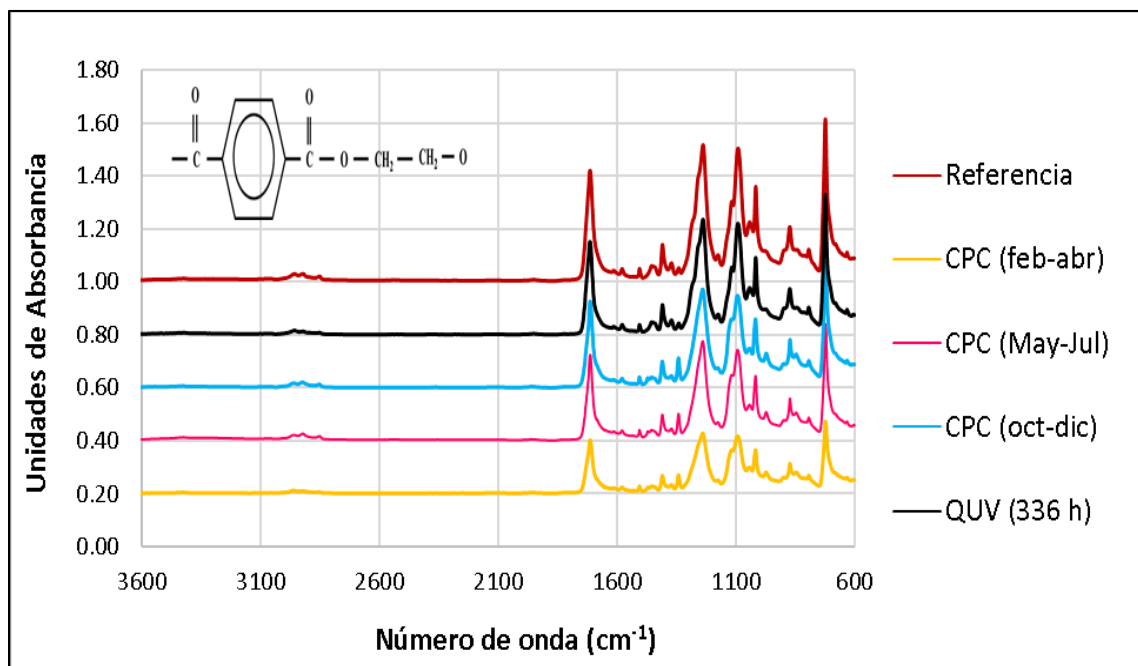


Figura 4.15 Espectros infrarrojos de especímenes de PET (3600 cm^{-1} -600 cm^{-1})

4.5 Resultados de Viscosimetría

Las propiedades físicas de un polímero como la fragilidad y resistencia mecánica están íntimamente relacionadas con su peso molecular. En este sentido, si el peso molecular es bajo, las propiedades mecánicas son bajas, debido a que la reducción de enredos moleculares afecta la resistencia al deslizamiento que es conferida por fuerzas intermoleculares. Una medida del peso molecular se realiza mediante la determinación de la viscosidad intrínseca (η).

En la Tabla 4.13 y Figura 4.16 se encuentran los resultados de viscosidad intrínseca de los diferentes especímenes, considerando el tiempo máximo de exposición en cada dispositivo. El PET expuesto a degradación exhibió viscosidades inferiores respecto al material de origen ($0.630 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$), este comportamiento corresponde a un acortamiento de cadenas poliméricas, ya que las fracciones más cortas se deslizan con mayor facilidad unas sobre otras. El material expuesto en QUV presentó un decremento de 5 %, mientras que el correspondiente a CPC durante febrero-abril, exhibió la reducción más importante de 17 %.

Estos valores indican que la radiación solar concentrada disminuye la longitud de cadenas poliméricas, lo que es consistente con el comportamiento obtenido en estudios de foto degradación (Ronkay F., 2021; Kijchavengkul T., 2010) y termo degradación (Arhant M., 2019; Loaeza D., 2020).

Asimismo, los resultados de viscosidad soportan el comportamiento mencionado en caracterizaciones anteriores: aumento de temperatura de cristalización (DSC), disminución de temperatura máxima de descomposición (TGA) y disminución de bandas de absorción (FTIR); las cuales se explican por la existencia de longitudes reducidas de cadenas poliméricas.

Tabla 4.13 Viscosidad intrínseca de especímenes de PET	
Material	η (dL·g ⁻¹)
Referencia	0.630
CPC (Feb-abr)	0.522
CPC (May-Jul)	0.567
CPC (Oct-Dic)	0.588
QUV	0.597

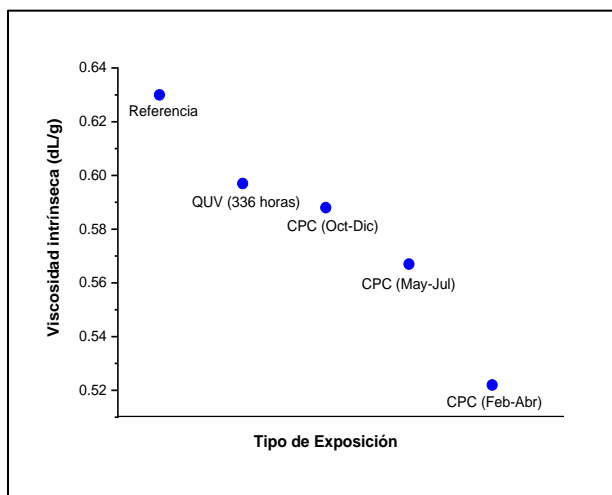


Figura 4.16 Viscosidad intrínseca de PET de origen y PET expuesto a degradación

4.6 Resultados de Análisis Dinámico-Mecánico (DMA)

La aplicación del esfuerzo durante la prueba provoca que los enlaces covalentes se distorsionen recuperando su estado original al eliminar dicho esfuerzo. En el PET de referencia (polímero amorfo) las cadenas se deslizan y se ordenan de manera casi paralela, aumentando las fuerzas de Van der Waals y, por lo tanto, también aumenta el esfuerzo necesario para causar una deformación (módulo de almacenamiento alto). En el PET cristalizado los dobleces lamelares se tuercen y se rompen en pequeños cristales

disminuyendo la capacidad de absorción de energía, por lo que el valor de $\text{Tan } \delta$ disminuye (Askeland D.R., 2017).

Es conveniente mencionar que para la ejecución de esta técnica, se redujo el ancho de probetas hasta 0.5 cm con la finalidad de eliminar los extremos considerablemente deformados.

Los valores $\text{Tan } \delta$ al inicio del barrido de frecuencias (1 Hz), así como en la región de estabilización a 5 Hz se encuentran en la Tabla 4.14. La disminución de este parámetro en los especímenes degradados manifiesta un detrimento en la capacidad de absorción de energía como respuesta al esfuerzo aplicado.

La radiación concentrada provocó un mayor efecto sobre la respuesta elástica del material, lo que es consistente con una transición dúctil-frágil a causa de la elevada cristalinidad inducida (Phillip M., 2018). Ya que dicha transición se caracteriza por presentarse cuando la masa molar disminuye a un valor conocido como peso molecular crítico (Sang T., 2020), entonces el comportamiento de viscosidad intrínseca es congruente con los resultados obtenidos. La determinación del valor crítico queda sugerida para investigaciones futuras.

También se puede observar que estos resultados exhiben una tendencia similar con las caracterizaciones anteriores al revelar que el valor obtenido en QUV es cercano al material sin tratamiento, tal como se observa en la Figura 4.17.

Tabla 4.14 Valores de $\text{Tan } \delta$ de especímenes de PET		
Material	$\text{Tan } \delta$ (1 Hz) (intersección)	$\text{Tan } \delta$ (5 Hz) (estabilización)
Referencia	0.027	0.026
CPC (Feb-Abr)	0.015	0.013
CPC (May-Jul)	0.017	0.014
CPC (Oct-Dic)	0.015	0.013
QUV	0.024	0.022

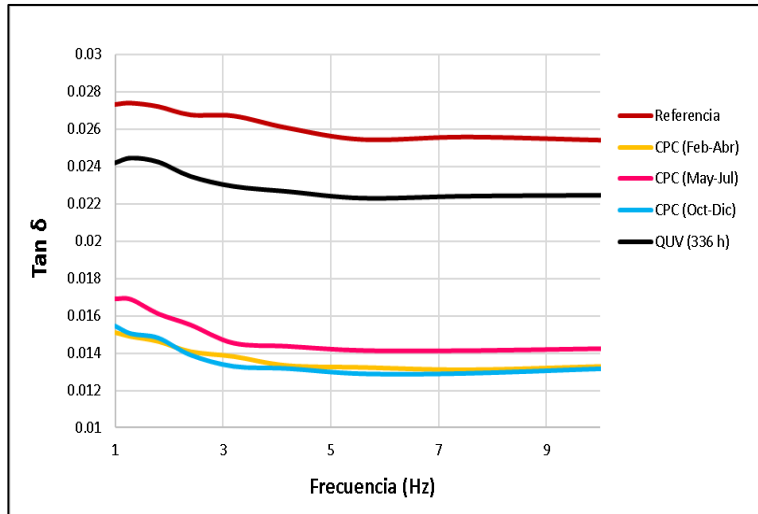


Figura 4.17 $\text{Tan } \delta$ de especímenes de PET

4.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 4.18 se muestra la superficie del material de origen (a), así como el material expuesto en CPC durante Febrero-Abril (b). Este último sufrió cierta fragilización, lo que dio como resultado la formación de fisuras en zonas aleatorias de su superficie provocando el decaimiento de respuesta mecánica observada en DMA.

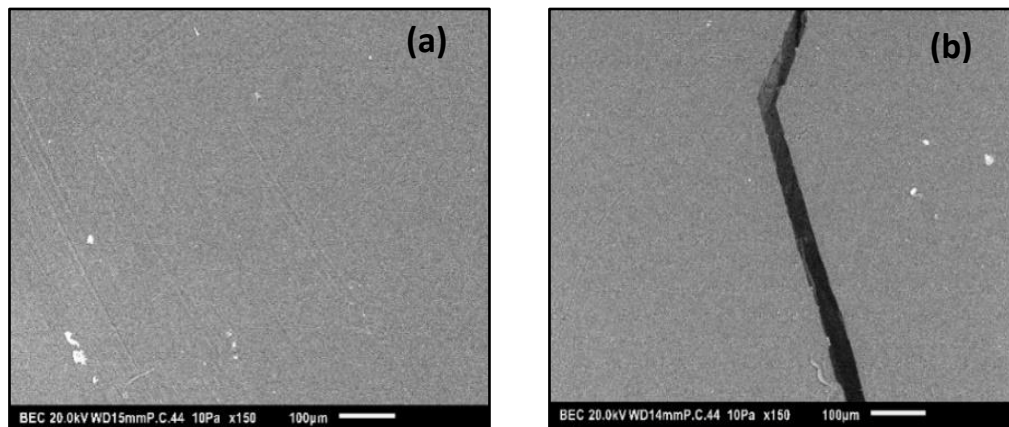


Figura 4.18 (a) Microscopías de PET de referencia, (b) PET degradado en CPC durante febrero-abril

4.8 Resultados del análisis estadístico (ANOVA)

Las tabulaciones de este apartado contienen el desarrollo estadístico para el análisis de varianza con un nivel de significancia del 5 % en los rubros:

- a) Cristalinidad de PET expuesto en CPC
- b) Cristalinidad de PET expuesto en CPC y QUV

Las Tablas 4.15 y 4.17 contienen datos estadísticos y parámetros necesarios para la realización del análisis ANOVA.

Una vez determinada la relación de desigualdad entre factores “F”, se especifica el criterio de rechazo o aceptación de hipótesis estadísticas, recordando que si el factor calculado es mayor que el valor correspondiente a la distribución de Fischer, la hipótesis nula es rechazada indicando que existen diferencias significativas a causa de los tratamientos.

El significado de las literales usadas es el siguiente:

F: factor Fischer

n_i : elementos de cada tratamiento

N: total de elementos

k: número de tratamientos

α : nivel de significancia

- a) Cristalinidad de especímenes expuestos en CPC:

Tabla 4.15 Estadísticos de cristalinidad en CPC			
	Periodos de exposición		
Intervalo (A)	Sumatorias	Promedio	Varianza
a ₁	70.4	23.47	90.50
a ₂	87.3	29.10	1.99
a ₃	88.7	29.57	3.40
a ₄	89.8	29.93	1.77
a ₅	90.0	30.00	1.92
a ₆	90.9	30.30	0.61
Periodo (B)	Sumatorias	Promedio	Varianza
b ₁	180.4	30.07	2.47
b ₂	163.6	27.27	52.78
b ₃	173.1	28.85	0.53

Tabla 4.16 ANOVA de cristalinidad en CPC ($\alpha = 5\%$)					
Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculado	F ($\alpha, k-1, N-k$)
A	102.20	a-1 = 5	20.44	1.16	3.33
B	23.65	b-1 = 2	11.83	0.67	4.10
Error	176.75	10	17.67		
Total	302.60	17			

Con base en los valores de la Tabla 4.16, los factores calculados son menores a los tabulados:

$$\text{Factor A: } 1.16 < 3.33$$

$$\text{Factor B: } 0.67 < 4.10$$

De esta manera se acepta la hipótesis nula, es decir, no existen diferencias significativas de cristalinidad entre los periodos e intervalos de exposición en el concentrador solar.

b) Cristalinidad de especímenes expuestos en CPC y QUV:

Tabla 4.17 Estadísticos de cristalinidad en CPC y QUV			
	Periodos de exposición		
Intervalo (A)	Sumatorias	Promedio	Varianza
a ₁	78.47	19.62	119.60
a ₂	97.42	24.36	91.39
a ₃	96.65	24.16	119.09
a ₄	100.82	25.21	90.61
a ₅	101.36	25.34	88.14
a ₆	100.73	25.18	105.16
Periodo (B)	Sumatorias	Promedio	Varianza
b ₁	180.40	30.07	2.47
b ₂	163.60	27.27	52.78
b ₃	173.10	28.85	0.53
b ₄	58.35	9.73	2.08

Tabla 4.18 ANOVA de cristalinidad en CPC y QUV ($\alpha = 5\%$)					
Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculado	F ($\alpha, k-1, N-k$)
A	96.01	a-1 = 5	19.20	1.49	2.90
B	1648.63	b-1 = 3	549.54	42.63	3.29
Error	193.34	15	12.89		
Total	1937.98	23			

De acuerdo a la información de la Tabla 4.18, se observa que para el factor A (intervalos de exposición), el valor calculado es menor que el tabulado. En cambio, en el factor B (periodos de exposición), se aprecia el caso contrario:

$$\text{Factor A: } 1.49 < 2.90$$

$$\text{Factor B: } 42.63 > 3.29$$

Estos resultados manifiestan que los intervalos de exposición proveen diferencias poco significativas en el porcentaje de cristalinidad del PET tras la experimentación. El análisis de efectos correspondientes al factor B, revela diferencias significativas en dicha propiedad a causa del desempeño exhibido en el periodo de exposición simulada (cámara de intemperismo). De forma gráfica se aprecia el efecto de cada factor en la Figura 4.19. El incremento de cristalinidad en la semana 4 explica que el punto a₁ se aleje considerablemente de la media (inciso (a)), mientras que en el inciso (b) se observa que la media de cristalinidad en el periodo reproducido en QUV se aleja del comportamiento obtenido en CPC.

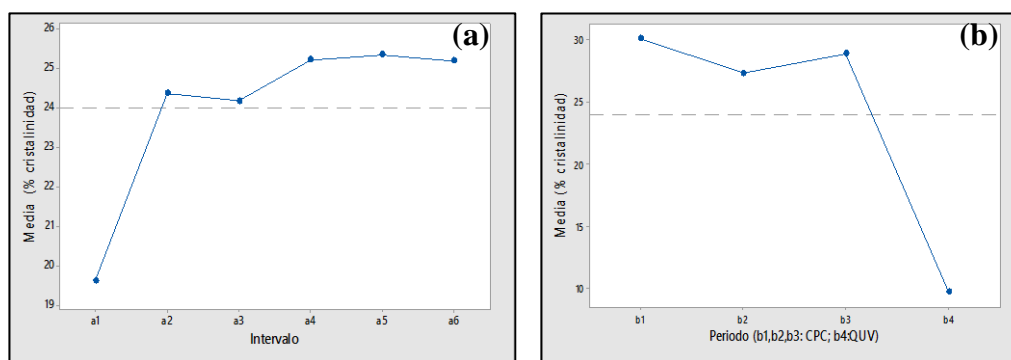


Figura 4.19 Efecto de factores en estudio de degradación acelerada de PET

(a) Efecto del factor A, (b) Efecto del factor B

Una vez que se comprueba la diferencia poco significativa del factor A, la prueba Tukey se aplicó para determinar los valores de significancia del factor B, los cuales se presentan en la Tabla 4.19:

Tabla 4.19 Prueba de significancia para cristalinidad en dispositivos (Prueba Tukey)		
$T_{\alpha} = q_{\alpha} (k, N-k) * (CME/ni)^{1/2}$		
$T_{\alpha} = 3.96 * ((14.41)/6)^{1/2} = \mathbf{6.15}$		
Periodo	Diferencia de medias	Tipo de diferencia
May-Jul, Feb-Abr	2.80	No significativa
Oct-Dic, Feb-Abr	1.22	No significativa
Oct-Dic, May-Jul	1.58	No significativa
QUV, Feb-Abr	20.34	Significativa
QUV, May-Jul	17.55	Significativa
QUV, Oct-Dic	19.13	Significativa

El concentrado de planteamientos derivados de la herramienta estadística es el siguiente:

- El porcentaje de cristalinidad no tiene diferencias significativas en los intervalos de exposición en CPC. Por lo tanto, después del aumento experimentado durante las primeras semanas de exposición, se comprueba la ralentización del proceso debido a una considerable reducción de regiones a amorfas.
- Se presentan diferencias significativas en el porcentaje de cristalinidad entre los dispositivos empleados. El efecto tras exposición en QUV manifestó ser considerablemente menor respecto a CPC al mantener valores cercanos al PET original.

4.9 Ecuaciones de regresión lineal múltiple

El método de regresión múltiple permite estudiar la relación entre variables independientes (predictoras o explicativas) con una variable dependiente (respuesta) mediante el modelo planteado en la ecuación 4.1:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n + \varepsilon \quad (4.1)$$

Donde:

β_0 : ordenada al origen, es decir, el valor de la variable respuesta cuando $x_1, x_2 \dots x_n$ son 0.

ε : desviación del valor promedio de la variable respuesta.

Cada coeficiente parcial “ β ” mide el efecto que tiene sobre la respuesta un aumento de una unidad de la variable regresora “ x ” cuando el resto de las variables permanece constante.

La ecuación de regresión es una aproximación a la relación funcional entre las variables de interés que con frecuencia se basan en el conocimiento del mecanismo básico llamado modelo mecanístico, mientras que a los modelos de regresión se les denomina modelos empíricos (Walpole R.E., 2012).

Para el estudio de degradación, la variable respuesta “ Y ” es el porcentaje de cristalinidad, y las variables predictoras son radiación (x_1) y temperatura (x_2).

Se tienen las siguientes observaciones respecto la información presentada en la Tabla 4.20:

- a) Con los datos de cristalinidad generados se obtuvieron ecuaciones de regresión lineal en los periodos de exposición en CPC. Lo anterior, recordando que es necesario disponer de datos a lo largo de varios años para proporcionar correlaciones de predicción con mayor precisión.

b) El error estándar de estimación múltiple se refiere al error que se presenta al utilizar la ecuación para predecir la cristalinidad. Como se puede observar, el periodo mayo-julio presenta el error más alto de 8.40, lo que puede estar relacionado a que el incremento de cristalinidad se presentó a las 4 semanas de exposición, mientras que en el resto de periodos este cambio ocurrió a las 2 semanas.

De esta manera, resulta una diferencia importante de porcentajes en los niveles a_1 y a_2 , como se aprecia en la Tabla 4.21 marcados en color rosa.

c) Un modelo con más variables independientes y/o réplicas del experimento puede aumentar la correlación entre variables (R), ya que los valores obtenidos están alejados de una correlación fuerte (1.0).

Periodo de exposición	Ecuación de regresión múltiple	Error estándar de estimación	Coefficiente de correlación (R)
Feb-Abr	$Y = 57.93 - 0.54x_1 + 0.006x_2$	1.69	0.56
May-Jul	$Y = -168.23 + 3.39x_1 + 0.079x_2$	8.40	0.42
Oct-Dic	$Y = 23.82 + 0.12x_1 - 0.015x_2$	0.88	0.43

Intervalo de exposición	Periodos de exposición		
	Feb-Abr (%)	May-Jul (%)	Oct.Dic (%)
a_1	28.41	12.54	29.51
a_2	27.81	30.62	28.91
a_3	31.61	29.14	28.01
a_4	30.61	30.77	28.36
a_5	30.77	30.81	28.44
a_6	31.22	29.78	29.91

Los incisos a, b, y c de la Figura 4.20 muestran de manera gráfica el comportamiento que exhibe la variable respuesta mediante las respectivas ecuaciones lineales. Es posible observar los rangos de contenido cristalino del PET en cada periodo de la siguiente manera:

Febr-Abr: el rango predominante se ubica entre 28 % - 30 %.

May-Jul: el rango comienza desde porcentajes más bajos dado a que el aumento significativo se presentó durante el segundo intervalo de tiempo. De esta manera, la gráfica incluye los valores entre 10 % - 20 %.

Oct-Dic: los especímenes no alcanzaron el 30 % de cristalinidad, los rangos predominantes resultan entre 27 % - 29 %.

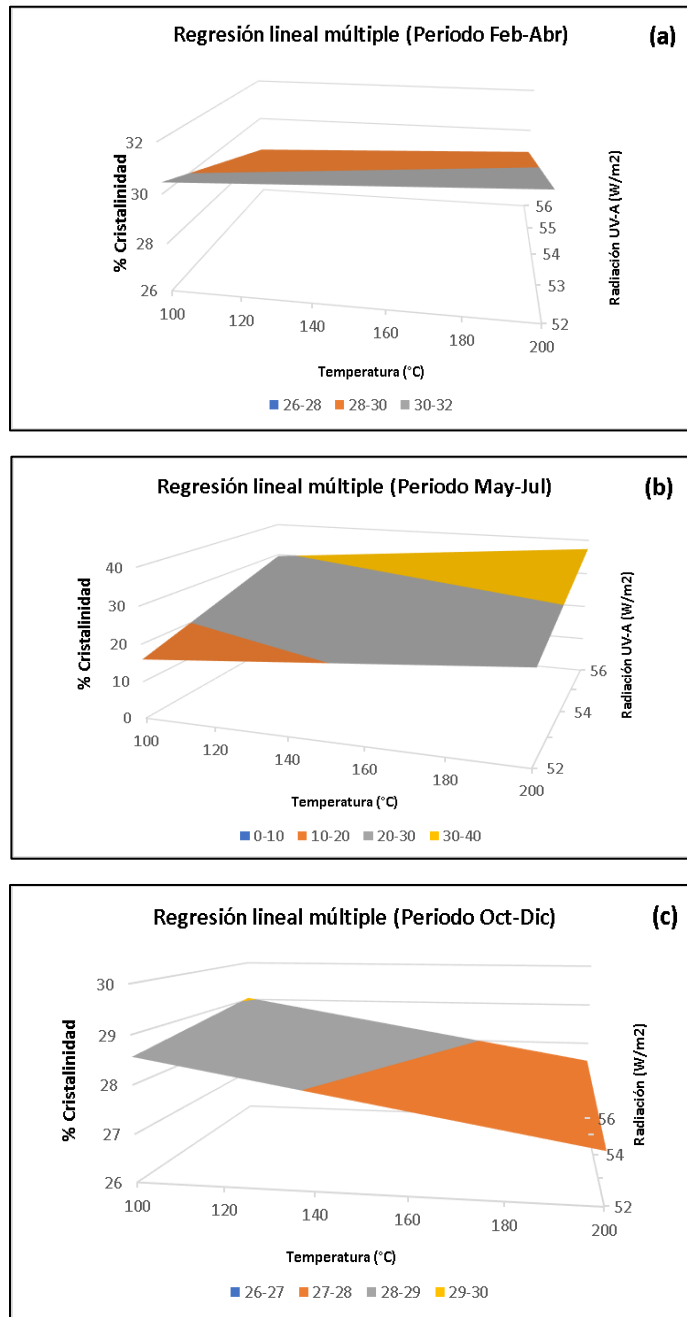


Figura 4.20 Gráficas de cristalinidad por regresión lineal múltiple de PET expuesto en CPC: (a) febr- abr, (b) may-jul, (c) oct-dic

CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y APORTACIONES

CONCLUSIONES, APORTACIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

1. Este trabajo presenta el cambio de propiedades térmicas, mecánicas y estructurales de película de PET tras su exposición en dos dispositivos de degradación: concentrador parabólico compuesto y cámara de intemperismo acelerado, evidenciando diferencias significativas de degradación entre ambos equipos. De esta manera se desarrolló un método de degradación acelerada del material por radiación solar concentrada, por lo que se cumplió con el objetivo general de investigación.
2. Los resultados de caracterización indicaron el nivel de degradación del PET dentro del dispositivo solar bajo las condiciones particulares de experimentación. Factores como ubicación geográfica, tiempo de exposición, así como formulación y espesor del material, fueron determinantes en el comportamiento exhibido.
3. La experimentación en el concentrador solar se realizó en tres periodos durante el transcurso de un año, confirmando la influencia de las condiciones ambientales sobre el nivel de degradación en el polímero ya que en el periodo febrero-abril se manifestaron los mayores cambios de propiedades caracterizadas.
4. La radiación UV-A para inducir la reducción de cadenas poliméricas, así como el incremento de temperatura requerido para favorecer su movilidad y reordenamiento, hicieron necesario el seguimiento de estos parámetros de operación en el interior del CPC. La radiación exhibió poca variabilidad en los tres periodos considerados, con promedio equivalente a 54.10 W/m^2 . En cambio, las temperaturas alcanzadas durante febrero-abril (con un valor máximo de $219.52 \text{ }^\circ\text{C}$), presentaron diferencias significativas, causando distintos niveles de degradación.
5. La formación de productos en termo degradación de PET requiere del suministro de temperaturas elevadas (mayores a $300 \text{ }^\circ\text{C}$) de manera sostenida y controlada. Los valores y cambios continuos de esta condición en el CPC no favorecen el desarrollo de las reacciones químicas necesarias para tal efecto.
6. Los resultados de caracterización indicaron que el PET experimentó efectos de foto y termo degradación al ser sometido a radiación solar concentrada en el CPC, ya que:

- La reducción de viscosidad intrínseca, con un máximo de 17%, manifiesta un acortamiento de cadenas poliméricas por foto degradación. Segmentos más cortos causan la disminución de temperaturas máximas de descomposición exhibidas en análisis termogravimétrico, así como el decremento de bandas de absorción infrarroja.
- La termo degradación causa un cambio en el orden e interacción molecular de la matriz polimérica tras la formación de nuevas regiones cristalinas. El incremento de la temperatura de transición vítrea en los especímenes degradados se debe a que las zonas amorfas se reducen y existe un mayor requerimiento energético para el desplazamiento de cristales.
- El comportamiento mecánico también fue afectado por el incremento de cristalinidad. El deterioro en la respuesta elástica se atribuye a la rigidez y fragilización causadas por disminución de volumen libre durante la cristalización, con una reducción de $\text{Tan } \delta$ hasta de 50 % respecto al polímero de origen.
- El contenido de cristalino no exhibió diferencias significativas entre los tres periodos de exposición, dentro de los cuales el incremento más importante ocurrió en las primeras semanas, con valores alrededor del 30 %.

7. Respecto al desempeño de equipos de degradación, los resultados mostraron las siguientes distinciones:

- Las propiedades obtenidas por DSC manifestaron la presencia de envejecimiento físico en especímenes sometidos en QUV debido a la limitada movilidad de cadenas que existe a temperaturas por debajo de T_g , por lo que el contenido cristalino incrementó en porcentajes menores a 4 %. En cambio, al superarse la T_g en los especímenes expuestos a concentración solar, esta movilidad favorece el empaquetamiento de las cadenas provocando un aumento de cristalinidad.
- Considerando los valores máximos de cristalinidad, queda evidenciada una diferencia importante: mientras en QUV el máximo alcanzado fue de 11.36 %, en CPC fue 31.61 % para el periodo febrero-abril. Por lo tanto, el efecto por radiación solar concentrada quedó a 2.47 % de triplicar el contenido de cristalinidad obtenido en QUV para que la hipótesis de investigación quedara comprobada.
- Las distintas propiedades caracterizadas mantuvieron un patrón de comportamiento semejante entre el material de origen y el expuesto en QUV. Esta tendencia permite afirmar que la degradación conseguida en QUV durante el tiempo equivalente, es superada por el efecto producido en el CPC.

8. La radiación solar concentrada obtenida en un CPC es capaz de acelerar la degradación del PET sin formación de compuestos hidroxilados - propios de ácidos carboxílicos o especies fluorescentes -, dado que no fueron identificados los picos de absorción correspondientes.

9. La comparación de medias en el análisis de varianza permitió conocer el efecto de los intervalos y periodos de exposición sobre la variable respuesta (cristalinidad). Por lo tanto, el uso de la herramienta estadística resultó útil para determinar - con un nivel de significancia del 5 % - que las variaciones observadas se atribuyen a los tratamientos en los dispositivos de degradación.

Aportaciones

1. Propuesta de un método de degradación acelerada de PET a través del aprovechamiento de energía solar concentrada.
2. Datos sobre condiciones de operación de un CPC en relación a radiación y temperatura durante diferentes estaciones del año.
3. Evidencias de aceleración en la degradación de PET por radiación solar concentrada respecto a cámara de intemperismo mediante la medición de propiedades térmicas, químicas y mecánicas.
4. Planteamiento de una metodología para ser considerada y mejorada en líneas abiertas de investigación sobre degradación de polímeros sintéticos por radiación solar concentrada.

Recomendaciones

Con base en las observaciones surgidas durante el desarrollo de la investigación, se hacen las siguientes recomendaciones con líneas futuras de investigación implícitas:

1. La metodología del presente trabajo comprende parámetros de orientación mensual del concentrador solar, por lo que se recomienda realizar dicha orientación en intervalos más cortos para continuar la caracterización del dispositivo y establecer un tiempo de mejora para el cambio de posición.
2. La implementación de sensores automáticos de radiación y temperatura en el CPC favorecería una mayor precisión sobre parámetros de operación.
3. El sitio de experimentación tiene un clima templado la mayor parte del año dada su altura sobre el nivel del mar. En este sentido, la experimentación en lugares con mayor potencial de radiación revelaría posibles diferencias significativas en el nivel de degradación.

4. Comprobada la aceleración de degradación del PET por radiación solar concentrada, se recomienda extender la experimentación a otros materiales poliméricos. Existe especial interés en el conocimiento de mecanismos que favorezcan la descomposición de materiales sintéticos a través de métodos como la acción microbiana, los cuales requieren de un pretratamiento del polímero que favorezca procesos metabólicos.
5. El rápido cambio de cristalinidad durante la exposición en el concentrador debe ser contemplado para futuros diseños experimentales en función de propiedades deseadas en el material degradado.
6. Asimismo, se propone trabajar sobre el control de temperatura en el interior del CPC a fin de disminuir la heterogeneidad de degradación, o bien, para obtener un porcentaje específico de cristalinidad.
7. El establecimiento de una correlación de degradación en CPC requiere de la experimentación pertinente durante más años mediante el uso herramientas como la ecuación de Arrhenius, que relaciona propiedades del material con tiempo y temperatura. Para tal efecto, queda propuesta la determinación de parámetros no contemplados en este trabajo, como la energía de activación (E_a).
8. La información del análisis termogravimétrico sugiere la liberación de volátiles durante la experimentación. La implementación de instrumentación adecuada en el CPC para la identificación, y cuantificación de estos compuestos, permitirá conocer sus posibles impactos en el medio ambiente.
9. La longitud de cadenas poliméricas constituye una variable relevante en trabajos de degradación enzimática. Al comprobarse el efecto de la radiación solar concentrada en esta propiedad, se recomienda emplear técnicas como cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar la distribución de masa molecular en el polímero irradiado.
10. Se proponen estudios de degradación por radiación solar concentrada en dos vertientes: duplicando la concentración del dispositivo solar, y, concentrando radiación de menor longitud de onda (UV-B). La caracterización por viscosidad intrínseca comprobará si en estos casos existe una mayor ruptura de enlaces covalentes.
11. Por último, es importante mencionar que el efecto de interacción de factores sobre el nivel de degradación se puede obtener a través de la ejecución de réplicas, las cuales además incrementarán la correlación del modelo lineal para el dispositivo solar.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- Abdelmeguid A., 2022, Investigating the challenges of applying the principles of the circular economy in the fashion industry: A systematic review, *Sustainable Production and Consumption*, Elsevier, p. 505-5018, doi: 10.1016/j.spc.2022.05.009.
- Abdulkarim G., 2019, Temporal evolution and pathway models of poly(ethylene-terephthalate) degradation under multi-factor accelerated weathering exposures, *Plos One*, doi.org/10.1371/journal.pone.0212258.
- Abt T., 2019, Using the small punch test to analyse the influence of ultraviolet radiation on the mechanical behavior of recycled polyethylene terephthalate, *Journal Strain Analysis*, doi: 10.1177/0309324719833237.
- Alanod, 2024, Reflective Surfaces, https://alanod.com/_Resources/Persistent/8/2/8/0/8280186247caddc55e245a6000dad7f06bf748fa/Solar-Reflexion_en.pdf, consultado: abril 2024.
- Ahlborn Measuring Instruments User Manuals , <https://www.manualslib.com/brand/ahlborn/measuring-instruments.html>, consultado: febrero 2022
- Arhant M., 2019, Impact of hydrolytic degradation on mechanical properties of PET-Towards an understanding of microplastics formation, *Polymer Degradation and Stability* 161, doi: 10.1016/j.polydegradstab.2019.01.021.
- Arndt T., 2013, Accelerated Laboratory Weathering of Acrylic Lens Materials, 9th International Conference on Concentrator Photovoltaic Systems, doi: 10.1063/1.4822235.
- Artamónova I., 2010, Análisis de rendimiento aplicando diseño de experimentos, *Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia*, No. 44, ISSN: 0122-1701.
- Ashter S.A., 2014, *Mechanics of Materials. Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*, Elsevier, p. 128,129, doi.org/10.1016/B978-1-4557-3172-5.00006-2.
- Askeland D.R., 2017, Wright W.J., *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, CENGAGE Learning, séptima edición.
- ASTM G154 Standar Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Materials.
- ASTM D3418-15 Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.
- ASTM E1131-08 Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.
- ASTM E1252 Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis.
- ASTM D5418-23 Standar Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Dual Cantilever Beam.
- ASTM D4603-18 Standar Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer.
- Awaja F., 2005, Recycling of PET, Review, *European Polymer Journal*, Elsevier, 1453-1477, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.
- Badia J.D., 2011, A statistical design of experiments for optimizing the MALDI-TOF-MS sample preparation of polymers. An application in the assessment of the thermo-mechanical degradation mechanisms of poly(ethylene terephthalate), *Analytica Chimica Acta*, Elsevier, 85-95, doi: 10.1016/j.aca.2011.02.063.
- Badia J.D., 2013, Thermal and thermo-oxidative stability of reprocessed poly(ethylene terephthalate), *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, Elsevier, 191-202, doi: 10.1016/j.jaap.2012.09.003.
- Bocchini S., 2010, Poly(lactic Acid) and Poly(lactic Acid)-Based Nanocomposite Photooxidation, *Biomacromolecules*, p. 2919-2926, doi: 10.1021/bm1006773.
- Berry M.J., 1980, Exposure Testing of solar collector plastic films, *Solar Energy Materials* 3, p. 247-261.

- Berry M.J., 1983, Optical, Mechanical, and Environmental Testing of Solar Collector Plastic Films, American Chemical Society, p.99-113, doi: 10.1021/bk-1983-0220.ch006.
- Brunner S., 2005, Accelerated weathering device for service life prediction for organic coatings, Polymer Testing, Elsevier, p.25-31, doi: 10.1016/j.polymertesting.2004.08.001.
- Buxbaum L.H., 1968, The degradation of poly (ethylene terephthalate), Angewandte Chemie International Edition.
- Carraher C.E., 2003, Polymer Chemistry, Marcel Dekker, New York, sixth edition, ISBN: 0-8247-0806-7.
- Casas G., 2008, Aplicación de métodos de comparaciones múltiples en biotecnología vegetal, Biotecnología Vegetal, Vol. 8, p.67-71, ISSN: 1609-1841.
- Cevdet K., 2015, Accelerated weathering performance of polylactide and its montmorillonite nanocomposite, Applied Clay Science, Elsevier, p. 86-94, doi: 10.1016/j.clay.2015.12.025.
- Chang O.L., 2012, Two-dimensional correlation analysis study of the photo-degradation of poly(ethylene terephthalate) film, Vibrational Spectroscopy, Elsevier, doi: 10.1016/j.vibspec.2011.10.013
- Chen D., 2020, Phase Behavior and Thermo-Mechanical Properties of IF-WS2 Reinforced PP-PET Blend-Based Nanocomposites, Polymers, MDPI, doi: 10.3390/polym12102342.
- Coleman R.C., 1958, Apparatus and mechanism for concentrating solar rays on objects to be tested, United States Patent Office, <https://patentimages.storage.googleapis.com/e6/d5/f0/30671429d971d5/US2945417.pdf>, consultado: diciembre 2023.
- Comisión Europea, 2018, Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones, Estrasburgo, https://commission.europa.eu/system/files/2017-11/cwp_2018_annex_i_es.PDF, consultado: mayo 2022.
- Coreño-Alonso J., 2010, Relación estructura-propiedades de polímeros, Educación Química 21, p. 291-299, Universidad Autónoma de México (UNAM), ISSN: 0187-893-X, ISSNE: 1870-8404.
- Cortés P., 1994, Estudio de la relajación estructural de poliésteres lineales mediante análisis térmico, Universidad Politécnica de Cataluña.
- Day M., 1972, Photochemical Degradation of Poly (ethylene terephthalate). II. Effect of wavelength and environment on the decomposition process, Journal of Applied Polymer Science, 191-202, doi: 10.1002/app.1972.070160117.
- Dominici F., 2020, Thermomechanical and Morphological Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Anhydrous Calcium Terephthalate Nanocomposites, Polymers MDPI, doi: 10.3390/polym12020276.
- dos Santos A., 2017, Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste, Materials Research , p. 411-420, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0734.
- Duffie J.A., 2013, Solar Engineering of Thermal Processes, Wiley, Fourth edition.
- Dziwinski E.J., 2018, Py-GC/MS analyses of poly(ethylene terephthalate) film without and with the presence of tetramethylammonium acetate reagent. Comparative study, Polymer Testing, 111-115, doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.009
- Estrada J.D., 2011, Alternativas de biodegradabilidad del Poli (tereftalato de etileno), Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA).
- Falkenstein P., 2020, UV Pretreatment Impairs the Enzymatic Degradation of Polyethylene Terephthalate, Frontiers in Microbiology, doi: 10.3389/fmicb.2020.00689.
- Fayolle B., 2008, Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, Journal of Materials Science, doi: 10.1007/s10853-008-3005-3.
- Fechine G.J.M., 2009, Evaluation of poly (ethylene terephthalate) photostabilisation using FTIR spectrometry of evolved carbon dioxide, Polymer Degradation and Stability, 234-239, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.10.025

- Fechine G.J.M., 2004, Rabello M.S., Surface characterization of photodegraded poly(ethylene terephthalate), The effect of ultraviolet absorbers, *Polymer* 45, doi:10.1016/j.polymer.2004.02.003.
- Feller R., 1994, Accelerated Aging. Photochemical and Thermal Aspects, Research in conservation, Library of Congress Cataloging in Publication Data, ISBN: 0-89236-125-5.
- Funabashi M., 2016, Highly Accelerated Aging Method for Poly(ethylene terephthalate) Film Using Xenon Lamp with Heating System, *Journal of Polymers*, Hindawi Publishing Corporation, doi:10.1155/2016/8547524.
- Gardette M., 2013, Photo- and Thermal- oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content, *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, p. 2383-2390, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017.
- García V.O., 2017, Aplicaciones térmicas de la energía solar en los sectores residencial, servicios e industrial, Instituto de Energías Renovables (IER), UNAM, ISBN: 978-607-02-8952-0.
- Gary D., 2009, Química Analítica, Mc Graw Hill, sexta edición, ISBN: 978-970-10-7234-9.
- Geyer R., 2017, Production, use and fate of all plastics ever made, *Science Advances* 3, American Association for the Advancement of Science, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
- Ghosh D., 2018, Degradation and Stability of Polymeric High-Voltage Insulators and Prediction of Thier Service Life through Environmental and Accelerated Aging Processes, *American Chemical Society (ACS)*, p. 11317-11330, doi: 10.1021/acsomega.8b01560.
- González Mancera G., 2006, Principios de Microscopía Electrónica de Barrido, UNAM, Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica.
- Gordon D.A., 2019, Characterizing the weathering induced degradation of Poly(ethylene-terephthalate) using PARAFAC modeling of fluorescence spectra, *Polymer Degradation and Stability* 161, 85-94, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.006.
- Haberle A., 1994, The amount of solar radiation absorbed by trough collectors with non-imaging optics, *SPIE* 2255, 081-94-1564-2/94/.
- Halim H.S., 2000, Handbook of Polymer Degradation, Marcel Dekker, second edition, ISBN: 0-8247-0324-3.
- Hernández S. 2014, Metodología de la Investigación, Mc. Graw Hill, 6ª edición, ISBN: 978-1-4562-2396-0.
- Hewitt P.G., 2016, Física Conceptual, editorial Trillas, ISBN: 978-968-24-5298-7.
- Höhne G.W.H., 2003, Differential Scanning Calorimetry, Springer, ISBN: 978-3-642-05593-5.
- Hujuri U., 2013, Temperature-Dependent Pyrolytic Product Evolution Profile for Polyethylene Terephthalate, *Journal of Applied Polymer Science*, doi: 10.1002/APP.39681.
- International Energy Agency (IEA), 2021, Best Practices Handbook for the Collection and Use of Solar Resource Data for Solar Energy Applications: Third Edition, p. 5-12, https://iea-pvps.org/wp-content/uploads/2021/06/IEA_PVPS_T16_Solar_Res_Handbook_Exec-summary.pdf, consultado: mayo 2022.
- Ishida Y., 2011, Rapid determination of terephthalic acid in the hydrothermal decomposition product of poly(ethylene terephthalate) by thermochemolysis-gas chromatography in the presence of tetramethylammonium acetate , *Analytical Sciences*, The Japan Society of Analytical Chemistry, 1053-1056, doi: 10.2116/analsci.27.1053
- Jacques L.F.E., 2000, Accelerated and outdoor /natural exposure testing of coatings, *Progress in Polymer Science* 25, Elsevier, 1337-1362, doi: 10.1016/S0079-6700(00)00030-7.
- Kalpakjian S., 2008, Manufactura, ingeniería y tecnología, Pearson, quinta edición, p.194-200, ISBN: 978-970-26-1026-7.
- Khonkar H.E.I., 1994, Raytrace for compound parabolic concentrator, *Renewable Energy* 5, p. 376-383, doi: 10.1016/0960-1481(94)90400-6.

- Kijchavengkul T., 2010, Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films, *Polymer Degradation and Stability* 95, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.048.
- Kotiba H., 2013, Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent Works, *Polymer Degradation and Stability*, 2801-2812, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.025.
- Krevelen D.W., 2009, Properties of polymers. Their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions, fourth edition, Elsevier, ISBN: 978-0-08-054819-7.
- Kulicke W.M., 2003, Clasen C., *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolyte*, Springer, Germany, ISBN: 3-540-4076
- Kuo C.W., 2014, The design and optical analysis of compound parabolic collector, *Procedia Engineering* 79, p. 258-262, doi: 10.1016/j.proeng.2014.06340.
- Le Huy M., 1998, Methodologies for lifetime predictions of rubber using Arrhenius and WLF models, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, doi: 10.1002/(SICI)1522-9505(19981201).
- Levchik S.V., 2004, A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters, *Polymers for Advanced Technologies*, p. 691-700, doi: 10.1002/pat.526.
- Liu F., 2014, Ultra-violet degradation behavior of polymeric backsheets for photovoltaic modules, *Solar Energy* 108 , p. 88-100, doi: 10.1016/j.solener.2014.06.027.
- Loaeza D., 2020, Impact of Titanium Dioxide in the Mechanical Recycling of Post-Consumer Polyethylene Terephthalate Bottle Waste: Tensile and Fracture Behavior, *Polymers MDPI*, doi: 10.3390/polym13020310.
- Lomonaco T., 2020, Release of harmful volatile organic compounds (VOCs) from photo-degraded plastic debris: A neglected source of environmental pollution, *Journal of Hazardous Materials*, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122596.
- Lu X.F., 2001, Crystallization orientation and relaxation in uniaxially drawn poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, PII: S0032-3861(01)00295-6.
- Luan X., 2021, Dynamic material Flow analysis of plastics in China from 1950 to 2050, *Journal of Cleaner Production* 327, doi: 10.1016/j.jclepr.2021.129492.
- Lucas N., 2008, Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques, *Chemosphere*, 429-442, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064.
- Madala S., 2016, A review of nonimaging solar concentrators for stationary and passive tracking applications, *Renewable and Sustainable Energy*, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.058.
- Manals-Cutiño E., 2011, Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales, *Tecnología Química*, p.36-43, ISSN:0041-8420.
- Mano J.F., 2003, Propiedades Térmicas de los polímeros *Journal of Materials Education*, 155-170, ISSN: 0738-7989.
- Mathew C., 2013, Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability*, p. 1-11, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.024.
- Maxwell A.S., 2005, Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials, ISSN 1744-0270.
- Mejía I.S., 2018, Análisis Teórico Experimental de la foto-termo degradación acelerada del poliestireno expandido empleando concentración solar, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma del Estado de México.
- Mehlika K., 2013, The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil, *Polymer Degradation and Stability*, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.004.
- Metler Toledo, 2013, *Thermal Analysis of Polymers, Application Handbook*, www.mt.com/ta-handbooks, consultado: marzo 2022.
- Nair A., 2020, Effect of UV -irradiation on the optical properties of transparent PET polymeric foils, *Material today: proceedings* 21, 2105-2111, 2214-7853.

- Narinder S., 2016, Recycling of plastics solid waste: A state of art review and future applications, *Composites Part B*, 409-422, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.09.013.
- National Aeronautics and Space Administration (NASA), <https://power.larc.nasa.gov/data-access-viewer/>, consultado: junio 2024
- Newell J., 2011, *Ciencia de Materiales. Aplicaciones en Ingeniería*, Alfaomega, ISBN: 978-607-707-114-3.
- Negro T., 2016, Role of crystallinity on moisture absorption and mechanical performance of recycled PET compounds, *Energy Procedia* 89, p. 323327, doi: 10.1016/j.egypro.2016.05.042.
- Noguchi M., 2020, Volatile and semivolatile organic compound emissions from polymers used in commercial products during thermal degradation, *Heliyon*, Cell Press, doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03314.
- Olewnik-Kruszkowska E., 2015, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, p. 144-153, doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.06.029.
- Owen T., 2000, *Fundamentos de espectroscopía UV-visible moderna*, Conceptos básicos Agilent Technologies, Publicación: 5980-1397ES.
- Pallab D., 2019, Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments, *Thermochimica Acta* 679, Elsevier, doi: 10.1016/j.tca.2019.178340.
- PetStar, 2022 Informe de Sustentabilidad. <https://www.petstar.mx/wp-content/uploads/2023/11/informe-de-sustentabilidad-petstar-2022-interactivo.pdf>. Consultado: Agosto 2024.
- Phillip M., 2018, Effects of Natural and Artificial Weathering on the Physical Properties of Recycled Poly (ethylene terephthalate), *Journal of Polymers and the Environment*, doi.org/10.1007/s10924-018-1191-x.
- Piqué T., 2012, Uso de la espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier en el estudio de la hidratación del cemento, *Revista Concreto y Cemento*, ISSN: 2007-3011.
- Plota A., 2020, Lifetime Prediction Methods for Degradable Polymeric Materials-A short review, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*, doi: 10.3390/ma13204507.
- Qin J., 2021, Sunlight tracking and concentrating accelerated weathering test applied in weatherability evaluation and service life prediction of polymeric materials: A review, *Polymer Testing* (93), Elsevier, doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106940.
- Q-LAB Corporation, 2008, Prueba de estabilidad a la luz solar, al intemperismo y a la luz, *Boletín Técnico LU-0822*, <https://www.q-lab.com/documents/public/1ee5f326-176a-4d45-b495-4c21e8386aa1.pdf>. Consultado: febrero 2023.
- Rabek J.F., 1995, *Polymer Photodegradation, Mechanisms and experimental methods*, Springer-Science+Business Media, B.V., ISBN: 978-94-011-1274-1.
- Rao S.S. 2014, Optimal design of compound parabolic concentrator solar collector system, *Journal of Mechanical Design*, doi: 10.1115/1.4027874.
- Robertson G.L., 2013, *Food Packaging. Principles and Practice*, CRC. Press, Taylor and Francis Group, third edition, ISBN: 978-1-4398-6242-1.
- Ronkay F. 2020, Plastic waste from marine environment: Demonstration of possible routes for recycling by different manufacturing technologies, *Waste Management* 119, pp. 101-110, doi: 10.1016/j.wasman.2020.09.029.
- Sandler S., 1998, *Polymer Synthesis and characterization. A laboratory manual*, Academic Press, ISBN: 978-0-12-6182408
- Sánchez J., 2003, *Comportamiento Térmico y Mecánico del Poli (Etilén Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A*, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña.
- Santos-González I., 2013, Design and Evaluation of a Compound Parabolic Concentrator for Heat Generation of Thermal Processes, *Energy Procedia* 57, p. 2956-2965, doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.331.

- Sarmiento J., 2022, Técnicas de Caracterización de Polímeros: Análisis térmico-Termogravimetría, Universidad Nacional de Colombia, Publicación: 357656644.
- SEMARNAT, 2022. Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos. <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/554385/DBGIR-15-mayo-2020.pdf>. Consultado: Agosto 2024.
- Shahan H. 2016, Mecánica Cuántica para principiantes, La ciencia para todos, Fondo de Cultura Económica, ISBN: 978-607-163-4276.
- Shimizu K., 2016, Weathering of Polypropylene by Accelerated Weathering Tests and Outdoor Exposure Tests in Japan, Hindawi Publishing Corporation, doi: 10.1155/2016/6539567.
- Silverstein R.M., 2005, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley and Sons, USA, ISBN: 0-471-39362-2.
- Soteris A. K., 2014, Solar Energy Engineering. Process and Systems. Ademic Press, Second Edition, ISBN: 978-0-12-397270-5.
- Spiridon I., 2014, Evaluation of PLA-lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering, Composites: Part B, Elsevier, p.342-349, doi: 10.1016/j.compositesb.2014.10.006.
- Spyridoula G., 2020, Review “Development of an integrated sustainability matrix to depict challenges and trade-offs of introducing bio-based plastics in the food packaging value chain”, Journal of Cleaner Production 286, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125378.
- Skoog D.A., 2007, Principios de Análisis Experimental, CENGAGE Learning, sexta edición, ISBN: 978-607-526-664-0.
- Stuart B., 2004, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Analytical Techniques in the Sciences, John Wiley, ISBN: 0-470-85427-8.
- TA Instruments, 2024, Dynamic Mechanical Analysis Basic Theory and Applications Training, <https://docplayer.net/52123996-Dynamic-mechanical-analysis-basic-theory-applications-training.html>, consultado en enero 2024.
- Tapia S., 2009, “Concentrador Parabólico Compuesto: una descripción opto-geométrica”, Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Revista Mexicana de Física, 141-153, PACS: 42.15.Eu;89.30.Cc.
- Terrón M., 2018, Estudio teórico-experimental de un receptor de calor con aletas acoplado a un concentrador parabólico compuesto, Tesis Doctoral, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.
- Tocháček J., 2014, Polymer life-time prediction: the role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers, Polymer Testing, Elsevier, p. 82-87, doi: 10.1016/j.polymertesting.2014.03.019.
- Tomiita T., 1994, Service life prediction system of polymeric materials exposed outdoors, Construction and building materials, p. 223-226, 0950-0618/94/04/0223-04.
- Torres-Huerta A.M., 2014, Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends, European Polymer Journal, Elsevier, p. 285-299, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.10.016.
- Torres-Huerta A.M., 2019, Preparation and degradation study of HDPE/PLA polymer blends for packaging applications, Revista Mexicana de Ingeniería Química, p.251-271, doi: 10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2019v18nl/Torres.
- UNE-EN ISO 2578, 1993, Determinación de los límites de tiempo-temperatura tras una exposición prolongada al calor.
- United Nations, 2019, World Population prospects 2019: Highlights, United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, <https://www.un.org/en/desa/world-population-prospects-2019-highlights>, consultado: octubre 2023.
- Wade L.G., 2012, Química Orgánica, volumen 2, Editorial Pearson, ISBN 978-607-32-0793-5.
- Waghmare S.A., 2016, Design and ray tracing of a compound parabolic collector with tubular receiver, Solar Energy 137, p. 165-172, doi: 10.1016/j.solener.2016.08.009.

- Walpole R.E., 2012, Probabilidad y Estadística para Ingeniería y Ciencias, Pearson, 9ª edición, ISBN 978-607-32-1417-9.
- Wypych G., 2020, Handbook UV Degradation and Stabilization, ChemTec Publishing, 3rd edition, ISBN: 978-1-927885-57-4.
- Zafiah M.A., 2015, Thermal Degradation and Damping Characteristics of UV Irradiated Biopolymer, International Journal of Polymer Science, Hindawi Publishing Corporation, doi: 10.1155/2015/615284.
- Zaki M., 2013, Effect of Environment Degradation on Mechanical Properties of Kenaf/Polyethylene Terephthalate Fiber Reinforced Polyoxymethylene Hybrid Composite, Advances in Materials Science and Engineering, Hindawi Publishing Corporation, doi: 10.1155/2013/671481.

ANEXOS

ANEXOS
Anexo A
Láminas reflectoras MIRO-SUN

Se utilizan generalmente en la construcción de Concentradores Parabólicos Compuestos (CPC), colectores de tubos de vacío y en Concentradores Cilíndrico-Parabólicos (CSP: Concentrated Solar Power).

La alta especularidad se debe mantener durante el ciclo de vida de los dispositivos, y puede abarcar más de 10 años en entornos exteriores, con pérdidas entre 1 % y 2 % (García - Segura A., 2016).

En la Tabla y Figura A.1 se muestran especificaciones técnicas y descripción estructural del material de reflexión de acuerdo a información del proveedor (ALANOD):

Especificación	Valor	Unidades
Fuerza de tensión	>100	MPa
Reflectancia solar total	90 +/- 2	%
Espesor	0.5	mm
Radio de curvatura	≥ 1.5	mm

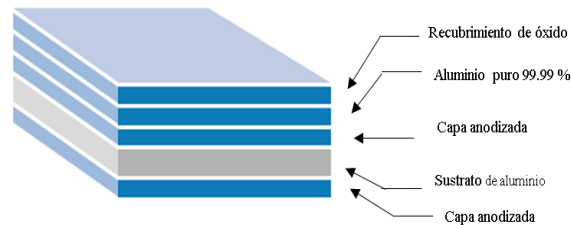


Figura A1. Estructura de láminas reflectoras MIRO-SUN 90 (alanod, 2024)

La reflectancia total provista por estas láminas se aprecia en la Figura A.2:

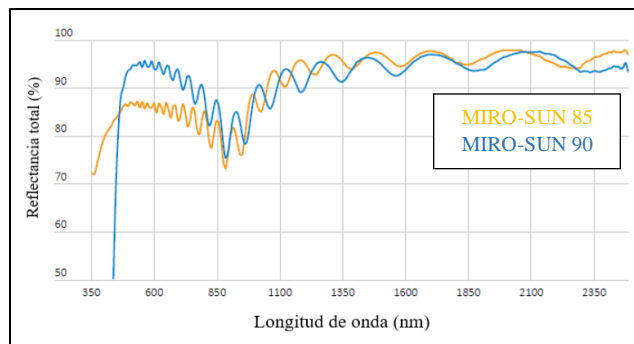


Figura A.2 Reflectancia típica de láminas MIRO-SUN 90 (ALANOD, 2024)

Anexo B

Sensores de radiación Ahlborn Almemo

En la Tabla B.1 se enlistan algunas de las características técnicas de los sensores de medición de radiación que fueron empleados para conocer las condiciones de operación del concentrador solar parabólico. Posteriormente, se describe de manera general la estructura y operación de dicho equipo, si es de interés para el lector profundizar en esta temática, en cada uno de los apartados se especifica la sección del manual de usuario del cual fue extraída la información (Ahlborn Measuring Instruments User Manuals).

Tabla B.1 Especificaciones técnicas de sensores de radiación UV-A				
Tipo de medidor	Sensibilidad espectral (nm)	Sensibilidad espectral máxima (nm)	Temperatura de operación (°C)	Sección del manual del usuario
UV-A (FLA623-UV-A)	250-400	335	-20 a +60	3.8.2.3

- Sección 3.1.3 Sensores basados en resistencias

Principio de medición: el aumento de la resistencia al incrementar la temperatura se utiliza en los sensores Pt100. La resistencia de medición se alimenta con una corriente constante y la caída de tensión en la resistencia se mide en función de la temperatura. Debido a la pequeña variación de resistencia ($0.3-0.4 \Omega/^{\circ}\text{C}$), siempre se debe utilizar el circuito de 4 conductores para excluir cualquier influencia de los cables conductores.

En contraste, los sensores NTC (termistores) tienen una resistencia significativamente mayor y un coeficiente de temperatura negativo, la resistencia disminuye cuando aumenta la temperatura.

Los valores de temperatura máxima corresponden a la punta del sensor, las empuñaduras y los cables son estables a temperaturas superiores a los 80°C . Los cables de silicon o teflones resistentes al calor permiten su uso en condiciones de temperaturas superiores a la ambiental.

Anexo C

Cálculos y resultados para orientación del CPC

A continuación, se describen conceptos y ecuaciones básicas para la orientación de dispositivos solares, con sus respectivas ecuaciones (Duffie J.A., 2013):

- Latitud (ϕ): ubicación angular al norte o al sur del ecuador, al norte se le asigna signo positivo.
- Declinación (δ): posición angular del sol al medio día solar, es decir cuando el sol está en el meridiano local con respecto al plano del ecuador, por convención se asigna signo positivo a la dirección norte y, respectivamente, signo negativo al sur. Los valores comprenden $-23.45^\circ \leq \delta \leq 23.45^\circ$.

$$\delta = 23.45 \operatorname{sen} \left(360 \frac{284 + n}{365} \right) \quad (C.1)$$

donde “n” representa el día del año en el que interesa realizar el cálculo.

- Pendiente (β): es el ángulo entre el plano de la superficie en cuestión y la horizontal, por lo que sus valores se encuentran entre $0^\circ \leq \beta \leq 180^\circ$.

$$\beta = |\phi - \delta| \quad (C.2)$$

- Ángulo horario (ω): desplazamiento angular del sol al este u oeste del meridiano local debido a la rotación de la tierra sobre un eje de 15° por hora. Para la mañana se asigna signo negativo y para la tarde positivo.
- Ángulo cenital (θ_z): es el ángulo entre la vertical y la línea al sol, es decir, el ángulo de incidencia de la radiación del haz sobre una superficie.

$$\cos \theta_z = \cos \phi \cos \delta \cos \omega + \operatorname{sen} \phi \operatorname{sen} \delta \quad (C.3)$$

- Ángulo azimutal solar (γ_s): desplazamiento angular desde el sur de la proyección de la radiación del haz en el plano horizontal. Este ángulo es negativo cuando el ángulo horario es negativo, y positivo cuando el ángulo horario también lo es. De esta manera, el primer término de la ecuación C.4 toma valores +1 ó -1 según corresponda.

$$\gamma_s = \operatorname{signo}(\omega) \left| \cos^{-1} \left(\frac{\cos \theta_z \operatorname{sen} \phi - \operatorname{sen} \delta}{\operatorname{sen} \theta_z \cos \phi} \right) \right| \quad (C.4)$$

El valor mínimo del ángulo total de aceptación es 47° para considerar la declinación del sol desde el solsticio de verano hasta el solsticio de invierno, y generalmente la dirección de inclinación de apertura es hacia el ecuador con un ángulo correspondiente a la latitud de instalación (Terrón M., 2018).

En la Tabla C.1 que se muestra a continuación se presentan los cálculos de orientación del CPC realizados para un ajuste mensual con base en las ecuaciones anteriormente descritas:

	Declinación	Cos θ_z	θ_z	Numerador	Denominador	Cociente	Azimutal solar	Pendiente (β)
ene-15	-21.269	0.743	42.012	0.605	0.633	0.956	17.06	40.269
feb-15	-13.289	0.837	33.175	0.502	0.517	0.971	13.832	32.289
mar-15	-2.819	0.925	22.332	0.35	0.36	0.972	13.59	21.819
abr-15	9.414	0.978	12.041	0.155	0.197	0.787	38.094	9.586
may-15	18.792	0.992	7.252	0.00083	0.119	0.007	89.605	0.208
jun-15	23.314	0.99	8.11	-0.073	0.133	-0.549	123.298	4.314
jul-15	21.517	0.991	7.693	-0.044	0.127	-0.346	110.243	2.517
ago-15	13.784	0.988	8.885	0.083	0.146	0.568	55.389	5.216
sep-15	2.217	0.95	18.195	0.271	0.295	0.919	23.271	16.783
oct-15	-9.599	0.87	29.541	0.45	0.466	0.966	14.984	28.599
nov-15	-19.148	0.779	38.831	0.582	0.593	0.981	11.187	38.148
dic-15	-23.335	0.732	42.946	0.634	0.644	0.984	10.263	42.335

Anexo D

Procedimiento para medición de condiciones de operación en el concentrador parabólico compuesto (CPC).

1. Para la ejecución de este procedimiento, es necesario limpiar el concentrador solar de manera previa. La limpieza se lleva a cabo con material hecho a base de algodón para cuidar la homogeneidad superficial de las láminas reflectoras.
2. Verificar el buen estado físico y operativo de los componentes a utilizar: radiómetros, Pt100, medidor y baterías.
3. Cuidar el correcto ensamble entre las terminales de los radiómetros y el medidor de acuerdo al patrón establecido. Una vez realizado el ensamble, encender el medidor y tomar lectura.
4. Repetir el paso anterior para el sensor Pt100 correspondiente a medición de temperatura.



5. Las unidades de medición que proporciona el equipo son W/m^2 y BTU/m^2 , por lo que es necesario asegurarse que el dispositivo se encuentre en el modo de las unidades de interés para el analista, quien además deberá observar que la toma de lecturas corresponda a aquellas que muestren estabilización en la pantalla del medidor.
6. Las mediciones se registran a condiciones ambientales y posteriormente dentro del concentrador, para el segundo caso la estabilización de lecturas requiere mayor tiempo, en especial, la lectura de temperatura. Por esta razón se debe contemplar un tiempo aproximado de 25 minutos para la medición de ambas mediciones.
7. El valor de temperatura se toma colocando el sensor a una distancia entre 2-3 centímetros de la charola de muestras.
8. Es importante el uso de guantes de algodón para protección personal durante la medición en el interior del concentrador, así como de lentes de protección solar,

debido a que las temperaturas que se pueden alcanzar se aproximan a 200°C durante las horas de mayor radiación. Por lo anterior, también se recomienda cuidar el buen estado del recubrimiento de los cables.

9. Además del uso de lentes de protección, el analista debe evitar la mirada directa a las placas reflectoras del dispositivo solar.
10. Una vez terminada la captura de información, apagar el medidor y desconectar los cables de los radiómetros para su resguardo.

Anexo E

Formato para registro de radiación y temperatura



Universidad Autónoma del Estado de México



Programa de posgrado en sistemas energéticos

Proyecto: Método de degradación acelerada de PET empleando un concentrador solar parabólico compuesto

Medición de condiciones en el CPC

Nombre:	Día/Mes/Año:
	Firma:
Clima:	
Soleado Templado Nublado Lluvioso Frío	
Condiciones ambientales:	Condiciones dentro del concentrador:
	Hora:
Radiación (W/m ²)	Irradiación (W/m ²):
a)Global:	a)Global:
b)Infrarroja:	b) Infrarroja:
c)UVA:	c) UVA:
- Temperatura (°C):	- Temperatura (°C):
Condiciones ambientales:	Condiciones dentro del concentrador:
	Hora:
Radiación (W/m ²)	Irradiación (W/m ²):
a)Global	a)Global
b)Infrarroja	b)Infrarroja
c)UVA	c)UVA
- Temperatura (°C):	- Temperatura (°C):
Condiciones ambientales:	Condiciones dentro del concentrador:
	Hora:
Radiación (W/m ²):	Irradiación (W/m ²):
a)Global	a)Global
b)Infrarroja:	b)Infrarroja
c)UVA	c)UVA
- Temperatura (°C):	- Temperatura (°C):
	Hora:
a)Global	a)Global:
b)Infrarroja:	b)Infrarroja:
c)UVA:	c)UVA:
- Temperatura (°C):	- Temperatura (°C):

Anexo F

Referencias de foto y termo degradación de PET

Referencia	Condiciones Experimentales
Lomonaco T. 2020	750 W/m ² , 40°C 672 horas 20 µm espesor
Abdulkerim G. 2019	1.55 W/m ² /nm, 70°C 1176 horas 75 µm y 454 µm espesor
Gordon D.A. 2019	1.55 W/m ² /nm, 85°C 336 horas 127µm y 254 µm espesor
Fechine G.J.M., 2004	3.2 W/m ² /nm, 60°C 1100 horas 23 µm espesores
Fechine G.J.M., 2002	3.2 W/m ² /nm 60 °C 1020 horas
Chang O.L., 2012	30, 60, 90 minutos 38 µm espesores

Referencia	Condiciones Experimentales
Ronkay F., 2020	600W/m ² , 38°C y 65°C 2520 horas gránulos de PET
Funabashi M., 2016	55, 110, 165, 222 W/m ² , 30.4°C 50 µm espesor
Abt T., 2019	0.8 W/m ² /nm Temperatura ambiental 900 horas Pellets
Zaki M., 2013	0.8 W/m ² /nm, 60°C, 672 y 1344 horas Hilos 0.05mm ø

Referencia	Temperatura (°C)	Características del material
Noguchi M., 2020	75	2 mm espesor
Loaeza D., 2021	180-270	Hojuelas postconsumo
Dominici F., 2020	300	Pellets reciclados
Hujuri U., 2013	200-600	Grado botella
Ishida Y., 2011	250-300	Muestras en tierra
Pallab D., 2019	400 y 700	Hojuelas recicladas (2-3 mm)
Krauskopf L.M., 2020	590, 764	Peso molecular 6500
Dziwinski E.J., 2018	770	Película transparente

Anexo G

Artículo publicado en Polymer Bulletin (Springer Nature)

“Effect of Concentrated Solar Radiation on the Accelerated Degradation of Poly (Ethylene Terephthalate) Using a Compound Parabolic Concentrator (CPC)”.

Lol-chen Alegría Mejía¹ • Miriam Sánchez Pozos¹ • Noel León Albiter² • María D. Baeza Alvarado³ • Luis E. Lugo Uribe³

✉ Noel León Albiter
noel.leon@upc.edu

¹ Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Ingeniería. Dpto. Ingeniería Mecánica. 50110 Toluca de Lerdo, México

² Universitat Politècnica de Catalunya-Barcelona Tech. Campus Diagonal-Besòs. Departament de Ciència i Enginyeria de Materials. 08019 Barcelona, Spain

³ Centro de Investigación y Tecnología Avanzada. Dpto. Plásticos y Materiales Avanzados. 52004 Lerma de Villada, México

Acknowledgments

This research had the collaboration of Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex, Toluca de Lerdo, México), Centro de Investigación y Tecnología Avanzada (CIATEQ, Lerma de Villada, México) and Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán (TESJO, Jocotitlán, México). The main author thanks the scholarship awarded by Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT).

Abstract

The effects of concentrated solar radiation on the thermal, chemical, and mechanical properties of post-consumer Poly (ethylene terephthalate) (PET) films are studied in the present research work. The films were exposed to solar radiation using a Compound Parabolic Concentrator (CPC), and the results are compared with those obtained from exposing PET films to conditions established in an accelerated weathering chamber (QUV). The CPC and QUV were evaluated on specimens measuring 2x13x0.5 cm³. Exposure in the CPC was carried out over one year during the periods of February-April, May-July, and October-December. Additionally, in the QUV, the equivalence in hours of exposure to that used in the CPC was sought. The results obtained by Differential Scanning Calorimetry (DSC) indicate a significant increase in crystallinity in the material exposed within CPC, while specimens in QUV exhibited effects related to physical aging. Information obtained from Thermogravimetric Analysis (TGA) showed a decrease in thermal stability and maximum degradation temperature of the exposed specimens, with a trend consistent with DSC. Intensity decreased in the infrared spectra of films exposed in the CPC, without absorption bands of photo or thermo degradation. The intrinsic viscosity of specimens exposed to degradation showed a maximum reduction of 17%, attributed to polymeric chain cleavage due to photodegradation. The Dynamic Mechanical Analysis (DMA) evidenced a deterioration in the elastic response of the material, particularly in the one subjected to solar concentration, which is aligned with the surface cracking observed by Scanning Electron Microscopy (SEM).

Dear Author,

We are pleased to inform you that your article "Effect of concentrated solar radiation on the accelerated degradation of poly(ethylene terephthalate) using a compound parabolic concentrator (CPC)" has been published online in Polymer Bulletin. As part of the Springer Nature Content Sharing Initiative, you can publicly share full-text access to a view-only version of your paper by using the following SharedIt link:

<https://rdcu.be/dS8L5>

Readers of your article via the shared link will also be able to use Enhanced PDF features such as annotation tools, one-click supplements, citation file exports and article metrics.

We encourage you to forward this link to your co-authors and post it on your social media accounts. You can get started with [this easy plan](#). Sharing your paper is a great way to improve the visibility of your work. There are no restrictions on the number of people you may share this link with, how many times they can view the linked article or where you can post the link online.

More information on Springer Nature's commitment to content sharing and the SharedIt initiative is available [here](#).

Sincerely,
Springer Nature

ACCEPTED MANUSCRIPT

Effect of concentrated solar radiation on the accelerated degradation of poly(ethylene terephthalate) using a compound parabolic concentrator (CPC)

This Accepted Manuscript (AM) is a PDF file of the manuscript accepted for publication after peer review, when applicable, but does not reflect post-acceptance improvements, or any corrections. Use of this AM is subject to the publisher's embargo period and AM terms of use. Under no circumstances may this AM be shared or distributed under a Creative Commons or other form of open access license, nor may it be reformatted or enhanced, whether by the Author or third parties. By using this AM (for example, by accessing or downloading) you agree to abide by Springer Nature's terms of use for AM versions of subscription articles: <https://www.springernature.com/gp/open-research/policies/accepted-manuscript-terms>

The Version of Record (VOR) of this article, as published and maintained by the publisher, is available online at: <https://doi.org/10.1007/s00289-024-05484-7>. The VOR is the version of the article after copy-editing and typesetting, and connected to open research data, open protocols, and open code where available. Any supplementary information can be found on the journal website, connected to the VOR.

For research integrity purposes it is best practice to cite the published Version of Record (VOR), where available (for example, see ICMJE's guidelines on overlapping publications). Where users do not have access to the VOR, any citation must clearly indicate that the reference is to an Accepted Manuscript (AM) version.

Licence to Publish

SPRINGER NATURE

Licensee:	Springer-Verlag GmbH, DE	(the 'Licensee')
Journal Name:	Polymer Bulletin	(the 'Journal')
Manuscript Number:	7917f0bd-648f-4115-a35d-ca13b8d3886a	
Proposed Title of Article:	Effect of concentrated solar radiation on the accelerated degradation of poly(ethylene terephthalate) using a compound parabolic concentrator (CPC)	(the 'Article')
Author(s) [Please list all named Authors]:	Lol-chen Alegría Mejía, Miriam Sánchez Pozos, Noel León Albiter, María D. Baeza Alvarado, Luis E. Lugo Uribe	(the 'Author')
Corresponding Author Name:	Noel León Albiter	

1 Grant of Rights

- a) For good and valuable consideration, the Author hereby grants to the Licensee the perpetual, exclusive, world-wide, assignable, sublicensable and unlimited right to: publish, reproduce, copy, distribute, communicate, display publicly, sell, rent and/ or otherwise make available the article identified above, including any supplementary information and graphic elements therein (e.g. illustrations, charts, moving images) (the "Article") in any language, in any versions or editions in any and all forms and/or media of expression (including without limitation in connection with any and all end-user devices), whether now known or developed in the future. Without limitation, the above grant includes: (i) the right to edit, alter, adapt, adjust and prepare derivative works; (ii) all commercial use, advertising, and marketing rights, including without limitation graphic elements on the cover of the journal and in relation to social media; (iii) rights for any training, educational and/or instructional purposes; (iv) the right to add and/or remove links or combinations with other media/works; and (v) the right to create, use and/or license and/or sublicense content data or metadata of any kind in relation to the Article (including abstracts and summaries) without restriction. The above rights are granted in relation to the Article as a whole or any part and with or in relation to any other works.