



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO MÉXICO



FACULTAD DE INGENIERÍA

**"ANÁLISIS TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA
FOTO-TERMO DEGRADACIÓN ACELERADA DEL
POLIESTIRENO EXPANDIDO EMPLEANDO CONCENTRACIÓN
SOLAR"**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

PRESENTA

Indira Sachenka Mejía Torres

TUTOR ACADÉMICO:

Dra. Miriam Sánchez Pozos

TUTORES ADJUNTOS

Dra. Elena Colín Orozco

Dr. Iván Galileo Martínez Cienfuegos

TOLUCA, MÉXICO

MARZO DE 2018.

AGRADECIMIENTOS

“A las personas que nos hacen felices, encantadores jardineros que hacen florecer nuestra alma”. Marcel Proust

A mis Padres, pilares fundamentales en este trayecto, ejemplos de perseverancia y constancia, muchas gracias por todo lo que me han dado.

A mis hermanas, Yoatzin y Danitzyah, por estar presentes, por todos los ánimos, apoyo incondicional y porque han soportado siempre mis ausencias.

Elisa, Jordi y Sara, por recibirme con una sonrisa y alegría, tan llenos de luz, me dan lo mejor de ustedes en cada momento.

A mis amigos que iluminaron este difícil trayecto, Patricia Carranza: tu apoyo ha profundizado mi confianza, me has ayudado a atravesar dificultades y todos estos años de amistad me confirman que cuando necesito consejos, comprensión y compañía, jamás estaré sola; Julio Solares: tu carácter sereno y alegre me transmite paz y felicidad, agradezco nuestra amistad tan grande, tan pura, llena de risas, siempre apoyándome; Mónica Santibáñez: nos une el interés por varias cosas, gracias por todos esos momentos compartidos que hacen madurar el espíritu y por escucharme para que mis luchas se transformen en triunfos; Jaquelina López, Doctora: has sido mi inspiración desde que te conocí, gracias por dejarme preguntarte lo que sea, por resolver mis dudas y seguir caminando junto a mí; Jesús Pérez: mil gracias por todo el tiempo que estuviste conmigo y me ayudaste, el inicio fue más fácil a tu lado.

A todos los que en algún momento me dieron una palabra de apoyo o compartieron momentos conmigo haciendo con su compañía el camino más agradable: Lucero Rico, Anabel Jiménez, Paty Miganjos, Edgar Mejía, Carmina López y Yulma Serrano.

A mi Comité Tutorial: Dra. Miriam Sánchez Pozos, por haberme permitido trabajar con su proyecto, por ese voto de confianza; Dr. Iván Martínez, por sus enseñanzas y por haberme apoyado; Dra. Elena Colín, gracias por haber confiado en mí a pesar de todo, por abrir mi mente, impulsarme y enseñarme que se puede, por mostrarme un camino que no es fácil pero que al final tiene más satisfacción, por compartir muchos momentos tan difíciles y de complicidad y por haberme apoyado para lograr los objetivos del trabajo.

Especial agradecimiento a la Dra. Rosa María Valdovinos, quien fue guía y apoyo en momentos clave, ejemplo de profesionalismo y dedicación, sus consejos siempre tan objetivos y apuntando a que avanzara semestre a semestre y pudiera culminar este trabajo. Gracias por iluminar mi mente, por su soporte y por escucharme cuando lo necesité.

Dr. Guillermo Cruz, gracias por compartir sus conocimientos, por sentarme a su lado, por mostrarme como hacer bien el trabajo, por enseñarme a romperme la cabeza y por guiar gran parte de este proyecto, su aporte es invaluable.

Dra. Guadalupe Olayo, por sus palabras tan sabias, por su apoyo, por abrirme las puertas a su equipo de trabajo.

Dr. Cuauhtémoc Palacios, qué admiración tan grande le tengo, muchísimas gracias por apoyarme cada vez que lo necesité, por mostrarme toda esa sabiduría, capacidad de análisis y compartirla conmigo, por preguntarme siempre como iba y darme unas palabras o una mirada de aliento para seguir adelante.

Agradezco también a la Universidad Autónoma del estado de México, UAEM, Facultad de Ingeniería, así como al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ININ, por todo el apoyo brindado durante este trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT y al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología, COMECYT, por su apoyo económico.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
ABREVIATURAS.....	x
NOMENCLATURA.....	xi
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Objetivo General.....	1
1.1.1 Objetivos específicos	1
1.2 Hipótesis	2
1.3 Justificación.....	2
1.4 Estructura de la Tesis.....	3
2 MARCO TEÓRICO	4
2.1 Radiación Solar	4
2.1.1 Naturaleza de la Radiación Solar.....	4
2.1.2 Radiación directa, difusa y global.....	6
2.1.3 Concentración de la radiación.....	7
2.2 Concentrador Solar	7
2.2.1 Orientación.....	8
2.3 Poliestireno Expandido.....	9
2.4 Degradación del poliestireno expandido	9
2.4.1 Degradación térmica	10
2.4.2 Fotodegradación.....	10
2.4.3 Porcentaje de degradación: carbonización, hidrogenación y oxidación	12
2.4.4 Tasa de degradación.....	12

3	ESTADO DEL ARTE	13
3.1	Energía y concentración solar.....	13
3.2	Poliestireno expandido y degradación polimérica.....	14
3.2.1	Degradación térmica.....	15
3.2.2	Fotodegradación.....	16
4	METODOLOGÍA	18
4.1	Cuantificación del recurso solar disponible.....	19
4.1.1	Irradiancia diaria promedio mensual.....	19
4.1.2	Medición de radiación y temperatura.....	19
4.2	Material.....	20
4.3	Diseño de experimentos (estudio de las condiciones óptimas).....	20
4.3.1	Termodegradación.....	20
4.3.2	Fotodegradación.....	21
4.3.3	Termo-foto degradación.....	22
4.4	Caracterización de las muestras de EPS expuestas a los diferentes tratamientos.....	22
4.4.1	Estructura química del EPS.....	23
4.4.2	Estructura superficial del EPS.....	23
4.4.3	Morfología del EPS.....	23
4.5	Modelo matemático RNA.....	24
4.5.1	Base de datos utilizada.....	24
5	RESULTADOS	26
5.1	Cuantificación del recurso solar disponible.....	26
5.1.1	Irradiancia diaria promedio mensual.....	26
5.1.2	Medición de radiación y temperatura.....	28
5.2	Termodegradación con tiempo de equivalencia en el CS de 3 semanas.....	31
5.2.1	Grupos Funcionales.....	31
5.2.2	Estructura química superficial.....	33

5.2.2.1	Contenido elemental	33
5.2.2.2	Estructura química superficial	35
5.2.2.3	Carbonización, Hidrogenación y Oxidación.....	38
5.2.3	Análisis morfológico.....	40
5.3	Fotodegradación con tiempo de equivalencia en el CS de 3 semanas.....	43
5.3.1	Grupos funcionales	43
5.3.2	Estructura química	45
5.3.2.1	Contenido elemental	45
5.3.2.2	Estructura química superficial	46
5.3.2.3	Carbonización, Hidrogenación y Oxidación.....	50
5.3.3	Análisis morfológico.....	52
5.4	Termo-fotodegradación en el CS.....	53
5.4.1	Grupos funcionales	53
5.4.2	Estructura química superficial	55
5.4.2.1	Contenido elemental	55
5.4.3	Estructura química superficial	57
5.4.3.1	Carbonización, Hidrogenación y Oxidación.....	61
5.4.4	Análisis morfológico.....	63
5.5	Análisis comparativo de la degradación	65
5.6	Intemperie.....	69
5.6.1	Grupos funcionales	69
5.6.2	Análisis morfológico.....	70
5.7	Grupos químicos formados en el concentrador solar e intemperie	71
5.8	Estimación del porcentaje de carbonización del EPS con RNA	72
5.8.1	Entrenamiento y aprendizaje de la RNA	73
5.8.2	Prueba y Estimación	74

5.8.3	Análisis del porcentaje de carbonización del EPS.....	75
6	CONCLUSIONES, LÍNEAS ABIERTAS Y APORTACIONES	78
6.1	Conclusiones.....	78
6.2	Aportaciones.....	80
6.3	Líneas abiertas.....	81
6.4	Publicaciones.....	82
6.5	Participaciones en Congresos.....	82
	ANEXO A. DÍA REPRESENTATIVO DE LA RADIACIÓN DIARIA PROMEDIO MENSUAL	84
	ANEXO B. DISEÑOS DE EXPERIMENTOS	85
B.1	Termodegradación.....	85
B.1.1	Grupos funcionales.....	85
B.1.2	Estructura química superficial.....	87
B.1.3	Análisis morfológico.....	90
B.1.4	Análisis de Varianza.....	92
B.2	Fotodegradación.....	94
B.2.1	Grupos Funcionales.....	94
B.2.2	Análisis morfológico.....	96
B.2.3	Análisis de Varianza.....	97
	ANEXO C. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	100
C.1	Espectroscopía Infrarroja.....	100
C.2	Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X.....	100
C.3	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	101
	ANEXO D. REDES NEURONALES ARTIFICIALES.....	102
D.1	Modelo de una neurona artificial.....	103
D.2	El perceptrón multicapa para aproximación de funciones.....	104
D.2.1	Entrenamiento o aprendizaje.....	105

D.2.2 Generalización	108
BIBLIOGRAFÍA	109

RESUMEN

El uso de poliestireno expandido (EPS) para vasos y platos produce cantidades significativas de residuos, los cuales necesitan ser reprocesados. Una manera de degradar este material es mediante la combinación de la foto y termo degradación por radiación solar.

En esta Tesis se estudia el efecto de la radiación solar concentrada, así como de la irradiación ultravioleta y tratamiento térmico en la estructura química del EPS mediante espectroscopias fotoelectrónica de rayos X (XPS) e infrarrojo (FTIR) para cuantificar su degradación a 4 diferentes profundidades desde la superficie. Los mecanismos de carbonización, oxidación e hidrogenación fueron comparados con los efectos individuales de la fotodegradación en la región de 295 a 365 nm y la termodegradación a 120 °C y con su combinación en un concentrador solar en condiciones similares. El principal objetivo del trabajo es incrementar la degradación del EPS expuesto a un concentrador solar y contribuir a la reducción de su tiempo de reintegración al medio ambiente cuando sea desechado a los vertederos.

El análisis de resultados mostró que existen en general tres procesos de degradación, deshidrogenación, oxidación y carbonización. El tratamiento térmico promueve la deshidrogenación y carbonización del material incrementando los estados de Carbono con enlaces dobles o triples, fragmentando las cadenas poliméricas y formando configuraciones químicas con dobles enlaces consecutivos =C=, con pérdida gradual de las condiciones de expansión a través del tiempo de calentamiento. El principal efecto fue la carbonización, la cual se incrementó hasta 6.6% propagándose hacia la parte interior del material, por lo que fue considerada como una representación del porcentaje de degradación. El proceso de fotodegradación indicó la formación de grupos químicos C=O y C-O-C, amarilleamiento y reducción progresiva en el volumen de las muestras a través del tiempo de irradiación, lo cual puede ser producto de la oxidación del material indicando su degradación. La oxidación fue el cambio principal, que se incrementó en 9.7%, por lo que se consideró como una representación del porcentaje de degradación. Los resultados de la radiación solar concentrada indican la formación de los mismos grupos de los procesos térmico y de irradiación a partir de la semana 9, indicando un efecto combinado de degradación. El mayor cambio fue la carbonización, que se incrementó hasta 18.4% y fue mayor en las muestras expuestas en el concentrador solar, comparado con las del horno y cámara de intemperismo acelerado, por lo que se consideró como una representación del porcentaje de degradación.

Se realizó un estudio complementario con Redes Neuronales Artificiales, en donde se utilizó la base de datos de los resultados del análisis de termodegradación dividida en dos partes, para realizar la estimación del porcentaje de carbonización del EPS en diferentes condiciones experimentales: mayor tiempo de calentamiento y de profundidad del material con respecto a su superficie. Los resultados mostraron que la carbonización en función del tiempo de

calentamiento de 0 a 17 h, aumenta en 11.19%, 19.95% y 14.28% en 0, 60 y 90 nm. Respecto a la profundidad del material, disminuye en 3.8% y 5% a 120 y 150 nm. El coeficiente de correlación obtenido por la aproximación de los datos fue de 0.98 y 0.97 para el porcentaje de carbonización obtenido a diferente tiempo de calentamiento y de profundidad con respecto a la superficie, lo que indica una correlación positiva muy fuerte en la estimación, y que la red puede obtener valores en periodos mayores si se incrementan los datos para su entrenamiento.

ABSTRACT

Expanded polystyrene (EPS) is used in containers like dishes and glasses which are converted into great amounts of solid waste that need reprocessed. One possibility to degrade this material is by the combination of photo and thermal degradation provided by sunlight radiation.

In this work the effect of concentrated solar radiation, ultraviolet and thermal treatments is studied on the chemical structure of EPS through X-ray photoelectron (XPS) and infrared (IR-ATR) spectroscopies to obtain a quantitative measure of its degradation at 4 different depths from the surface. The mechanisms of carbonization, oxidation and hydrogenation were compared between the individual effects of photodegradation in the region from 295 to 365 nm and thermodegradation at 120 °C and with their combination under concentrated solar radiation in similar conditions. The main objective of the work is the EPS degradation increase in a solar collector to decrease its time of environmental reintegration when it is discarded in landfills.

The results showed that in general terms, there are three degradation processes, oxidation, dehydrogenation and carbonization. Thermal treatment promotes dehydrogenation and carbonization of the material increasing chemical states with double and triple C-C bonds, fragmenting the polymeric chains and forming chemical configurations with consecutive double bonds =C=, with a gradual loss of expanded conditions with the heating time. The main change was carbonization, which increased up to 6.6% extending to the inner part of the polymer, therefore it was considered as a representation of the percentage degradation of EPS. Irradiation treatment indicated formation of C=O and C-O-C chemical groups, leading to yellowing and reduction in the sample volume as a function of the irradiation time, which may be oxidation products of the material indicating its degradation. Oxidation was the main change, increasing up to 9.7%, therefore it was considered that the oxidation percentage could represent the percentage degradation. The results of concentrated solar radiation indicated the formation of the same chemical groups found in the thermal process and the ones formed as a product of the irradiation after 9 weeks of solar exposure, indicating a combined effect of the degradation. The main change was carbonization, which increased up to 18.4%, greater in EPS samples exposed to the solar collector than for those exposed to thermal and photo treatments individually. Therefore it was considered as a representation of percentage degradation.

Percentage degradation under different experimental conditions: longer heating time and material depth from the surface, was estimated based on Artificial Neural Networks using thermodegradation database divided in two parts. The results showed that carbonization as a function of heating time from 0 to 17h increased in 11.19%, 19.95% and 14.28%, at 0, 30 and 90 nm, respectively. Respect to the depth levels, it reduced in 3.8% and 5% at 120 and 150 nm. The correlation coefficient obtained over the data approximation was 0.98 and 0.97

for the percentage of carbonization estimated at different heating time and depth levels, indicating a strong positive correlation in the estimation, and it also shows that the network has potential to estimate the degradation in longer periods if training data is increased.

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2-1. Estructura del Sol [16].	4
Figura 2-2. Distribución espectral de la radiación solar extraterrestre [14].	5
Figura 2-3. Variación de la radiación solar extraterrestre a lo largo del año [16].	6
Figura 2-4. Estructura química de estireno y poliestireno.	9
Figura 2-5. Energía de disociación del poliestireno [39].	12
Figura 3-1. Mapa Solar de la irradiación global sobre una superficie horizontal [43].	13
Figura 4-1. Metodología que se emplea para la foto-termo degradación del EPS.	18
Figura 4-2. Estación Solarimétrica, FI, UAEM.	19
Figura 4-3. Espectro de reflectancia total de MIRO-SUN en la región solar [73].	22
Figura 4-4. Estructura del modelo de RNA utilizado para estimar el porcentaje de degradación térmica.	24
Figura 5-1. Distribución horaria y curvas de ajuste de la irradiancia solar del 2015 en los días representativos de enero a agosto.	28
Figura 5-2. Promedios de medición de temperatura en las áreas de apertura y del absorbedor del CS.	29
Figura 5-3. Promedios de medición de radiación UV-B en las áreas de apertura y del absorbedor del CS.	30
Figura 5-4. Promedios de medición de radiación global en las áreas de apertura y del absorbedor del CS.	31
Figura 5-5. Evolución de los grupos funcionales del EPS expuesto a 120°C con diferente tiempo de calentamiento.	32
Figura 5-6. Relación de área bajo la curva de la banda centrada en 2360 cm ⁻¹ de los espectros IR-ATR del EPS sometido a tratamiento térmico.	33
Figura 5-7. Espectro amplio por XPS a 0, 30, 60 y 90 s de erosión después de 1 h de tratamiento térmico.	34
Figura 5-8. Porcentaje atómico del EPS a diferentes tiempos de calentamiento y erosión.	34
Figura 5-9. Distribución energética del orbital C1s del EPS ajustado a curvas internas.	36
Figura 5-10. Evolución de los estados químicos del EPS en función del tiempo de calentamiento.	37
Figura 5-11. Comparación de la distribución energética del orbital C1s del EPS expuesto a diferentes tiempos de calentamiento.	38
Figura 5-12. Porcentaje de Carbonización, Hidrogenación y Oxidación de EPS en función del tiempo de calentamiento.	39
Figura 5-13. Interior del EPS con burbujas micrométricas separadas por membranas.	40
Figura 5-14. Función de distribución del diámetro aparente de burbujas de EPS.	41
Figura 5-15. Morfología del EPS antes y después del tratamiento térmico.	42
Figura 5-16. Evolución de las muestras de EPS sometidas a tratamiento térmico.	42

Figura 5-17. Pérdida de masa del EPS como función del tiempo de calentamiento.	43
Figura 5-18. Evolución de los grupos funcionales del EPS sometido a fotodegradación con diferente tiempo de irradiación.	44
Figura 5-19. Relación de área bajo la curva en el intervalo de 800 a 1840 cm^{-1} de los grupos funcionales del EPS sometido a fotodegradación.	45
Figura 5-20. Espectro amplio por XPS a 0, 30, 60 y 90 s de erosión de EPS sometido a 232 h de irradiación.	46
Figura 5-21. Porcentaje atómico de EPS sometido a fotodegradación a 1.55 W/m^2 con diferente tiempo de irradiación y erosión.	46
Figura 5-22. Distribución energética del orbital C1s del EPS ajustado con curvas internas Gaussianas.	48
Figura 5-23. Evolución de los estados químicos del EPS en función del tiempo de irradiación.	49
Figura 5-24. Comparación de la distribución energética del orbital C1s del EPS expuesto a diferentes tiempos de irradiación.	50
Figura 5-25. Porcentaje de Carbonización, Hidrogenación y Oxidación en función del tiempo de irradiación.	51
Figura 5-26. Morfología del EPS después del proceso de irradiación: a) 58 h, b) 174 h, c) 290 h,	53
Figura 5-27. Evolución de las muestras de EPS durante el proceso de irradiación.	53
Figura 5-28. Evolución de los grupos funcionales del EPS expuesto a concentración solar con un promedio de radiación global de 1459.14 W/m^2 y 123 $^{\circ}\text{C}$	54
Figura 5-29. Relación de área bajo la curva de la banda centrada en 2360 cm^{-1} (termodegradación), de las bandas de 800 a 1840 cm^{-1} (fotodegradación) y de su combinación.	55
Figura 5-30. Espectro amplio por XPS a 0, 30, 60, 90 s de erosión de EPS expuesto a 232 h de tratamiento foto-térmico.	56
Figura 5-31. Porcentaje atómico de EPS a diferentes tiempos de tratamiento foto-térmico y de erosión.	56
Figura 5-32. Distribución energética del orbital C1s del EPS ajustado a curvas internas a diferentes tiempos de tratamiento foto-térmico y tiempo de erosión.	58
Figura 5-33. Evolución de los estados químicos del EPS en función del tiempo de exposición foto-térmica a diferentes profundidades.	60
Figura 5-34. Comparación de la distribución energética del orbital C1s del EPS expuesto a diferentes tiempos de exposición foto-térmica.	61
Figura 5-35. Porcentaje de Carbonización, Hidrogenación y Oxidación en función del tiempo de exposición foto-térmica a diferentes profundidades.	62
Figura 5-36. Morfología del EPS antes y después del proceso de termo-foto degradación: 64	
Figura 5-37. Evolución de las muestras de EPS en el proceso de termo-foto degradación. 64	
Figura 5-38. Pérdida de masa del EPS como función del tiempo de exposición foto-térmica.	65

Figura 5-39. Evolución del porcentaje de carbonización en la termo, foto y termo-foto degradación del EPS en función del tiempo de exposición.....	66
Figura 5-40. Evolución del porcentaje de hidrogenación en la termo, foto y termo-foto degradación del EPS en función del tiempo de exposición.....	67
Figura 5-41. Evolución del porcentaje de oxidación en la termo, foto y termo-foto degradación del EPS en función del tiempo de exposición.....	68
Figura 5-42. Evolución de los grupos funcionales del EPS del EPS expuestos a diferentes tiempos en intemperie.....	69
Figura 5-43. Relación de área bajo la curva de la banda centrada en 2360 cm^{-1} de los espectros IR-ATR del EPS expuestos a diferentes tiempos en intemperie.	70
Figura 5-44. Evolución de las muestras de EPS expuestas a intemperie.	70
Figura 5-45. Pérdida de masa del EPS como función del tiempo de intemperie.	71
Figura 5-46. Área bajo la curva de la banda centrada en 2360 cm^{-1}	71
Figura 5-47. Comportamiento del Error cuadrático medio en función del número de iteraciones del entrenamiento inicial de 1-7 h para la base de datos 1.....	73
Figura 5-48. Porcentaje de carbonización experimental y estimado de 1 a 7 h de la base de datos 1 del modelo RNA.	74
Figura 5-49. Porcentaje de carbonización experimental y estimado en función del tiempo de calentamiento a 0 nm	75
Figura 5-50. Porcentaje de carbonización en función del tiempo de en las profundidades analizadas experimentalmente y en las analizadas mediante RNA.	76
Figura 5-51. Porcentaje de carbonización del EPS en función del tiempo de calentamiento a diferentes profundidades.....	77
Figura B-6-1. Evolución de los grupos funcionales del EPS sometido a tratamiento térmico bajo condiciones de tiempo y temperatura del diseño factorial.....	86
Figura B-6-2. IC de las muestras de EPS de espesor 0.019 y 0.4 cm con las diferentes combinaciones de factores de tiempo y temperatura.....	87
Figura B-6-3. Distribución energética del orbital $C1s$ del EPS sin tratamiento ajustado a curvas internas.	88
Figura B-6-4. Evolución del estado químico H_2-C-C_2 del EPS expuesto a tratamiento térmico.	88
Figura B-6-5. Evolución del estado químico C_2-C-C_2 del EPS expuesto a tratamiento térmico.	89
Figura B-6-6. Evolución del estado químico $C\equiv C-C$ del EPS sometido a tratamiento térmico.	90
Figura B-6-7. Morfología del EPS antes y después del tratamiento térmico según diseño factorial.	91
Figura B-6-8. Efectos principales en la termodegradación del EPS.....	93
Figura B-6-9. Interacciones en la termodegradación del EPS.....	93
Figura B-6-10. Evolución de los grupos funcionales del EPS sometido a tratamiento de foto irradiación bajo condiciones de tiempo e irradiancia del diseño factorial.	95

Figura B-6-11. IC de las muestras de EPS de espesor 0.019 y 0.4 cm con las diferentes combinaciones de factores de tiempo e irradiancia.	96
Figura B-6-12. Morfología del EPS después del tratamiento de irradiación según diseño factorial.	97
Figura B-6-13. Efectos principales en la fotodegradación del EPS.	98
Figura B-6-14. Interacciones en la fotodegradación del EPS.	99

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2-1. La irradiancia solar extraterrestre (Fuente: Elaboración propia*).	6
Tabla 2-2. Unidades usadas en la medición de la radiación [25]	7
Tabla 3-1. Descomposición térmica del poliestireno en diferentes atmósferas	15
Tabla 3-2. Estudios de fotodegradación del EPS	17
Tabla 4-1. Matriz experimental del diseño factorial 2^3 de termodegradación.	21
Tabla 4-2. Matriz experimental del diseño factorial 2^3 de la fotodegradación.	21
Tabla 4-3. Variables de entrada y salida del modelo de RNA.	25

ABREVIATURAS

CS	Concentrador Solar
EPS	Poliestireno Expandido
FTIR-ATR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier con reflectancia total atenuada
IC	Índice Carbonilo
IR	Radiación Infrarroja
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
PS	Poliestireno
RNA	Redes Neuronales Artificiales
UV	Ultravioleta
UV-A	Radiación ultravioleta A
UV-B	Radiación ultravioleta B
UV-C	Radiación ultravioleta C
XPS	Espectrometría Fotoelectrónica de Rayos X

NOMENCLATURA

A_a	Área de apertura del Concentrador Solar (m^2)
A_r	Área del absorbedor del Concentrador Solar (m^2)
b_k	Bias o umbral
C	Concentración geométrica
G_{SC}	Constante solar (W/m^2)
E_λ	Energía asociada con un fotón (kJ/mol^{-1})
E	Error cuadrático medio
$f(\bullet)$	Función de activación
IC	Índice Carbonilo
H	Insolación o irradiación de un día (MJ/m^2)
I	Insolación o irradiación en una hora u otro periodo específico (kWh/m^2)
λ	Longitud de onda (μm)
G_b	Radiación solar directa (W/m^2)
G_d	Radiación solar difusa (W/m^2)
β_L	Tasa de aprendizaje
tc	Tiempo de concentración (h)

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

El poliestireno expandido (EPS) es una mezcla de 90-95% de poliestireno (PS, C_8H_8) y 5-10% de otro agente, comúnmente pentano [1]. Es uno de los principales polímeros producidos en Norte América [2], se usa para fabricar muchos productos desechables, platos, vasos, entre otros, generando cantidades significativas de desechos poco biodegradables [3] [4], que pueden tardar en degradarse por lo menos 500 años [5].

Una manera de evaluar su degradación en el medio ambiente es estudiando la termo-foto degradación del material. Se ha encontrado que a temperaturas menores a $300^{\circ}C$, la descomposición del EPS se lleva a cabo con pocos productos volátiles [6, 7] [8] y que la radiación ultravioleta (UV) proveniente del Sol o de lámparas artificiales tiene influencia en los cambios en la estructura química del EPS, principalmente en la superficie [9], lo que causa degradación foto-oxidativa, rompe las cadenas poliméricas, produce radicales libres y reduce el peso molecular del polímero [3] [10] [11].

En esta Tesis se estudia la termo y foto degradación del EPS, de manera separada y posteriormente se propone el análisis del efecto conjunto para evaluar cuantitativamente los cambios en la estructura del polímero y analizar la posibilidad de incrementar su degradación en un Concentrador Solar (CS), el cual concentra la energía solar sobre las muestras poliméricas.

Se estimó el porcentaje de degradación del EPS en periodos de calentamiento y profundidades mayores a las analizadas con espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) mediante Redes Neuronales Artificiales, a partir de datos experimentales de la termodegradación, lo que permite reducir los tiempos de análisis de resultados y costos de caracterización con XPS.

1.1 Objetivo General

Estudiar la termo y fotodegradación del poliestireno expandido sometido a radiación solar concentrada.

1.1.1 Objetivos específicos

- a) Degradar muestras de poliestireno expandido en el concentrador solar, horno, cámara de intemperismo e intemperie.
- b) Calcular el tiempo equivalente aproximado entre la degradación del poliestireno expandido en el concentrador solar y la degradación natural.

- c) Analizar la estructura química, estructura de superficie y morfología de las muestras degradadas en el horno, cámara de intemperismo acelerado y concentrador solar.
- d) Analizar el modelo matemático de aproximación de funciones utilizando Redes Neuronales Artificiales, ajustado al comportamiento de la termodegradación del EPS considerando dos conjuntos de variables: tiempo de calentamiento, flujo de calor y tiempo de calentamiento, perfil de profundidad, para estimar el porcentaje de degradación de las muestras de EPS a mayor tiempo de calentamiento y profundidad.

1.2 Hipótesis

El uso de concentración solar puede incrementar la degradación del poliestireno expandido.

1.3 Justificación

La producción total del poliestireno excedió 320 millones de toneladas en el 2012 y continúa incrementándose. Aproximadamente 10% se usa para producir poliestireno expandido [2], por lo que es uno de los polímeros más contaminantes, con corto periodo de uso debido a que uno de sus principales usos es en contenedores de comida [3] [4] [12].

La eliminación y degradación del EPS plantea problemas aún no resueltos con relación a su incorporación a la naturaleza en escalas de tiempo razonables [13], por lo que se estudian técnicas para su degradación sin impactar el ambiente de forma negativa [14].

En este sentido, la investigación presentada en esta Tesis se centra en el estudio de la foto-termo degradación del EPS en un concentrador solar que utiliza como fuente de energía la radiación solar que se concentra sobre EPS, lo cual es una alternativa para deteriorarlo así como lograr una disminución progresiva de su volumen una vez terminado su ciclo de vida útil.

No existen reportes en la literatura de estudios de degradación de EPS expuestos al concentrador solar utilizado en este trabajo, el cual se realizó con base en el proyecto 3535/2013CHT UAEM: “Degradación acelerada de materiales poliméricos de desecho empleando concentración solar” y que se encuentra en trámite de la patente con registro MX/E/2015/00193, MX/a/2015/000346, “Concentración solar tipo CPC para degradación acelerada de materiales poliméricos”, por lo que esta propuesta es innovadora y establece un precedente en el campo de investigación de la degradación de polímeros.

1.4 Estructura de la Tesis

La estructura de la Tesis está dividida en seis capítulos. En el Capítulo 1 se presentan los antecedentes generales que han motivado la investigación, los objetivos y la justificación. En el Capítulo 2 se abordan los temas de radiación solar, concentración de la radiación solar y la degradación del poliestireno expandido. En el Capítulo 3 se hace una revisión de literatura de los temas anteriores que sustentan de forma teórica la investigación. En el Capítulo 4 se describe la metodología empleada para degradar el EPS. En el Capítulo 5 se analizan los resultados obtenidos en relación con los objetivos de la Tesis. En el Capítulo 6 se presentan las conclusiones derivadas de la investigación con base en los objetivos de la Tesis, se incluyen las líneas abiertas y las aportaciones. Finalmente se presentan los anexos con los diseños experimentales, la descripción de las técnicas de caracterización, el estudio de Redes Neuronales Artificiales con la descripción de su entrenamiento así como su aproximación de funciones y resultados.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2 MARCO TEÓRICO

En este apartado se presentan los aspectos teóricos involucrados en el trabajo de investigación sobre la radiación solar, su concentración a través de un concentrador solar, el poliestireno expandido, su degradación y la aplicación de redes neuronales artificiales para estimar el porcentaje de degradación en tiempos diferentes a los analizados mediante XPS.

2.1 Radiación Solar

2.1.1 Naturaleza de la Radiación Solar

La estructura solar es enormemente compleja (Figura 2-1). Se estima que la temperatura en el núcleo central varía entre 8 y 40 millones de grados Kelvin, y se genera ahí cerca del 90% de la energía total. Por encima de la región comprendida entre $0.7R$ y $1.0R$ conocida como zona convectiva, se encuentra a 5800 K y emite cierto flujo de energía correspondiente a esa temperatura, que es la radiación solar recibida en el límite superior de la atmósfera terrestre denominada radiación solar extraterrestre. Su distribución espectral se muestra en la Figura 2-1. Esta capa bien definida y que envuelve a la zona convectiva, se conoce como fotosfera, y es la región donde se origina la mayor parte de la radiación solar que recibimos [15] [16].

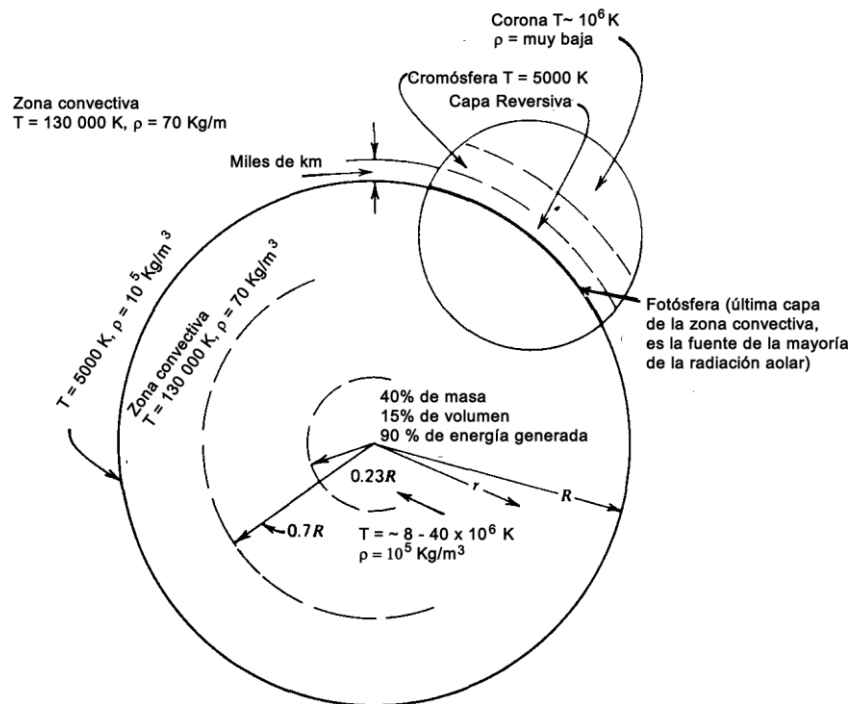


Figura 2-1. Estructura del Sol [16].

La palabra radiación se utiliza en este trabajo generalmente para la energía del Sol, y una distinción entre potencia y energía se requiere, ya que se utilizan los términos de irradiación o irradiancia. La irradiancia, G , es una medida de la proporción de la energía solar recibida por unidad de área (W/m^2). La irradiación (H o I) es la medida de la radiación solar, en la cual la irradiancia es integrada en un tiempo específico (MJ/m^2 por día) o ($\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ en una hora o tiempo específico).

La energía irradiada por el Sol se propaga a través del espacio en forma de ondas electromagnéticas. Cada una de ellas se caracteriza por su longitud de onda (λ) y frecuencia (ν) [17]. Fuera de la atmósfera terrestre, incide una cantidad de radiación solar casi constante denominada constante solar G_{SC} , la cual se define como la cantidad de energía por unidad de tiempo que recibe del Sol una superficie de área unitaria perpendicular a la radiación, en el espacio, y a la distancia media del Sol a la Tierra (1.495×10^{11} m). El Centro de Radiación Solar (WRC) ha adoptado el valor de $1367 \text{ W}/\text{m}^2$ [16].

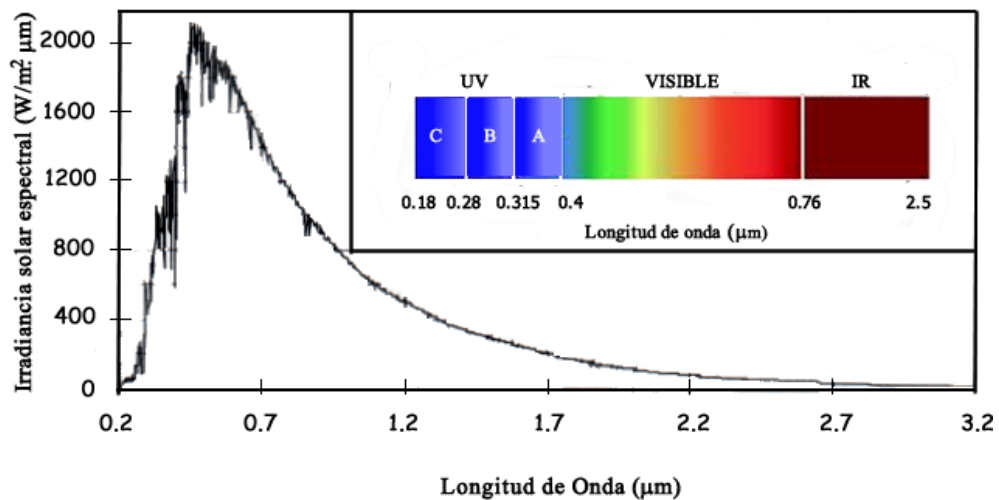


Figura 2-2. Distribución espectral de la radiación solar extraterrestre [14].

La energía de la constante solar G_{SC} se encuentra distribuida en tres regiones espectrales: Infrarrojo Cercano (IRC), Visible y UltraVioleta (UV) [18]. La primera región corresponde a radiación de intervalo de longitud de onda de $0.76 - 2.5 \mu\text{m}$, la segunda al intervalo de longitudes de onda de 0.4 a $0.76 \mu\text{m}$ y la tercera se divide en UV-A ($0.315 - 0.4 \mu\text{m}$), UV-B ($0.28 - 0.315 \mu\text{m}$) y UV-C ($0.18 - 0.28 \mu\text{m}$) [19]. La Tabla 2-1 muestra la distribución de la radiación del espectro solar en función de la longitud de onda y normalizada en relación a la irradiancia recibida en la superficie de la tierra.

La energía solar que recibe el planeta tierra fuera de su atmósfera no es constante debido a que la órbita terrestre es elíptica, la distancia Tierra-Sol varía durante el año, por lo tanto el valor correspondiente a la constante solar varía más o menos 3.5% con respecto al valor medio. La

Figura 2-3 muestra la variación de la radiación solar extraterrestre interceptada por la Tierra durante el año [15].

Tabla 2-1. La irradiancia solar extraterrestre (Fuente: Elaboración propia*).

Región espectral	Longitud de onda (μm) [19]	Irradiancia * (W/m^2)	% del Total*
Infrarroja	0.76 - 2.5	568.40	44.08
Visible	0.4 - 0.76	582.47	45.17
UV-A	0.315 - 0.4	111.14	8.62
UV-B	0.28 - 0.315	27.48	2.13

La radiación solar extraterrestre comprendida entre $0.2 \mu\text{m}$ y $4.0 \mu\text{m}$ es transmitida con atenuaciones a la superficie de la Tierra, aun en condiciones de cielo despejado. Esta atenuación se debe a los fenómenos de absorción por O_3 , H_2O y CO_2 , así como por la dispersión de otros componentes en la atmósfera: moléculas de aire, polvo, vapor de agua, etc [15] [19].

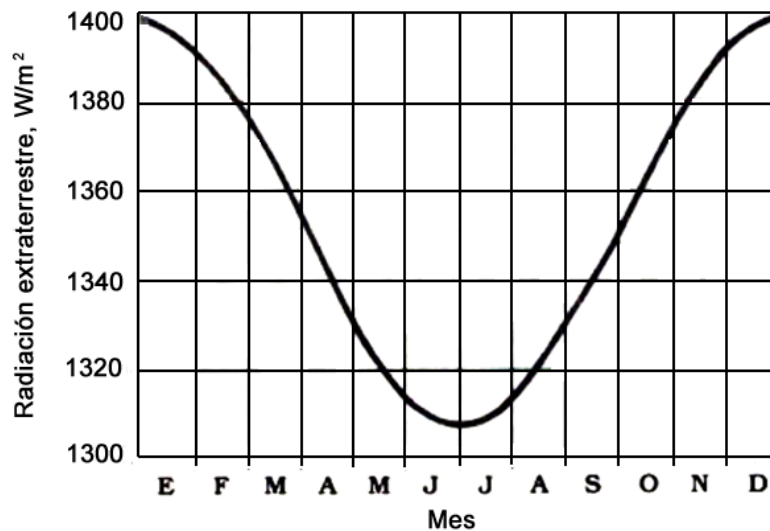


Figura 2-3. Variación de la radiación solar extraterrestre a lo largo del año [16].

2.1.2 Radiación directa, difusa y global

La magnitud y distribución (espectral y direccional) de la radiación solar que pasa a través de la atmósfera, experimentan un cambio significativo debido a las partículas suspendidas (el aire, el ozono, las moléculas de agua, polvo, etc), que interactúan con los rayos directos del Sol, absorbiéndolos, dispersándolos y reflejándolos. En consecuencia, la radiación solar es de dos tipos: directa (G_b) y difusa (G_d). En un día despejado sin nubes, en el medio día, cerca del 25%

de la radiación solar incidente es dispersada y absorbida cuando atraviesa la atmósfera, por lo que aproximadamente 1000 Wm^{-2} de la irradiancia solar alcanza la superficie de la tierra sin ser significativamente atenuada o cambiada en su trayectoria, la cual se define como radiación directa [20], en tanto que la difusa, es la radiación recibida del sol que sufre dispersión en la atmósfera y no tiene dirección única o preferente. A la suma de las radiaciones directa y difusa se le conoce con el nombre de radiación global o total [15].

La irradiancia global se mide con un aparato llamado piranómetro, el cual calcula el flujo de radiación solar que se recibe en una superficie horizontal absorbente de forma directa y difusa [21].

2.1.3 Concentración de la radiación

La Tabla 2-2 muestra algunas unidades de radiación. Cuando se reduce el área sobre la cual incide el flujo de energía, la irradiancia aumenta, lo que significa que varios fotones reaccionan con un solo átomo, causándole altos niveles de excitación, cambios en su dipolo, ionización de moléculas, cambio en las reacciones fotoquímicas y sus mecanismos, por lo que los cambios producidos en el material son mayores cuando el flujo radiante incide sobre un área pequeña [22], debido a lo anterior, la concentración de la radiación solar se puede aplicar en diversas tecnologías como la cocción de alimentos [23], la generación de electricidad mediante la producción de vapor [24], entre otras.

Tabla 2-2. Unidades usadas en la medición de la radiación [25]

Cantidad	Unidad
Energía radiante	J
Flujo Radiante	W
Irradiancia	W m^{-2}

2.2 Concentrador Solar

Los dispositivos que aumentan la intensidad solar sobre una superficie se llaman Concentradores Solares (CS). La concentración de la radiación solar se logra mediante dispositivos ópticos que reflejan la radiación solar de manera que concentran el flujo incidente sobre un absorbedor de área menor que la de apertura. La cantidad de energía colectada sobre la superficie de absorción por unidad de área aumenta, con lo cual se pueden alcanzar altas temperaturas [26] aprovechables en diversas tecnologías.

El CS tiene una lámina que refleja la radiación sobre su absorbedor. La radiación UV causa degradación foto-oxidativa que resulta en la modificación de los materiales [10] y la radiación IR o radiación térmica, causa vibraciones moleculares en los materiales, es responsable de la degradación volumétrica [27].

La formalización matemática de las variables del CS para este trabajo se describe a continuación:

a) Razón de concentración geométrica, C : Es la razón del área de apertura y el área del absorbedor. [16]:

$$C = \frac{A_a}{A_r} \quad (2.1)$$

donde: A_a es el área de apertura y A_r el área del receptor o absorbedor

b) Tiempo de concentración, t_c : Es el tiempo en que el sol está en el ángulo de aceptación del concentrador,

$$t_c = \frac{2\theta_c}{15} \quad (2.2)$$

donde: θ_c es el ángulo medio de aceptación del concentrador

2.2.1 Orientación

Un CS se puede orientar en relación con el eje longitudinal Norte-Sur o en dirección Este-Oeste y su apertura se inclina directamente hacia el ecuador en un ángulo igual a la latitud local. Cuando se orienta en la dirección Norte-Sur, el concentrador debe seguir al sol rotando sobre su eje de manera que mire al sol continuamente, sin embargo, también puede mantenerse estacionario, pero la radiación directa sólo se recibirá durante las horas en que el sol está en el ángulo de aceptación del concentrador.

Cuando el concentrador está orientado con su eje longitudinal en la dirección Este-Oeste, con un poco de ajuste estacional en el ángulo de inclinación del concentrador es capaz de atrapar los rayos del sol de manera efectiva a través de su ángulo de aceptación a lo largo de su eje longitudinal. Este ajuste estacional se debe realizar debido al movimiento de traslación de la Tierra sobre su órbita al Sol [28].

2.3 Poliestireno Expandido

Los polímeros orgánicos son materiales formados principalmente por cadenas de átomos de carbono e hidrógeno [29].

El poliestireno (PS) es un sólido amorfo y es la unión de varias unidades monoméricas de estireno, con fórmula química C_8H_8 (Figura 2-4b) [30]. Cuando se le añade a los gránulos de poliestireno de 5-10 % de otro agente, comúnmente pentano [30], se le denomina poliestireno expandido, EPS (Expanded PolyStyrene) [1], que es conocido también como unicel.

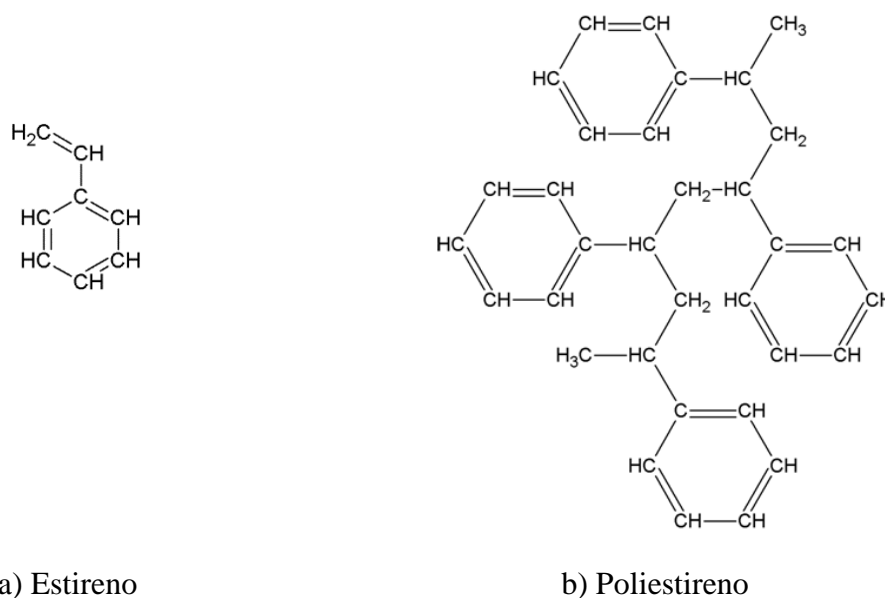


Figura 2-4. Estructura química de estireno y poliestireno.

2.4 Degradación del poliestireno expandido

La degradación es cualquier cambio indeseable en las propiedades mecánicas, ópticas o eléctricas, debido a reacciones físicas, químicas o biológicas del material, después de que ha puesto en servicio o al interactuar con el medio y el ambiente en que se encuentra [31, 32], resultando en ruptura de cadenas, también llamado escisión [32], que crea otra molécula y reduce el peso molecular promedio, decoloración o amarillamiento del material, reducción del peso molecular, entrecruzamiento de cadenas del polímero [33] y transformaciones químicas subsecuentes [4].

Existen diferentes maneras de clasificar la degradación, algunas son [34]:

a) Natural: Es cuando un polímero es sometido a la influencia de elementos naturales o toma en cuenta las consecuencias de su uso. El sol origina daños por la absorción de la radiación

ultravioleta así como por el calentamiento producido por la absorción del infrarrojo. El oxígeno atmosférico y la humedad proporcionan los ataques químicos más comunes. La degradación natural es un proceso largo. Existen pocos lugares en el planeta denominados sitios de exposición a la intemperie, que se seleccionan para hacer experimentos debido a sus condiciones climatológicas severas [22].

b) Química: Implica la modificación estructural del material polimérico expuesto a determinadas condiciones como puede ser la luz que repercute en su tiempo de vida útil (se le denomina envejecimiento acelerado), temperatura en presencia o ausencia de oxígeno, diferentes tipos de radiaciones y diversos microorganismos.

2.4.1 Degradación térmica

En la mayoría de los materiales sólidos, la principal forma de absorción de la energía térmica es mediante el aumento de la energía vibracional de los átomos, a frecuencias altas y longitudes de onda corta. Las vibraciones de los átomos adyacentes están acopladas y coordinadas debido a los enlaces químicos y consisten en una serie de ondas elásticas, que tienen toda una gama de distribuciones y frecuencias, en las cuales están permitidos valores de energía cuantizada [35].

En los polímeros, el aumento de la vibración de los segmentos de la cadena debilita las fuerzas entre las moléculas, lo que resulta en el ablandamiento del material, temperaturas muy altas pueden destruirse los enlaces covalentes entre los átomos dentro de la cadena lineal lo cual genera degradación [36].

2.4.2 Fotodegradación

La exposición a la radiación ultravioleta (UV) puede causar degradación foto oxidativa en los polímeros, la cual rompe las cadenas poliméricas, que da como resultado radicales, reducción del peso molecular, amarillamiento y pérdida de propiedades del material [19].

La fotodegradación de un polímero ocurre cuando absorbe fotones de luz (la cantidad más pequeña de energía radiante) [37] excitándose para que tenga cambios en su estructura molecular y causar degradación [25].

La energía asociada con un cuanto o fotón se relaciona a la longitud de onda o frecuencia con la constante de Planck h y la velocidad de la luz c [32]. Fue formulada a inicios del siglo XX cuando Max Planck, introdujo la Ecuación (2.3), que más tarde fue llamada Ley de Planck, en donde la energía (E_λ) es inversamente proporcional a la longitud de onda,

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (2.3)$$

donde:

h = Constante de Planck, la cual tiene un valor de 6.63×10^{-34} J.s

c = velocidad de la radiación electromagnética en el vacío (m s^{-1}), 3.00×10^8 m/s

λ = longitud de onda de un fotón (m^{-1})

ν = frecuencia de un fotón (s^{-1}) [37]

La Ecuación (2.3) puede usarse para calcular la energía de la radiación a una longitud de onda conocida. La energía por mol es obtenida multiplicando la ecuación anterior por el número de Avogadro.

Cuando la radiación UV es absorbida por una molécula, ésta alcanza un estado excitado. La cantidad de energía absorbida en un tiempo determinado establece si un enlace puede ser roto. El principio de degradación plantea que “Para causar degradación, la cantidad de energía absorbida por una molécula debe exceder la energía de enlace” [25].

Durante la fotodegradación ocurren dos tipos de procesos [37]:

1. Reacciones primarias fotoquímicas debido a la absorción de la radiación, que resulta en la formación de radicales libres
2. Reacciones secundarias en las cuales los radicales formados inician reacciones que son independientes de la luz

En el PS, las reacciones primarias son asociadas a ruptura de enlaces adyacentes a los anillos o en los segmentos lineales. La Figura 2-5 muestra la energía de disociación¹ de cada enlace del PS, que cuando es irradiado con luz de longitud de onda alrededor de 254 nm, es excitado a niveles más altos de energía provocando varias reacciones: oxidación, coloración, entrecruzamiento, degradación, etc. La energía equivalente a la longitud de onda de 254 nm es 4.89 eV, la cual es mayor que las energías de disociación del PS [39].

¹ Es la cantidad de energía que se necesita cuando se forma un enlace químico, que es la misma cantidad de energía que se debe suministrar para romperlo denominada energía de disociación

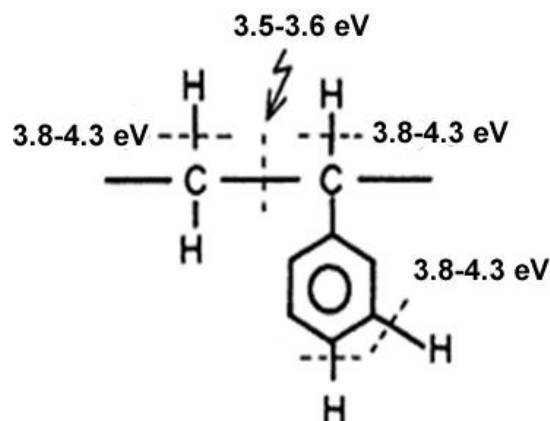


Figura 2-5. Energía de disociación del poliestireno [40].

2.4.3 Porcentaje de degradación: carbonización, hidrogenación y oxidación

El porcentaje de carbonización resulta de la suma de los porcentajes de enlaces sencillos, dobles o triples de C, C-C, C=C, C≡C, ponderados como 0.25, 0.50 y 0.75, respectivamente, de los diferentes estados químicos (ver Apéndice A.1.2), de tal forma que cada átomo de C sume 1 si estuviera enlazado solo con átomos de C y el promedio de todos los átomos de C multiplicado por 100 sería el % de carbonización de la muestra sometida a cada tiempo de tratamiento. De manera similar, la hidrogenación es la suma de los porcentajes de enlaces C-H y la oxidación, la suma de los porcentajes de enlaces C-O y C=O ponderados también como 0.25 y 0.5, los enlaces sencillos y dobles, respectivamente [40].

2.4.4 Tasa de degradación

El cálculo de las tasas de foto (y/o termo) oxidación de polímeros se hace usualmente analizando la formación de la banda que pertenece al grupo carbonilo (C=O), usando la siguiente expresión para calcular el Índice Carbonilo [37]:

$$IC = \frac{\text{Absorbancia alrededor de } 1720 - 1710 \text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbancia en un pico o área de referencia}} \quad (2.4)$$

En este proyecto de investigación es importante conocer valores de degradación en periodos mayores a los que fueron expuestas las muestras en los diferentes tratamientos, para ello se pueden utilizar sistemas computacionales denominados Redes Neuronales Artificiales, los cuales se explican en la siguiente sección.

CAPÍTULO 3

ESTADO DEL ARTE

3 ESTADO DEL ARTE

Este capítulo se centra en los distintos avances e investigaciones de los temas que están relacionados con la Tesis: energía y concentración solar y con la termo y foto degradación del poliestireno.

3.1 Energía y concentración solar

El uso de la energía solar para diversos fines prácticos no es una idea reciente. El sol figuró entre los primeros intentos del hombre por explorar el mundo que lo rodeaba y prácticamente en todas las épocas de la historia. Desde la más remota antigüedad hasta nuestros días, se han desarrollado ingenios capaces de aprovechar de una u otra forma la energía solar.

En la actualidad, debido a que existen consecuencias de la contaminación, unidas al deseo de un autocontrol de la energía que se consume, han hecho que se manifieste una creciente necesidad de utilizar energías limpias y renovables, entre las cuales la energía solar ocupa un destacado lugar [41].

En México, el Instituto de Geofísica (IGF) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) evalúan el recurso solar *in situ* y ofrecen en sus publicaciones datos de radiación solar difusa, directa, global y ultravioleta [42].

La Figura 3-1 muestra el mapa mundial de la irradiación global sobre una superficie horizontal, se puede ver que México es un país privilegiado en cuanto a energía solar. Este recurso energético se tiene con alta disponibilidad en casi todo el territorio mexicano, comparado con otros países.

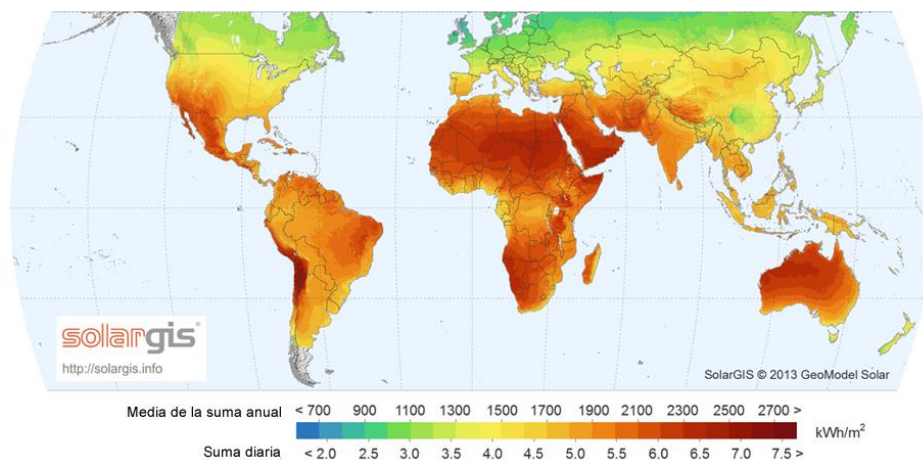


Figura 3-1. Mapa Solar de la irradiación global sobre una superficie horizontal [43].

Dentro de los usos de la energía solar, los sistemas de concentración son de las tecnologías más usadas y los concentradores solares tienen menor costo que las cámaras de intemperismo acelerado presentes en el mercado, su finalidad es incrementar y transferir la radiación de manera eficiente y controlada [23] [44].

En la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM) se han desarrollado estufas y comales solares que emplean la llamada “óptica de no enfoque”, utilizando concentradores solares cuyo diseño es denominado “Tolokatsin” [45].

Actualmente se está utilizando un CS para deteriorar el EPS y analizar la modificación de la estructura del material. No existen análisis cuantitativos de degradación de EPS mediante un concentrador solar.

3.2 Poliestireno expandido y degradación polimérica

El poliestireno fue producido en forma comercial por primera vez en Estados Unidos por The Dow Chemical Company en 1937. La producción creció rápidamente a 2 millones de libras en 1940, 20 millones en 1945 y más de 250 millones en 1950. En ese año, Dow y otros crearon también el poliestireno expandido.

El poliestireno expandido se encuentra en el cuarto lugar de producción de polímeros, se utiliza para empaquetar la comida rápida, en la fabricación de vasos y platos desechables, en la industria de la construcción (como aislante térmico y acústico principalmente) y como embalaje. Los productos fabricados con EPS terminan habitualmente en la basura después de un intervalo de tiempo relativamente corto, son muy contaminantes ya que no se descomponen ni se integran a la naturaleza fácilmente [1] [35], ya que tienen cadenas con enlaces covalentes (ver Figura 2-5) [46], por lo que hacen que permanezcan inalterados y ocupen el mismo volumen por muchos años [47].

Es por ello que surgen diversas técnicas de degradación para tratar los residuos del poliestireno expandido, ya sea añadiendo aditivos pro-oxidantes, oxidándolos, tratándolos térmicamente o con radiación UV mediante envejecimiento acelerado en máquinas de intemperismo, en donde los equipos utilizados requieren gastos de energía y altos costos [48].

El enfoque de la investigación de la presente Tesis es analizar de manera individual la foto y termo degradación del EPS y posteriormente el efecto conjunto de ambas en el concentrador solar para comparar los cambios en la estructura del material.

3.2.1 Degradación térmica

Se han realizado investigaciones acerca de la descomposición térmica del poliestireno en aire y otras atmósferas oxidativas [49]. Se ha estudiado que cuando la temperatura es menor a 300 °C, la descomposición se lleva a cabo con pocos productos volátiles [6, 7]. Entre 300 y 400 °C hay ruptura de cadenas [6] [50]. A temperaturas superiores a 500 °C se forman especies gaseosas como tolueno, benceno y oligómeros de estireno [51] [7] [52]. Botelho [53] hizo un estudio comparativo de la degradación termo-oxidativa del PS y del PS modificado con grupos carbonilo (MPS) en un recipiente con oxígeno puro, lo calentaron a 150 °C y encontraron que la tasa de oxidación, amarillamiento y la formación de productos de oxidación fue más rápida en el MPS debido a las rupturas de los enlaces C-C en los segmentos alifáticos. Huang y colaboradores [6] estudiaron la termodegradación de EPS entre 300 y 400 °C usando tolueno como solvente y encontraron productos volátiles como estireno, benceno, y etilbenceno.

En general, cuando el EPS es sometido a descomposición térmica, el polímero primero se ablanda alrededor de 120 °C hasta alcanzar su punto de fusión aproximadamente en 160 °C [54]. Aproximadamente hasta 275 °C [55] [56], el EPS se mantiene estable y tiene baja volatilidad. Arriba de 470 °C, la descomposición térmica produce fragmentos de bajo peso molecular que se volatilizan fácilmente y de esa manera se completa la descomposición [7].

Con la finalidad de analizar los productos volátiles del EPS generados durante el proceso de degradación térmica, varios autores han realizado investigaciones sobre la descomposición térmica de productos de poliestireno en una variedad de atmósferas y condiciones experimentales (Tabla 3-1). Los resultados muestran que el principal producto volátil que se genera es el estireno, independientemente de las condiciones de experimentación. El porcentaje de estireno depende de la temperatura establecida en el horno, tamaño de la muestra, cantidad y tipo de aditivos, y tasa de flujo de aire.

Tabla 3-1. Descomposición térmica del poliestireno en diferentes atmósferas

Referencia	Condiciones	Equipo	Resultados
[57]	400-800° C en aire, 0.1-0.5 g de PS	Sistema de 2 cámaras, de combustión y de prueba, CG-MS	- No ocurre degradación antes de 227° C
[56]	En vacío 400 °C, 500 °C en 30 min 800 °C y 1200 °C a 5 min	Horno Espectrometría de masas	- A 400 °C y 500 °C, obtuvieron 48.3 y 53.9 % en peso de productos volátiles, en donde el mayor porcentaje fue estireno - Se volatilizó más de 98% de la muestra - A 800 °C y 1200 °C, se obtuvo 47.5 y 41.6 % de estireno
[58]	Vapor de agua y aire Flujo de aire: 0.5 a 1.5 l/min	Espectroscopia IR	- Los principales hidrocarburos gaseosos producidos por 0.1 g de muestra a 700 °C con un flujo de aire de 1.7 l/min fue metano, etileno, acetileno y estireno

	500 mg de muestra a 600 °C 0.1 g de muestra a 700 °C		- Se identificó CO y CO ₂ como componentes gaseosos mayoritarios
[8]	50 – 550 °C PS con espesor de 1-2 mm	Cámara acoplada a espectrómetro de masas y a un compartimento FT-IR	- No se encontraron productos volátiles antes de 300 °C - A temperaturas mayores a 300 °C, el producto volátil más abundante fue el estireno
Es este trabajo	150 °C		No se determinaron productos volátiles, se queda abierta la línea de investigación Se tiene la ventaja de que la temperatura con la que se trabajó no alcanza la temperatura en que se forman productos volátiles dañinos a la atmósfera (275 °C)

3.2.2 Fotodegradación

Se ha analizado que el EPS se deteriora gradualmente con el tiempo debido a varios factores externos, entre ellos el aire, humedad y la luz, conduciendo a cambios y a bajas propiedades mecánicas. La radiación UV-B (ver Tabla 2-1), proveniente del Sol o de lámparas artificiales, causa fotodegradación [59, 60]. Por lo que ha sido importante evaluar el grado y los mecanismos de degradación del EPS utilizando pruebas de intemperie.

En 2004, Bottino y colaboradores [10] estudiaron la fotodegradación del PS en una cámara de intemperismo acelerado ($\lambda \geq 300$ nm) a 80 W/m² por 14 periodos de 12 h y encontraron que la relación de orbitales O_{1s}/C_{1s} se incrementó rápidamente durante las primeras 24 h de exposición debido a la formación de productos de oxidación en la superficie, a diferencia de las capas más internas del material en donde los cambios químicos fueron muy pocos. Después de 80 h de exposición se aceleró la oxidación y se incrementó la formación de grupos carbonilo, lo cual indicó incremento en la degradación interior del material. Pinto y colaboradores en 2013 [61] estudiaron la fotodegradación del poliestireno con fotosensibilizadores (benzofenona y tioxantona) en una cámara de irradiación con 16 lámparas UV-Visible y determinaron que los fotosensibilizadores aceleraron la fotodegradación y la formación de dobles enlaces en el polímero.

Por su parte, Al Ani y Ramadhan [11] hicieron un estudio comparativo de los efectos de la radiación UV en un espectrofluorómetro a 4.9 mW/m² de 0 a 4 h en PS y en PS con aditivos plastificantes, observando un incremento en las intensidades de las regiones de absorción de los grupos carbonilo e hidroxilo de los espectros IR de las muestras con plastificantes debido a la formación de nuevas bandas de absorción. Un grupo de investigadores en Japón usaron la técnica IR-ATR para determinar el perfil de profundidad de la degradación de diferentes polímeros, entre ellos el EPS y encontraron que éste es influenciado por la degradación UV a una profundidad de 2 µm de la superficie a una capa extremadamente degradada en 0.6 µm [9]. Otros estudios hechos sobre fotodegradación del poliestireno se muestran en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2. Estudios de fotodegradación del EPS

Referencia	Condiciones	Equipo	Resultados
[60]	- 12 h de exposición - 60 °C en aire - 20 µg de muestra	-Desarrollaron un sistema de irradiación ultravioleta. lámpara de Xe, 280-450 nm, intensidad 34 mW/cm ² equipado con un sistema de pirolisis (Py)-GC/MS	-Encontraron productos volátiles: ácido benzoico, benzaldehído y acetofenona -Cambios morfológicos, en la superficie de los materiales y pérdidas en las propiedades mecánicas
[59]	- Muestras en forma de polvo fino (Mn = 35 000) – masa molecular promedio- - 25 a 800 °C	-Pirolisis-GC/MS incorporado con un irradiador UV - La muestra fue irradiada por una lámpara de Xeon, 250-400 nm de longitud de onda	-Detectaron productos de oxidación debido a la irradiación UV, tales como benzaldehído, acetofenona, fenol y ácido benzoico
[62]	- Tiempo de exposición del PS entre 1-10 semanas	-La exposición UV con tubos fluorescentes tipo UV-A-340, longitud de onda de 295-320 nm	-Se mostró que la degradación depende del espesor del producto original, la foto-degradación ocurrió a 0.5 mm de la superficie expuesta.
[63]	- Gránulos de EPS de 0.09 mm de espesor - T = 40 °C	- Lámpara de mercurio policromática como fuente de radiación (275, 290, 305, 230 y 380 nm)	-En el poliestireno atáctico se formaron más productos oxigenados en comparación que con el sinditáctico, tal vez por la estructura al azar de los átomos de H -La penetración del oxígeno en los polímeros amorfos fue más rápida
[64]	- Carga de 10 MN/m ² en tensión uniaxial - Medidas de barras de 190 x 12.7 x 3.2 mm - Tiempos de exposición: 4 a 6 semanas	- Tubos fluorescentes (UV-A-340) con intensidades comparables a niveles solares cerca del ecuador (4 W/m ²)	- Se determinó que tanto la tasa de entrecruzamiento como la ruptura del PS fueron menores en el interior, posiblemente por la difusión limitada del oxígeno al interior
En este trabajo		-Cámara de intemperismo acelerado Q-LAB QUV, con 8 lámparas UV-A-340, intervalo de 295 a 365 nm a 1.55 W/m ² - XPS, FT-IR	- Formación grupos químicos C=O y C-O-C y de 15 estados químicos con dobles (8) y triples enlaces (2) - La oxidación es mayor en la superficie del material hasta 9.7%

En términos generales, la Tabla 3-2 muestra que el proceso foto-inducido es principalmente un fenómeno superficial. Los resultados de este trabajo indican que el cambio mayor ocurrió en la superficie del material, con una oxidación del 9.7%.

Capítulo 4

METODOLOGÍA

4 METODOLOGÍA

La estrategia de solución de la presente investigación se basa en la metodología que se muestra en la Figura 4-1.

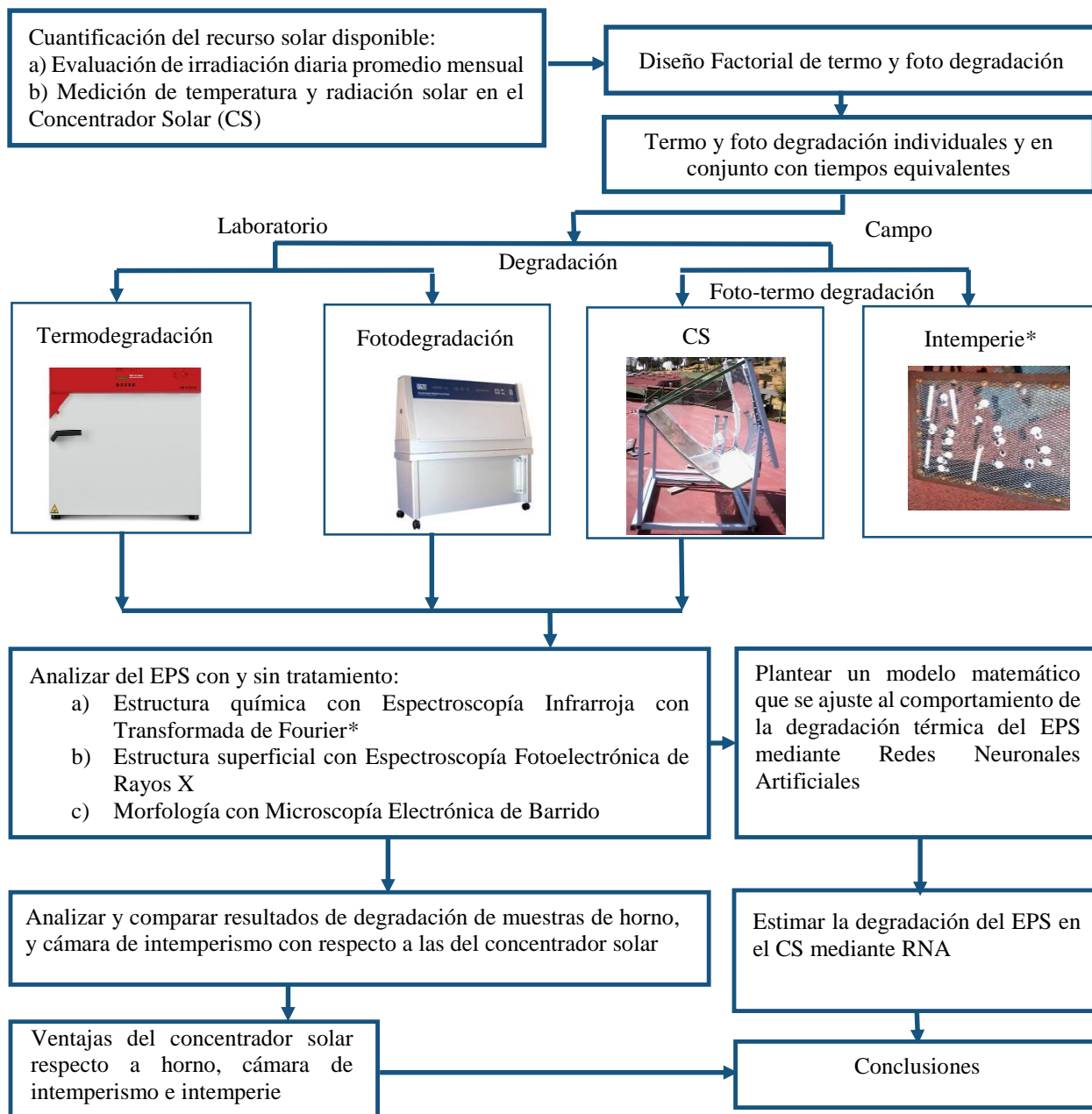


Figura 4-1. Metodología que se emplea para la foto-termo degradación del EPS.

En las siguientes secciones se explica cada una de las etapas de la metodología para el logro de los objetivos planteados.

4.1 Cuantificación del recurso solar disponible

Se cuantificó la radiación solar incidente en Toluca, México, con el fin de evaluar el recurso disponible para su uso como fuente de concentración de energía y determinar la irradiancia promedio diaria para el planteamiento de la irradiancia en el diseño de experimentos de la fotodegradación.

4.1.1 Irradiancia diaria promedio mensual

La Facultad de Ingeniería de la UAEM tiene una estación solarimétrica (Figura 4-2) con varios instrumentos de medición, entre ellos un piranómetro que proporciona datos sobre la radiación global cada 10 min, la cual se midió para cada día representativo de enero a agosto de 2015 (Tabla A.1).

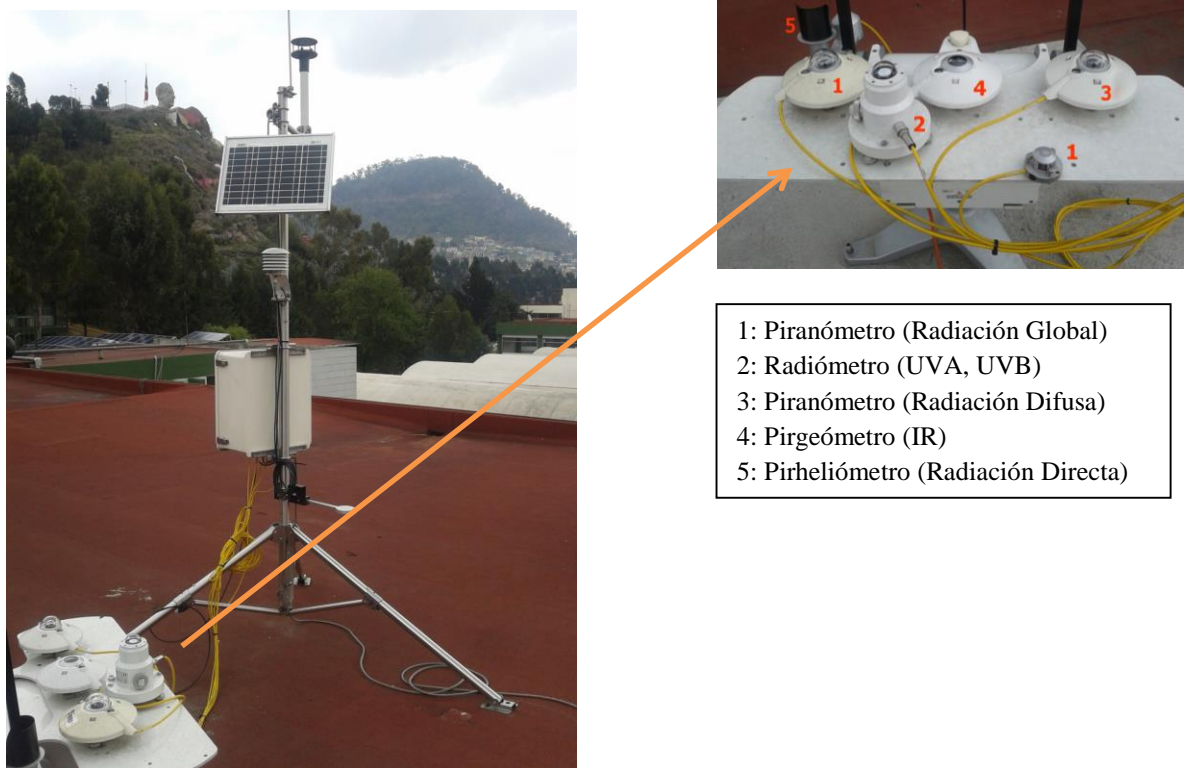


Figura 4-2. Estación Solarimétrica, FI, UAEM.

4.1.2 Medición de radiación y temperatura

Se realizaron mediciones de temperatura, radiación global, infrarroja, UV-A y UV-B en el área de apertura y dentro del absorbedor del concentrador solar de 12:00 h a 12:45 h en intervalos de 5 min, 9 veces en periodos de 3 semanas durante 12 meses y se obtuvo el promedio de esos valores en cada

intervalo de 3 semanas, con el objetivo de establecer la temperatura para los experimentos de la termo degradación en el concentrador solar.

Los radiómetros utilizados para medir los diferentes intervalos de la radiación son marca ALMEMO con sondas y sensibilidad espectral FLA 623 GS (400-1100 nm), FLA 623 IR (800-1100 nm), FLA 623 UV-A (250-400 nm) y FLA623-UV-B (265-315 nm) y para la temperatura un termopar TRUPER MUT-33.

4.2 Material

Muestras comerciales de platos de EPS fueron cortadas en dimensiones de aproximadamente 2.54 cm de diámetro. El espesor de las muestras se ajustó a 0.019 cm (muestras comprimidas) de 0.4 cm (muestras sin comprimir). La compresión de las muestras se hizo en dos fases, se sometieron a una prensa manual de 2 toneladas por 2 h y después a una prensa hidráulica, marca PIKE, crushIR, se aplicaron 9.5 toneladas por 1 h.

4.3 Diseño de experimentos (estudio de las condiciones óptimas)

Se propuso un diseño de experimentos factorial 2^3 para la foto y termodegradación del EPS con la finalidad principal de plantear el tiempo de exposición de las muestras en el concentrador solar, intemperie, horno y cámara de intemperismo acelerado con tiempos equivalentes. El diseño se eligió debido a que es una metodología basada en herramientas matemáticas y estadísticas planeadas de forma tal que se varían simultáneamente tres factores con niveles alto y bajo y se evitan experimentos redundantes. Permite analizar todas las combinaciones posibles de los factores y su interacción sobre una variable de respuesta [65] (ver Anexo B).

De los diseños experimentales para la termo y foto degradación se obtuvo el efecto que causa cada uno de los factores estudiados sobre la variables de respuesta (Índice Carbonilo) y las mejores condiciones experimentales para la degradación del EPS considerando los siguientes factores:

- a) Espesor de la muestra, tiempo y temperatura
- b) Irradiancia, espesor de la muestra y tiempo

4.3.1 Termodegradación

La termodegradación del EPS para el diseño de experimentos se realizó en una mufla FELISA FE-360. En el diseño factorial se establecieron como factores: temperatura (110, 150 °C), tiempo (1, 2 h), equivalentes a 3 y 6 semanas en el concentrador solar y espesor (0.019 y 0.4 cm). Se ingresaron las

muestras al horno una vez que éste alcanzó las temperaturas de trabajo, durante los tiempos y temperaturas establecidos en el diseño experimental (Tabla 4-1).

Tabla 4-1. Matriz experimental del diseño factorial 2^3 de termodegradación.

Tratamiento	Espesor (cm)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
1	0.4	60	110
2	0.4	60	150
3	0.4	120	110
4	0.4	120	150
5	0.019	120	110
6	0.019	60	150
7	0.019	120	110
8	0.019	120	150

La termodegradación del EPS con equivalencia de 3 semanas en el concentrador solar se hizo para muestras sin comprimir en un horno BINDER FP 115 a 120°C. Las muestras se calentaron por periodos de 1 h hasta completar 7 h. Cada hora se sacó una muestra del horno para analizarse posteriormente (Sección 5.2).

4.3.2 Fotodegradación

La fotodegradación del EPS se realizó en una cámara de ensayo de intemperismo acelerado Q-LAB QUV (137x135x52 cm) equipada con fuente de radiación de 8 lámparas UV-A-340 con pico de emisión en 340 nm. La irradiancia de las lámparas fluorescentes ultravioleta UV-A-340 se aproxima a la de la luz solar en el intervalo de 295 a 365 nm [66].

La Tabla 4-2 muestra los valores de los factores y niveles del diseño factorial para la fotodegradación del EPS. Se aplicó el ciclo K de la cámara de intemperismo, con 0.76 W/m² y 1.23 W/m² durante 149.5 y 299 h, equivalentes a la irradiación de 3 y 6 semanas en el concentrador solar.

Tabla 4-2. Matriz experimental del diseño factorial 2^3 de la fotodegradación.

Tratamiento	Espesor (cm)	Tiempo (h)	Irradiancia (W/m ²)
1	0.4	149.5	0.76
2	0.019	149.5	0.76
3	0.4	299	0.76
4	0.019	299	0.76
5	0.4	149.5	1.23
6	0.019	149.5	1.23
7	0.4	299	1.23
8	0.019	299	1.23

La fotodegradación del EPS realizada en la cámara de intemperismo acelerado con equivalencia de tiempo (3 semanas) y radiación en el concentrador solar se realizó a 1.55 W/m^2 durante 7 periodos de 58 h para muestras sin comprimir. Las muestras fueron retiradas cada periodo para su posterior análisis que se discute en la sección de resultados (Sección 5.3).

4.3.3 Termo-foto degradación

La termo-foto degradación se realizó en un concentrador solar, con factor de concentración teórico de 4.2 y tiempo de concentración en el absorbedor de 1 h 50 min (ver Ecuación (2.2)).

El perfil parabólico del concentrador tiene una lámina ALANOD MIRO-SUN (Figura 4-3), con propiedades ópticas que reflejan un porcentaje de la radiación UV-A (ultravioleta A), UV-B (ultravioleta B), Visible e IR (Infrarroja) del Sol hacia el absorbedor del concentrador.

Las muestras se ingresaron al absorbedor del concentrador solar y se retiraron cada 3 semanas en 7 periodos. En el caso de las muestras en intemperie sin concentración solar se utilizó el mismo intervalo de tiempo.

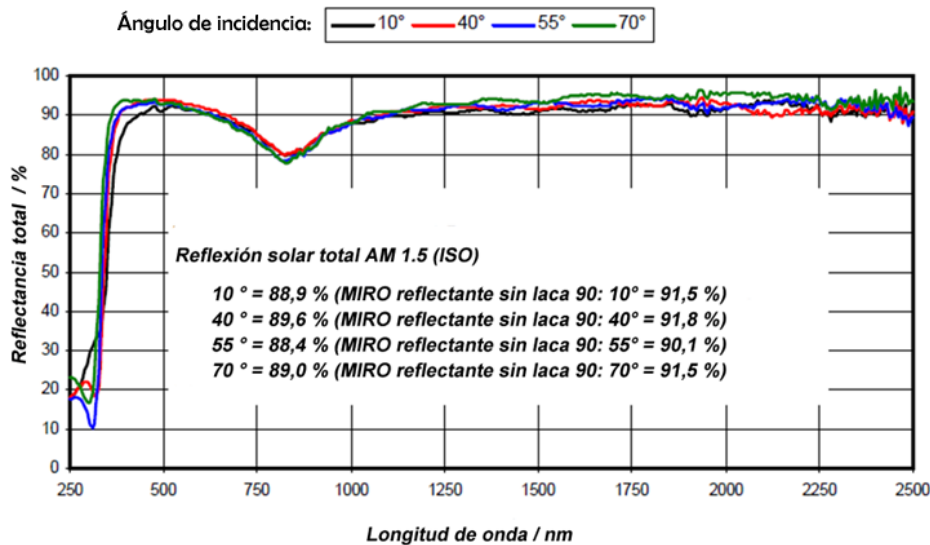


Figura 4-3. Espectro de reflectancia total de MIRO-SUN en la región solar [73].

4.4 Caracterización de las muestras de EPS expuestas a los diferentes tratamientos

Las muestras de EPS se caracterizaron morfológicamente por microscopía electrónica de barrido, su estructura química y de superficie por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), respectivamente.

4.4.1 Estructura química del EPS

Los grupos funcionales que evolucionaron durante el tratamiento se estudiaron en un espectrómetro Thermo Scientific iS5 en modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) con 100 barridos a 4 cm^{-1} de $4000\text{ a }550\text{ cm}^{-1}$. La técnica se utilizó para identificar las bandas de absorción del EPS antes y después de los diferentes tratamientos.

4.4.2 Estructura superficial del EPS

El análisis químico estructural de la superficie de las muestras del poliestireno expandido se hizo con un espectrómetro XPS Thermo Scientific K-Alpha con fuente monocromada de rayos X de Al de 1486.6 eV . La presión durante el análisis fue de 1×10^{-7} mbar aproximadamente, en donde la superficie de los materiales se erosionó con otro haz de iones Ar con energía suficiente para que 1 s de erosión fuera equivalente a 1 nm de profundidad. Las distribuciones energéticas fueron estudiadas a través de los espectros detallados mediante la deconvolución o ajuste de curvas de energía de los orbitales C1s, a cada curva deconvolucionada se le asignó al menos un estado químico. Este proceso se realizó mediante curvas gaussianas. La anchura de las curvas se ajustó mediante la variable FWHM (Full Width at Half Maximum) = $1.0 \pm 0.1\text{ eV}$ [67]. Se graficó la energía del orbital, BE (Binding Energy) en eV respecto a la intensidad de la señal (I) en cuentas por segundo para el orbital C1s.

La información importante de cada curva es la energía del orbital, BE y el porcentaje de área, el cual corresponde al porcentaje de participación del estado químico asignado a la curva ajustada. El punto máximo de cada curva deconvolucionada representa un estado químico y corresponde a su porcentaje de participación. Las curvas tienen el estado químico asociado a ellas considerando la energía de formación de ese estado en eV [67].

Los estados con mayor cantidad de átomos de hidrógeno se encuentran donde BE es menor y la energía de formación mayor, y a medida que se avanza hacia la zona donde la energía del orbital es mayor y la de formación menor, el número de átomos de hidrógeno disminuye y los enlaces múltiples aumentan.

4.4.3 Morfología del EPS

El análisis morfológico se realizó por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo JEOL JSM-5900LV con voltaje de aceleración de 20 kV y amplificación de 500X. Las superficies de las muestras fueron recubiertas con oro para hacerlas conductoras y así observar su morfología antes y después de los tratamientos.

Se tomaron también fotografías de la muestra que se iba retirando del horno, cámara de intemperismo acelerado, CS e intemperie cada hora para observar la morfología de su superficie.

4.5 Modelo matemático RNA

Se calculó el porcentaje de degradación térmica a mayores tiempos de calentamiento y mayor profundidad del EPS con respecto a su superficie mediante RNA, lo que amplía el análisis de termodegradación de la Sección 5.2.2, en donde se calculó el porcentaje de degradación térmica del EPS a 120 °C.

El entrenamiento de la red se hizo con el algoritmo de retropropagación (Ver Anexo D.2), con el que se analizó el modelo para estimar la degradación térmica del EPS a tiempos mayores de calentamiento y de profundidad respecto a su superficie. La Figura 4-4 muestra la estructura del modelo de RNA utilizado, el cual consta de 3 capas, con 2 neuronas en la capa de entrada, 10 en la capa oculta y 1 en la capa de salida.

Los parámetros libres de la RNA son: la inicialización de pesos w y bias b , que fueron seleccionados con valores en el rango de 0.1-0.9 de manera aleatoria, el número de iteraciones se fijó en 1 000 000, se utilizó la función de transferencia logarítmica sigmoidea en la capa oculta y la función de transferencia lineal para la capa de salida [68].

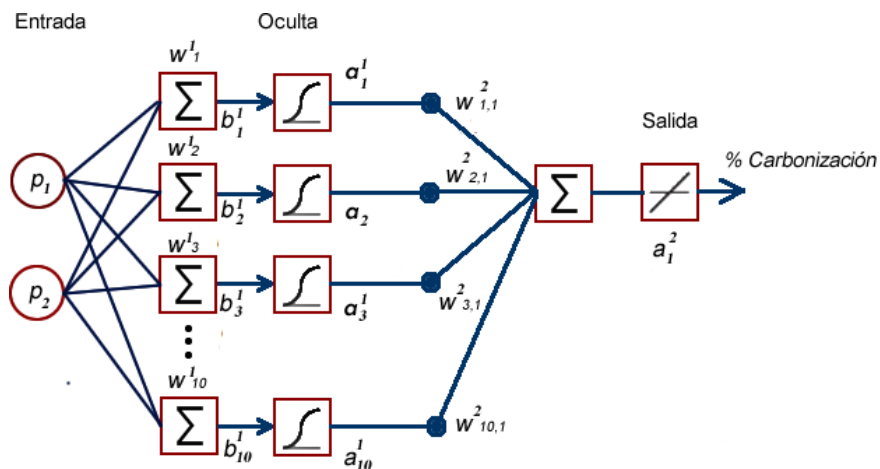


Figura 4-4. Estructura del modelo de RNA utilizado para estimar el porcentaje de degradación térmica.

4.5.1 Base de datos utilizada

Se usó la base de datos de la degradación térmica de la Sección 5.2.2, se dividió en dos conjuntos de variables de entrada, los cuales se muestran en la Tabla 4-3 con sus rangos para el entrenamiento inicial.

Los valores operacionales de entrada fueron el tiempo de calentamiento (t) y el flujo de calor (Q) para el primer conjunto de datos; el tiempo de calentamiento y profundidad del EPS en el segundo conjunto de datos; en ambos casos la variable de respuesta fue el porcentaje de carbonización.

En el modelo con la base de datos 1 se calculó el flujo de calor con base en la temperatura establecida de 120 °C y la masa de las muestras de EPS antes y después del calentamiento; en el modelo con la base de datos 2, el perfil de profundidad corresponde a los diferentes tiempos de erosión aplicados con XPS, 0, 30, 60 y 90 s, que es aproximadamente equivalente a 0, 30, 60, 90 nm de profundidad del material respecto a su superficie, respectivamente. En ambos modelos el tiempo de calentamiento tiene 7 periodos de una hora (Sección 5.2). Previo al proceso de aprendizaje, los datos de entrada fueron normalizados con la función sigmoidea (ver Anexo D.2.1).

Tabla 4-3. Variables de entrada y salida del modelo de RNA.

<i>Entrada</i>	<i>Valores iniciales máximos-mínimos</i>
<i>Variables de entrada 1</i>	
Tiempo de calentamiento, t	1-7 h
Flujo de calor , Q	1.48-40.82 J
<i>Variables de entrada 2</i>	
Tiempo de calentamiento, t	1-7 h
Perfil de profundidad	0-90 nm
<i>Salida</i>	
Degradación térmica	Porcentaje de carbonización

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5 RESULTADOS

En el presente capítulo se muestran y explican los resultados basados en la metodología planteada tomando en cuenta los datos de las pruebas experimentales.

5.1 Cuantificación del recurso solar disponible

Se calculó la irradiación en el periodo de enero a agosto del 2015 para conocer el recurso solar disponible que existe en Toluca. El resultado se utilizó para establecer la irradiancia en la cámara de intemperismo acelerado (Sección 5.3).

5.1.1 Irradiancia diaria promedio mensual

La Figura 5-1 muestra las curvas de irradiancia para los días que representan cada mes de enero a agosto (ver Tabla A.1), las cuales son útiles para el cálculo de la irradiación diaria promedio mensual. Se puede observar que la distribución horaria es variable para cada día (Figura 5-1 a-d), lo que significa que la cantidad de energía que proporciona el Sol depende de las condiciones atmosféricas del lugar. Los datos para construir las curvas fueron obtenidos de la Estación Solarimétrica de la Facultad de Ingeniería de la UAEM.

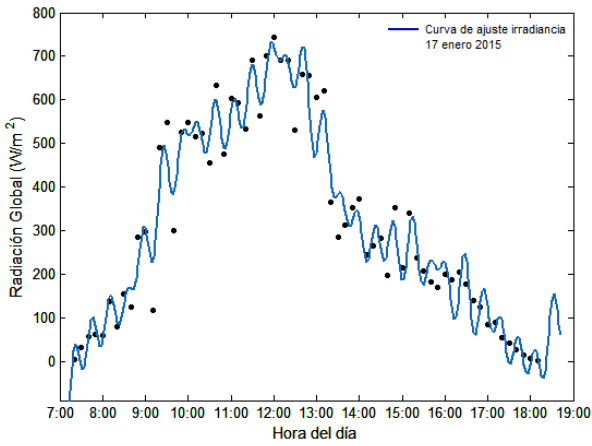
Se realizó una regresión senoidal en el programa Matlab® con los datos obtenidos de la radiación global y se obtuvieron las expresiones de irradiancia en función del tiempo para cada día representativo del mes de enero a agosto, que son de la forma:

$$f(t) = \sum_{i=1}^5 a_i \text{sen}(b_i t + c_i) \quad (5.1)$$

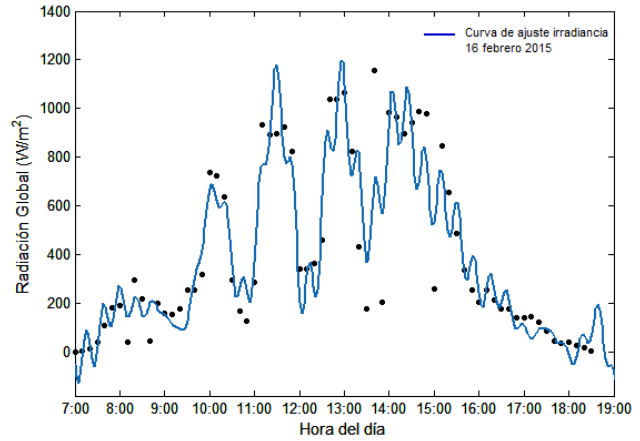
donde

a_i , b_i y c_i son constantes que dependen del ajuste de la curva de irradiancia.

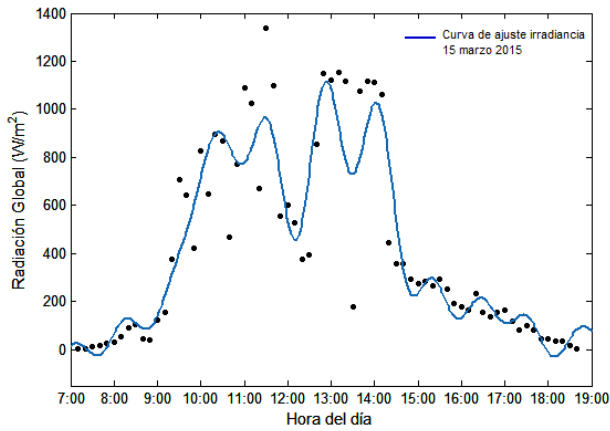
Como ejemplo se presenta la función que corresponde a marzo, la cual es $f(t) = 630.7 \text{sen}(0.22t - 1.13) + 287.1 \text{sen}(0.69t - 0.65) + 102.7 \text{sen}(2.21t - 3.24) + 119.7 \text{sen}(1.66t - 2.64) + 83.3 \text{sen}(5.42t + 0.98) + 97.1 \text{sen}(5.42t + 0.98) + 97.1 \text{sen}(4.79t - 3.19) + 7.5 \text{sen}(4.14t - 1.26) + 40.5 \text{sen}(0.85t + 5.53)$, las funciones para los diferentes meses son similares a la anterior.



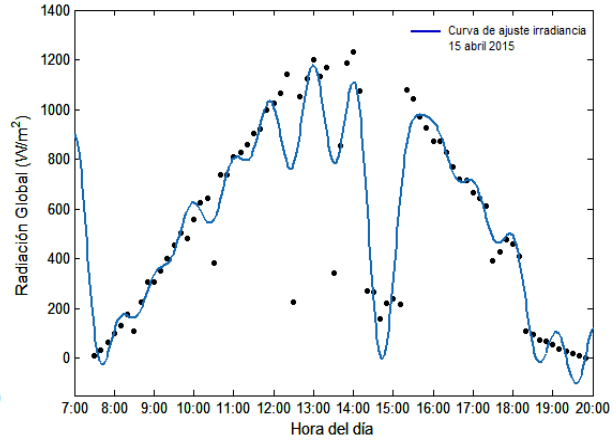
a) 17 de enero



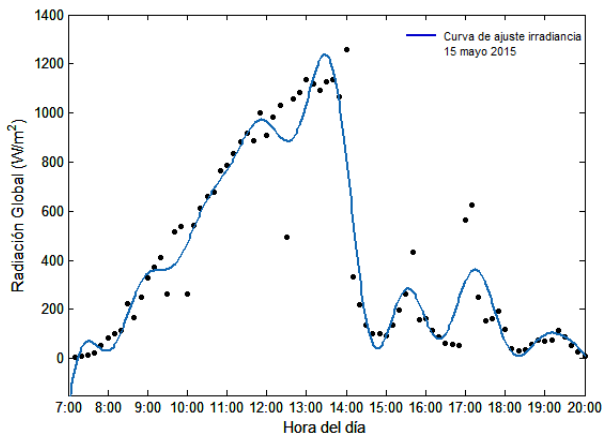
b) 16 de febrero



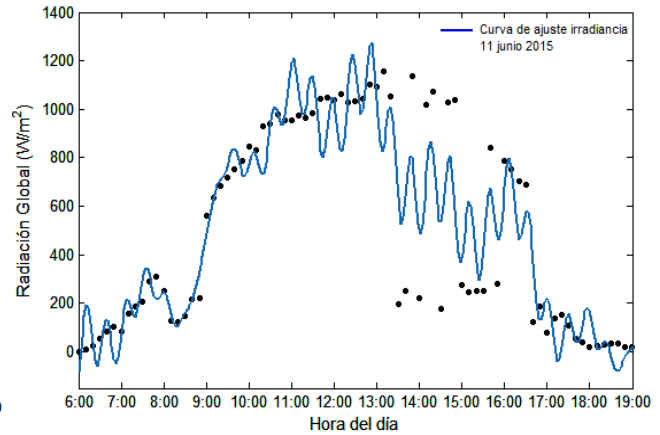
c) 15 de marzo



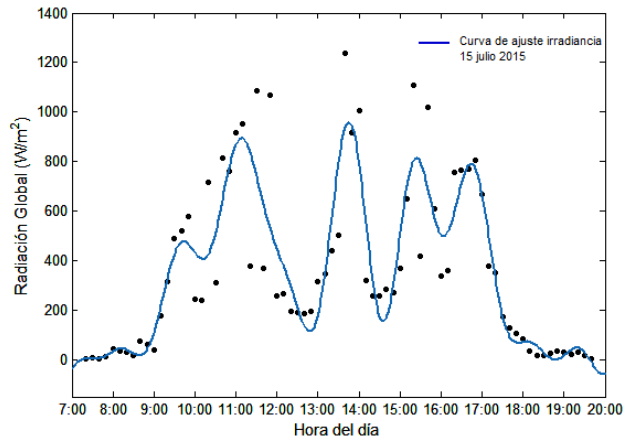
d) 15 de abril



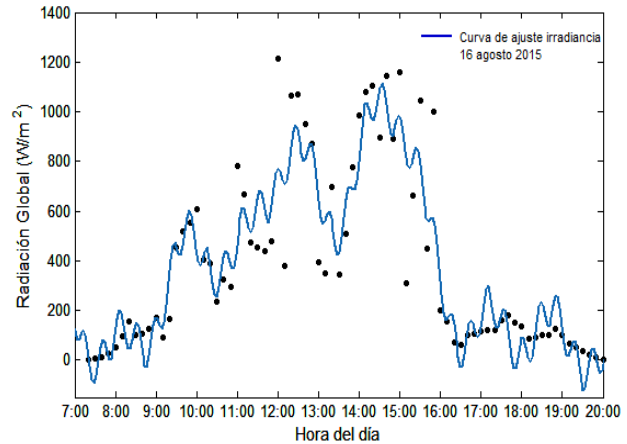
e) 15 de mayo



f) 11 de junio



g) 15 de julio



h) 16 de agosto

Figura 5-1. Distribución horaria y curvas de ajuste de la irradiancia solar del 2015 en los días representativos de enero a agosto.

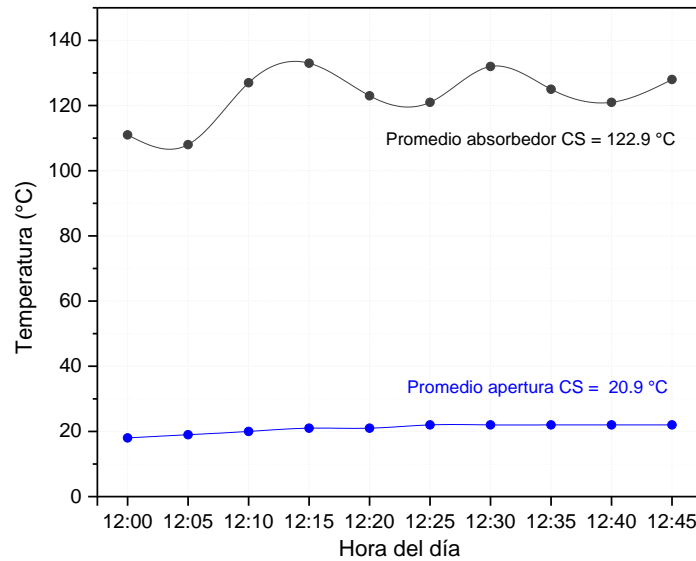
El coeficiente de correlación de Pearson promedio de los meses fue de 0.89, lo que indica una correlación positiva considerable [69] de los datos con el ajuste de las curvas de regresión. Se integró $f(t)$ de enero a agosto de 12:00 a 14:00 (tiempo en que se encuentra la radiación solar concentrada en el absorbente del canal parabólico) y durante el día completo de cada día representativo del mes y se obtuvo el valor de la irradiación en el intervalo de 2 horas y la irradiación diaria promedio para Toluca, la cual es de 0.88 kW.h/m^2 y 4.97 kW.h/m^2 , respectivamente. Esta disponibilidad de energía solar se podría aprovechar en diferentes aplicaciones, por ejemplo para el calentamiento de agua doméstico o comercial, para la generación de aire caliente aplicado a procesos industriales, entre otros; aplicaciones que actualmente se encuentran en distintas instalaciones en nuestro país [70].

Para comparar y validar los datos obtenidos de la estación solarimétrica, se utilizaron también los programas RAD II y Meteonorm 7, con los que se obtuvo el valor de la irradiación diaria promedio mensual en Toluca de 4.78 kW.h/m^2 y 5.15 kW.h/m^2 , respectivamente. Se puede observar que los 3 valores obtenidos de irradiación con los diferentes métodos, tienen una desviación promedio de 0.12 lo que significa que los resultados de irradiación obtenidos mediante los 3 métodos se pueden aplicar a este proyecto. La irradiancia promedio de Toluca se consideró de la estación solarimétrica de la Facultad de Ingeniería de la UAEM para establecer la irradiancia en la cámara de intemperismo acelerado para los experimentos de fotodegradación basados en el diseño factorial 2^3 (Anexo B).

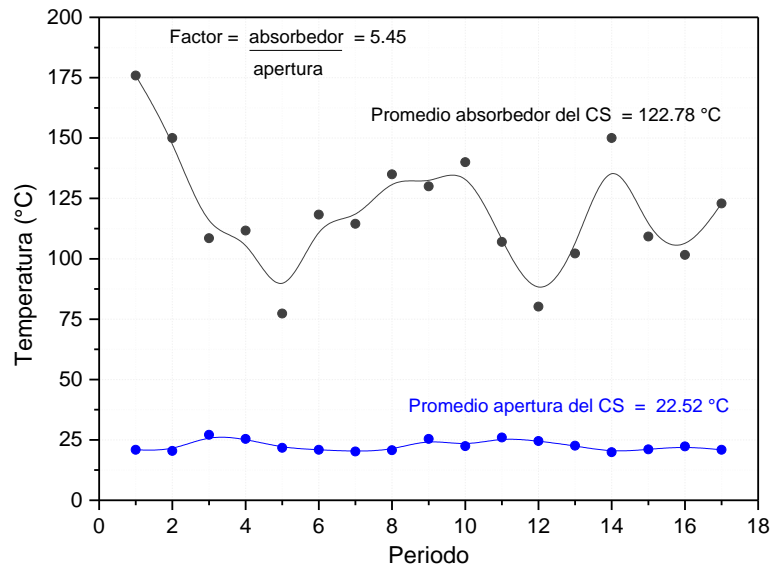
5.1.2 Medición de radiación y temperatura

En la Figura 5-2a se presenta la temperatura promedio de las mediciones realizadas en el absorbente y en el área de apertura del concentrador solar de 12:00 a 12:45 en un intervalo de 3 semanas, se presenta como ejemplo el intervalo de medición del 8 al 24 de febrero del 2016, que corresponde al

periodo de medición 17. La temperatura total promedio en el absorbedor y en el área de apertura del Concentrador Solar (CS) es de 122.9 °C y 20.9 °C, respectivamente. El concentrado de los promedios para los 16 periodos restantes de 3 semanas cada uno, que son equivalentes a un año de mediciones se presentan en la Figura 5-2b, el promedio total de la temperatura en el absorbedor del canal parabólico del concentrador solar es de 122.8 °C, que se tomó como referencia en la temperatura que se estableció el horno (Sección 4.3.1).



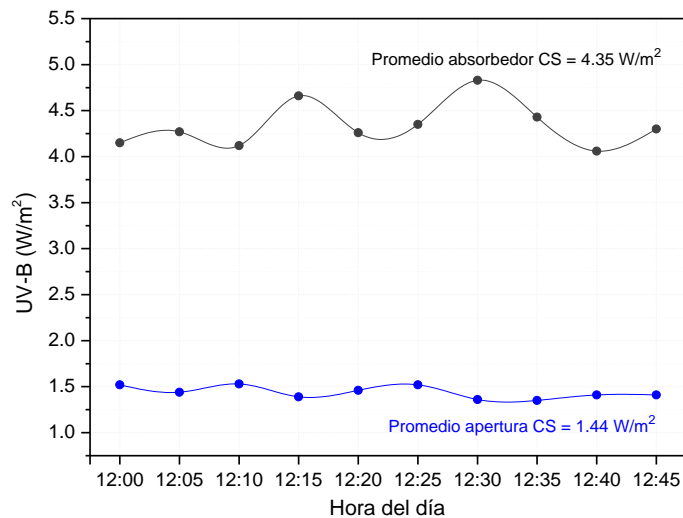
a) Temperatura promedio en el área de apertura y del absorbedor del CS de 12:00 a 12:45 h durante 3 semanas



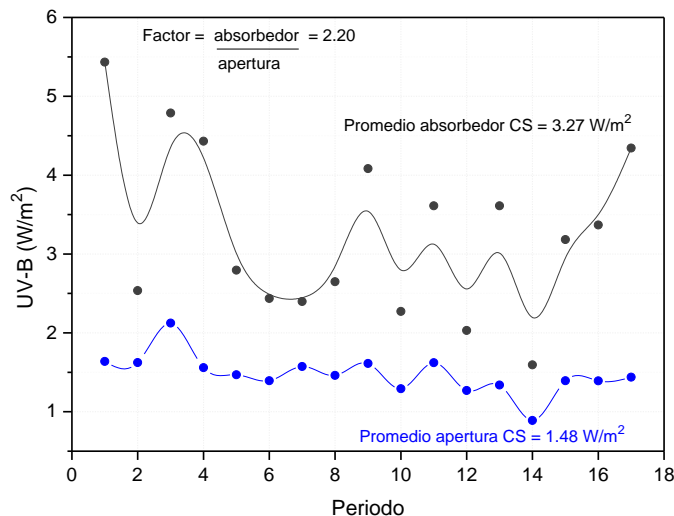
b) Temperatura promedio en el área de apertura y del absorbedor del concentrador solar de 12:00 a 12:45 h durante 17 periodos de 3 semanas

Figura 5-2. Promedios de medición de temperatura en las áreas de apertura y del absorbedor del CS.

En la Figura 5-3a se muestran los valores promedios de la radiación UV-B fuera y dentro del absorbedor del concentrador solar, en los mismos intervalos que en las mediciones de la temperatura. La radiación UV-B total promedio en el absorbedor y en el área de apertura es de 2.54 W/m^2 y 1.44 W/m^2 , respectivamente para ese periodo. El concentrado de los promedios para los 16 periodos restantes se presentan en la Figura 5-3b, en donde el promedio total de la radiación UV-B dentro del absorbedor y en el área de apertura es de 3.27 W/m^2 y 1.48 W/m^2 , respectivamente, durante el año. La relación entre el promedio de la radiación del absorbedor y de la apertura del CS es de 2.20, el cual se tomó de referencia para el cálculo de la irradiancia establecida en la cámara de intemperismo para la foto-degradación del EPS con tiempos equivalentes en el CS (Sección 5.4.1).



a) Radiación UV-B promedio en el área de apertura y del absorbedor del concentrador solar de 12:00 a 12:45 h durante 3 semanas



b) Radiación UV-B promedio en el área de apertura y del absorbedor del CS de 12:00 a 12:45 h durante 17 periodos de 3 semanas

Figura 5-3. Promedios de medición de radiación UV-B en las áreas de apertura y del absorbedor del CS.

El promedio de la radiación global medida en el área de apertura y del absorbedor del CS durante 17 periodos de 3 semanas es de 1092.33 W/m^2 y 1423.16 W/m^2 (Figura 5-4). El EPS fue expuesto a concentración solar en los primeros 7 periodos correspondientes a 21 semanas con un promedio de radiación global de 1459.14 W/m^2 .

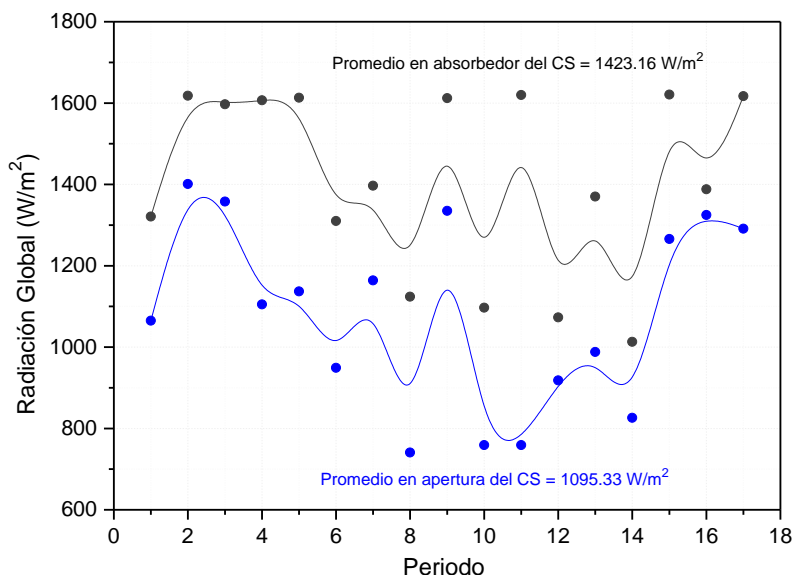


Figura 5-4. Promedios de medición de radiación global en las áreas de apertura y del absorbedor del CS durante 17 periodos de 3 semanas.

5.2 Termodegradación con tiempo de equivalencia en el CS de 3 semanas

Se estudió la degradación térmica de muestras sin comprimir de EPS en periodos equivalentes de exposición al CS, con la finalidad de entender primero el efecto individual de la degradación térmica y posteriormente estudiar el efecto conjunto de la foto-termo degradación en el CS, que se explica en la Sección 5.4.

La equivalencia de tiempo entre ambos sistemas se obtuvo mediante el producto del tiempo en que la radiación solar concentrada inicia su recorrido en el absorbedor del CS (3 minutos) por 21 días. El resultado es que 60 minutos en el horno corresponden a 21 días en el CS.

5.2.1 Grupos Funcionales

La Figura 5-5 muestra los espectros IR del EPS antes y después del calentamiento. Los datos fueron normalizados en relación a la intensidad más alta de absorbancia que se encuentra en 694 cm^{-1} y que corresponde a la vibración de los enlaces $=\text{C-H}$ del anillo de benceno de la estructura del EPS. Estos

grupos también se encuentran en 1024 y 751 cm^{-1} . Los grupos -C-H alifáticos se encuentran en 2925 y 850 cm^{-1} . Los enlaces dobles C=C del anillo de benceno se localizan en las bandas centradas en 1600, 1490 y 1448 cm^{-1} .

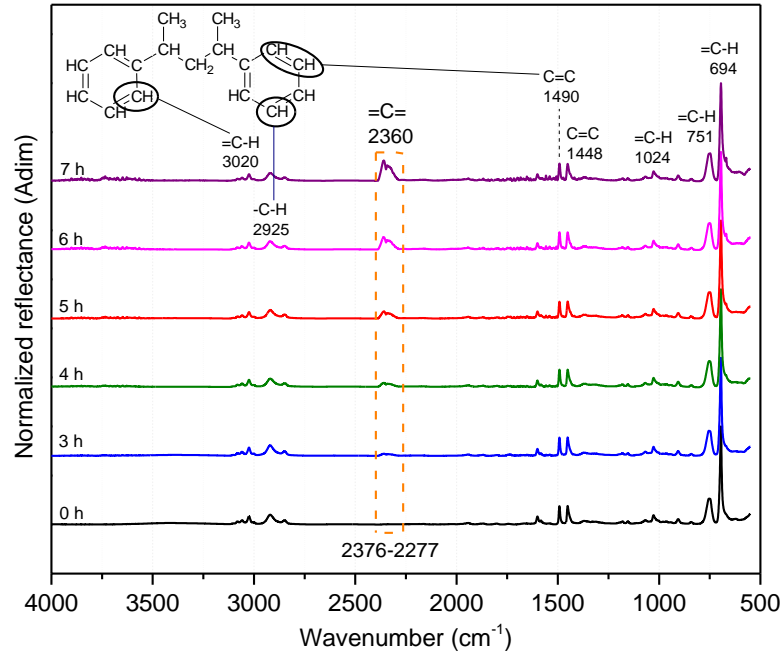


Figura 5-5. Evolución de los grupos funcionales del EPS expuesto a 120°C con diferente tiempo de calentamiento.

La señal que se forma durante el tratamiento térmico se encuentra centrada en 2360 cm^{-1} , aumenta a partir de 3 h de calentamiento, es la señal más evidente en el tratamiento de degradación térmica y corresponde a configuraciones enlaces consecutivos representados como =C= , asociados a enlaces doble-simple, doble-doble o doble-triple del C [71], que pueden ser producto de la deshidrogenación y/o ruptura de las cadenas del polímero. Se calculó el área bajo la curva en la región de 2376 a 2277 cm^{-1} para cada hora de tratamiento y se dividió entre el área antes del proceso en la misma región, para conocer la tasa de crecimiento de esos grupos químicos formados.

La Figura 5-6 muestra la evolución en el tiempo de esos grupos. Hay una región de bajo crecimiento hasta las primeras 4 h y después se nota un crecimiento exponencial en función del tiempo de calentamiento. Este efecto puede estar relacionado con la modificación de la estructura interna, dando inicio a la degradación del material.

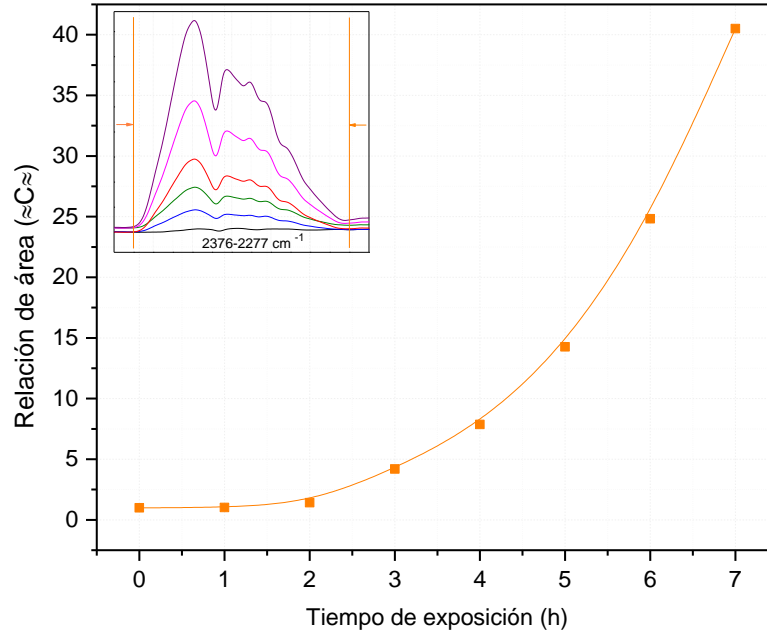


Figura 5-6. Relación de área bajo la curva de la banda centrada en 2360 cm^{-1} de los espectros IR-ATR del EPS sometido a tratamiento térmico.

5.2.2 Estructura química superficial

Se realizaron análisis XPS en la superficie del material y a diferentes profundidades, 0, 30, 60 y 90 nm para conocer el porcentaje elemental así como los principales estados químicos de la superficie.

5.2.2.1 Contenido elemental

La Figura 5-7 muestra el espectro amplio del EPS sometido a tratamiento térmico en los diferentes tiempos de erosión. El eje-x contiene la energía del orbital y el eje-y la intensidad de la señal, cada pico representa un orbital diferente. Ya que el EPS contiene prácticamente solo carbono e hidrógeno, el mayor porcentaje lo tiene el orbital 1s del Carbono, pues la energía del orbital 1s del Hidrógeno está fuera de la cobertura de la espectroscopía XPS, así pues, se tiene que tomar en cuenta esta característica para interpretar los porcentajes de los análisis elementales, la cual se considera también en las Secciones 5.3.2.1 y 5.4.2.1. La gráfica contiene los porcentajes de C, O y en algunos casos Na como contaminación. La señal del orbital C1s se encuentra aproximadamente en 285 eV, la del oxígeno en 531 eV y la de sodio en 1072 eV. El carbono es propio del EPS, el oxígeno que se muestra en el espectro corresponde a oxidación atmosférica. El contenido de oxígeno en la muestra tiene tendencia a disminuir conforme el análisis se realiza hacia el interior del material, a mayor tiempo de erosión, debido a que a mayor profundidad en el material existe menor interacción con la atmósfera.

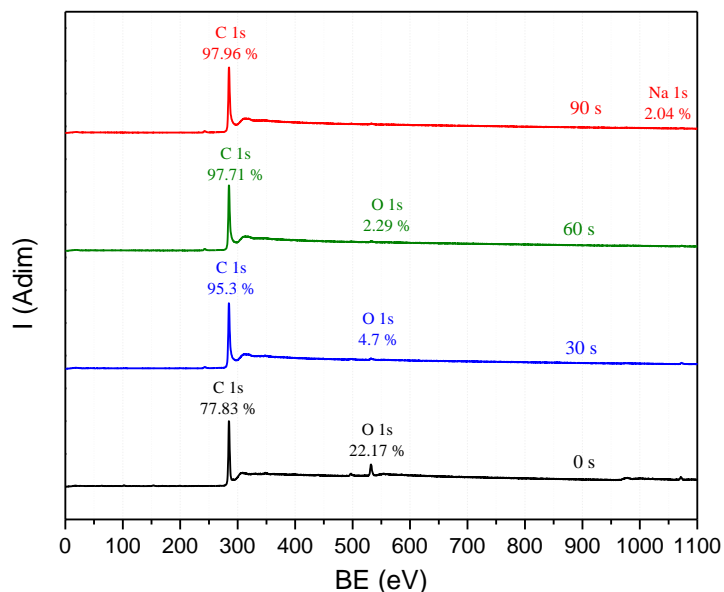


Figura 5-7. Espectro amplio por XPS a 0, 30, 60 y 90 s de erosión después de 1 h de tratamiento térmico.

La Figura 5-8 muestra que la cantidad de oxígeno de las muestras tiende a decrecer conforme el análisis se realiza en el interior del material a mayor tiempo de erosión, debido a que hay menor grado de interacción atmosférica con las capas internas, por esa razón el contenido de C es menor en las capas superficiales. En general, la primera capa es diferente de las otras, lo cual indica que los principales cambios químicos ocurren en la superficie hasta 30 nm.

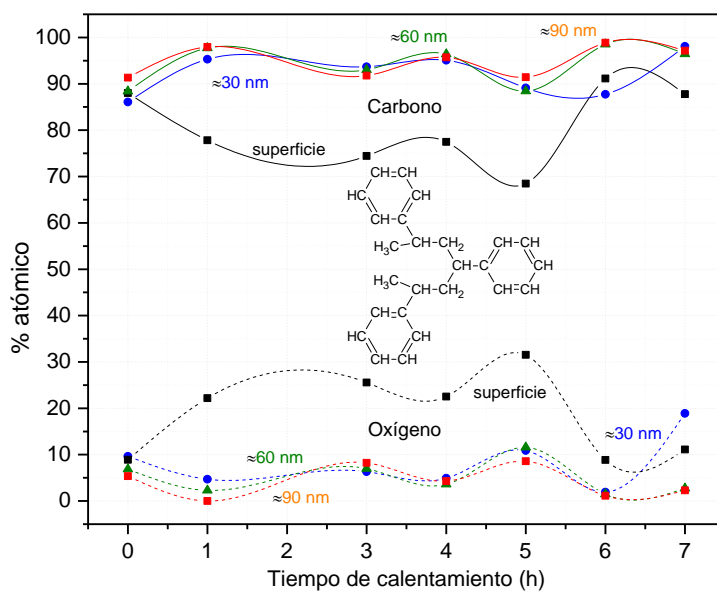


Figura 5-8. Porcentaje atómico del EPS a diferentes tiempos de calentamiento y erosión.

5.2.2.2 Estructura química superficial

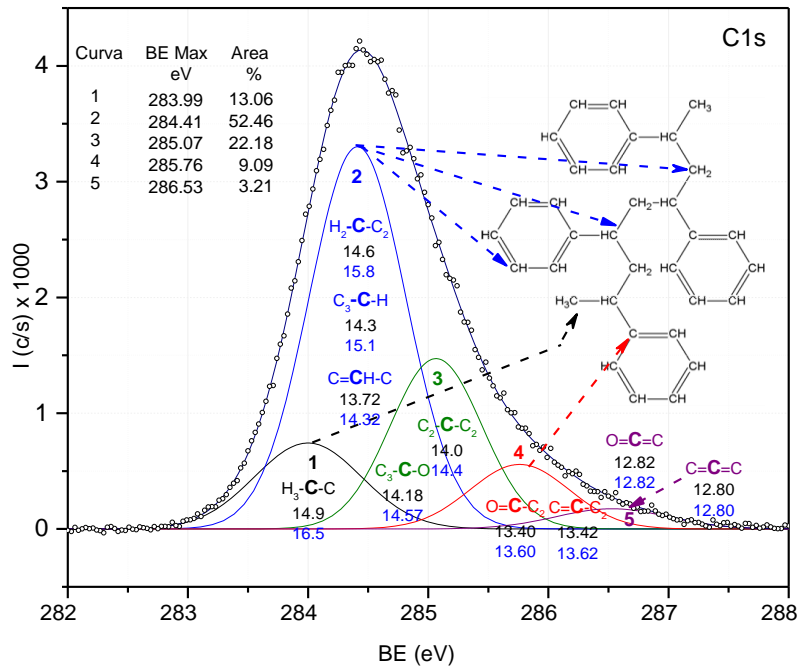
En la Figura 5-9a y b se presentan los posibles estados químicos de carbono para las muestras sometidas a 1 h y 5 h de calentamiento sin erosión, respectivamente. Se presentan en detalle solo los datos analizados a 1 h y 5 h de calentamiento, los resultados a diferente tiempo de tratamiento térmico y erosión fueron analizados de manera similar y contienen los mismos estados químicos con diferentes porcentajes de participación.

La asignación de estados químicos se hizo considerando todos los posibles enlaces del carbono (4) y su entorno químico. En los estados químicos que se presentan, el átomo sobre el cual se calculó la energía de formación del estado químico se encuentra marcado en negritas, lo que significa que todos los demás elementos del estado están enlazados a ese átomo. Las curvas se encuentran etiquetadas del 1 al 5 e identificadas con diferentes colores. En las Secciones 5.3.2.2 y 5.4.2.2 se aplican los mismos criterios.

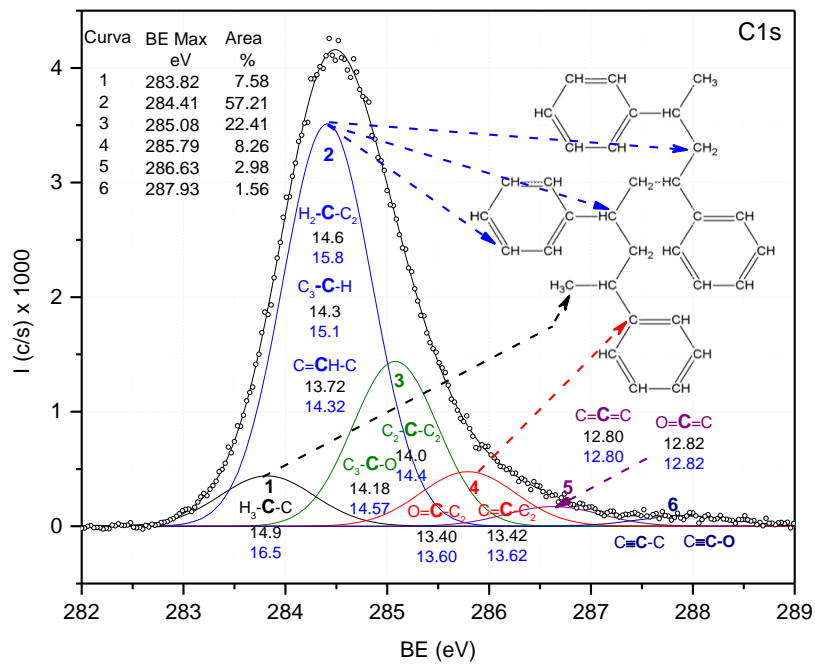
La primer curva deconvolucionada (negra), con el valor más bajo de BE, consta de un estado químico, H_3-C-C (con 14.9 eV de energía de formación²), y es parte de algunos segmentos de la estructura del EPS, ver la flecha correspondiente de la curva 1 en la Figura 5-9. La segunda curva (azul), tiene 3 posibles estados químicos: H_2-C-C_2 (14.6 eV), C_3-C-H (14.3 eV), $C=CH-C$ (14.32 eV), ver las flechas correspondientes en la estructura química del EPS. La tercer curva (verde), tiene dos posibles estados químicos: C_3-C-O (14.03 eV) y C_2-C-C_2 (14 eV), que no corresponden a la estructura original del EPS indicando oxidación y carbonización posiblemente debida al calentamiento y procesamiento del material para preparar los platos de donde se tomaron las muestras de este estudio. La cuarta curva (roja), tiene 3 estados químicos: $O=C-C_2$ (13.62 eV), $C=C-C_2$ (13.40 eV) y $C=COC$ (13.48 eV), de los cuales solo el segundo estado puede ser identificado en la estructura del EPS, los demás son oxidaciones. La quinta curva (morada), tiene 2 posibles estados químicos: $O=C=C$ (12.82 eV) y $C=C=C$ (12.80 eV). Este tipo de configuraciones atómicas han sido observados anteriormente en resonancias de fragmentos de anillos aromáticos[72, 73] y pueden indicar degradación de algunos anillos de benceno de la estructura del EPS. En los tratamientos de 4, 5 y 7 h de calentamiento, aparece una sexta curva constituida por dos estados con triples enlaces, $C\equiv C-C$ (11.92 eV) y $C\equiv C-O$ (11.98 eV), los cuales son otra indicación de la degradación de la estructura del EPS (Figura 5-9b). Los triples enlaces también se han observado en fragmentos moleculares de otros polímeros [72].

Los estados químicos de las curvas 5 y 6, analizados de manera separada en XPS, pueden ser asociados con la señal identificada como $=C=$ en los análisis IR, en donde fueron analizados de manera conjunta.

² La estructura de la molécula de EPS está constituida por una parte alifática y una de enlaces conjugados, por lo que tiene 2 valores de energía de formación, como se muestra en la Figura 5-9, que indican el intervalo de energía de formación para cada estado químico.



a) 1h, sin erosión



b) 5h, sin erosión

Figura 5-9. Distribución energética del orbital C1s del EPS ajustado a curvas internas.

La evolución de los estados químicos en función del tiempo de calentamiento para los diferentes tiempos de erosión (0 s, 30 s, 60 s y 90 s) se presenta en la Figura 5-10. La tendencia global muestra que el porcentaje de participación del estado 2 (en azul) no cambia en la superficie, sin embargo, disminuye en el interior del material conforme se incrementa el tiempo de calentamiento, debido a

que contiene H en su estructura, indica que la hidrogenación disminuye con el calentamiento en el interior de la estructura del EPS. El porcentaje de participación de los estados de la curva 3 (en verde) aumenta en todos los tiempos de erosión, los estados químicos tienen carbono en su estructura, lo cual da evidencia de carbonización del EPS. Los estados de la curva 4 (en rojo) conformado por dobles enlaces tiene una tendencia a incrementarse ligeramente con respecto al estado inicial en la superficie (0 s de erosión), lo cual indica oxidación y pérdida de átomos de hidrógeno en el material. El estado 5 (en morado) formado por dobles enlaces consecutivos oscila alrededor del estado inicial en la superficie e indica la formación de fragmentos del polímero. El mismo comportamiento puede ser asociado a los estados químicos con triples enlaces (en azul oscuro), los cuales pueden ser identificados solo en puntos específicos durante el calentamiento. El comportamiento discontinuo con gran variación de datos puede deberse a la estructura heterogénea del EPS, la cual se muestra en la Sección 5.2.2.

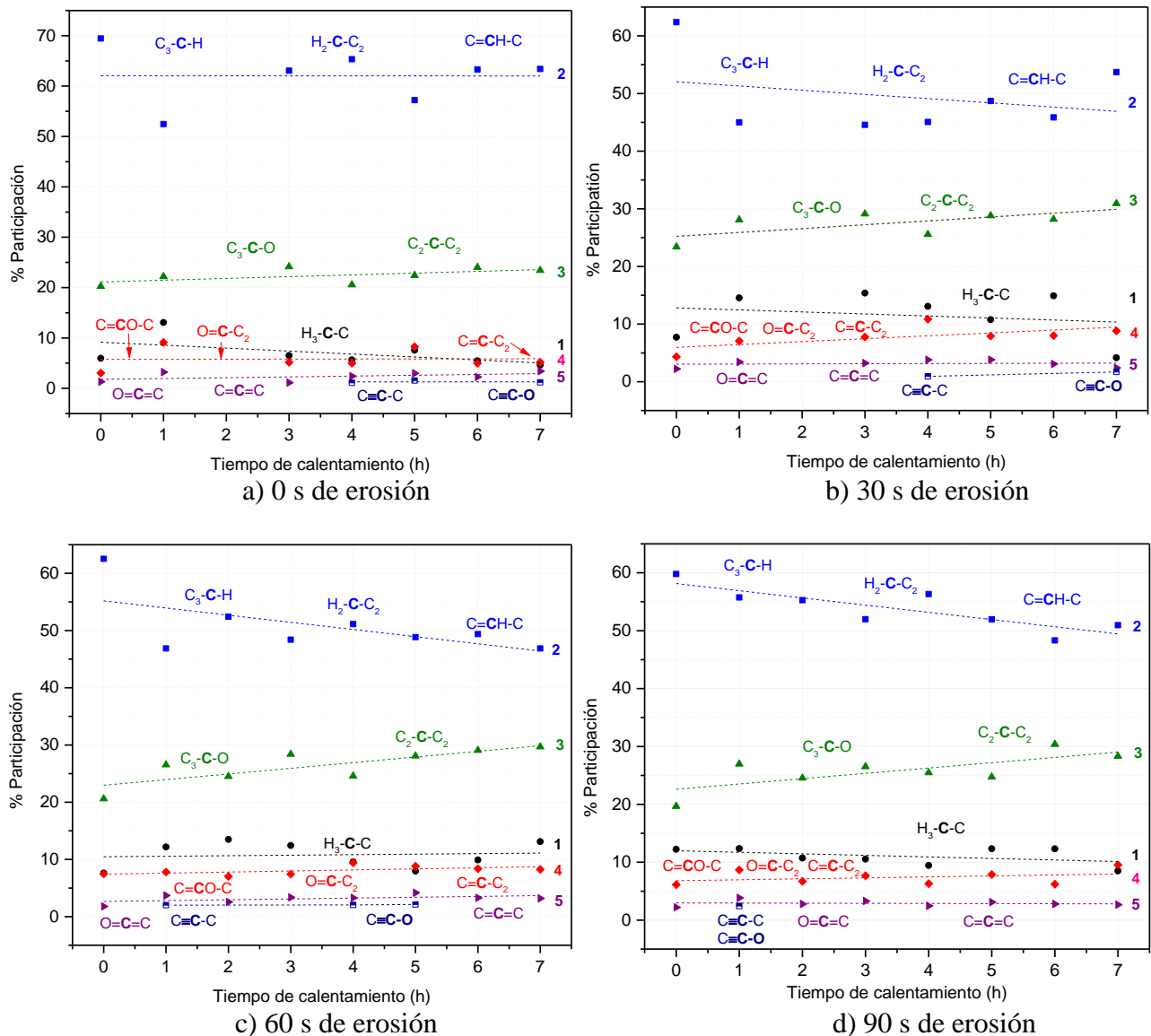


Figura 5-10. Evolución de los estados químicos del EPS en función del tiempo de calentamiento.

es un proceso reversible. El promedio de la carbonización en los diferentes tiempos de erosión es de 5.79 % y el de hidrogenación disminuyó en 4.34 %.

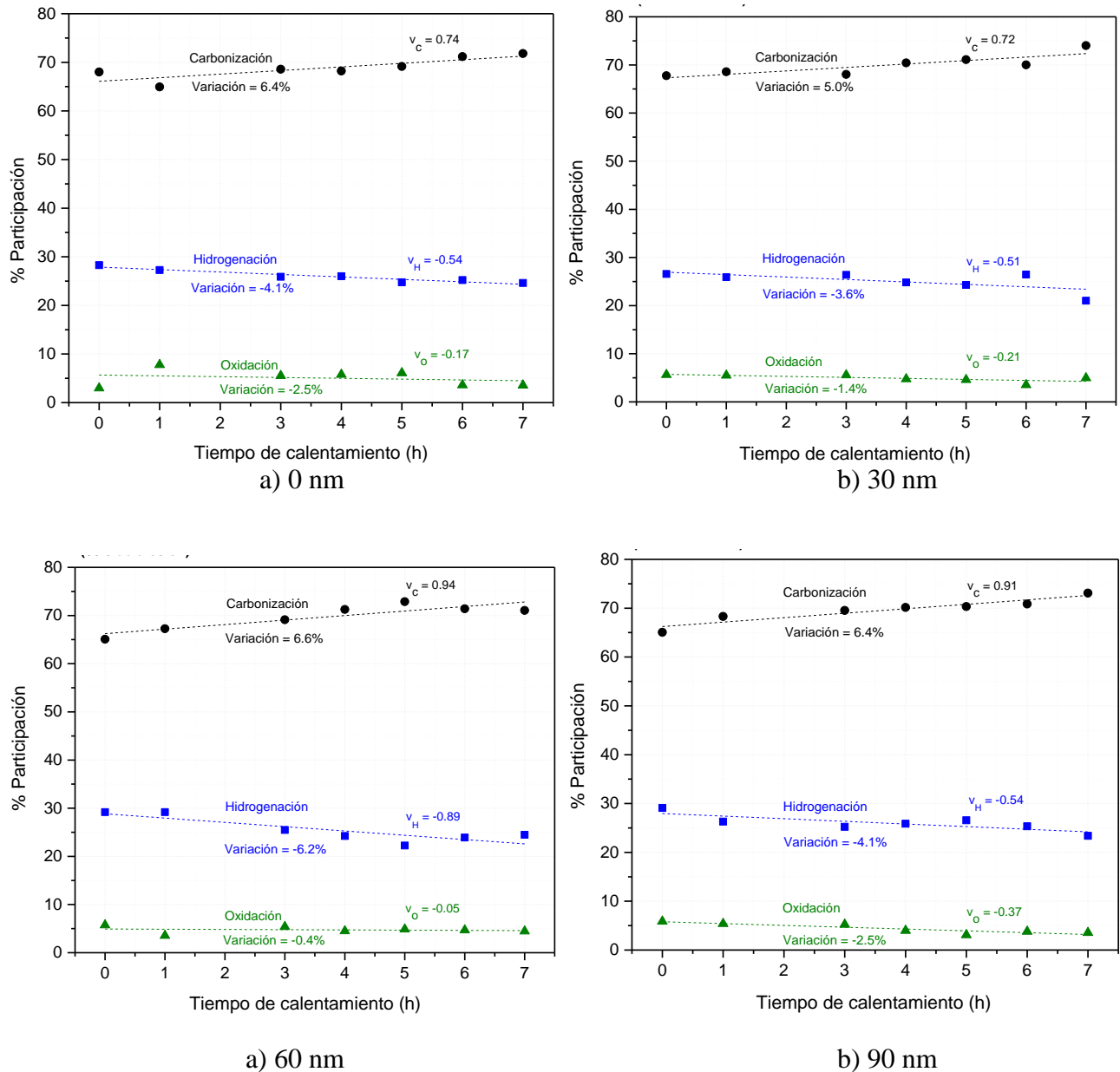


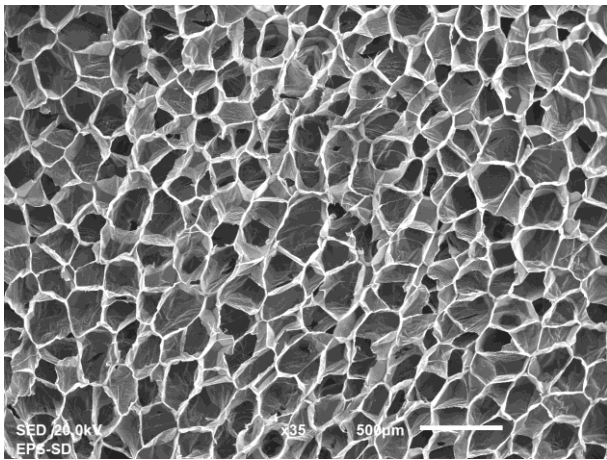
Figura 5-12 Porcentaje de Carbonización, Hidrogenación y Oxidación de EPS en función del tiempo de calentamiento.

La pendiente de las rectas es la razón de cambio del porcentaje de carbonización en función del tiempo de calentamiento, es decir, la velocidad de carbonización (v_c). v_c para los diferentes tiempos de erosión aumenta en 0.74, 0.72, 0.94 y 0.91, en tanto que v_H (relación de cambio para la hidrogenación en función del tiempo de calentamiento) disminuye en 0.50, 0.51, 0.89 y 0.94 para 0 s, 30 s, 60 s y 90 s de erosión, respectivamente. Se calculó el tiempo en donde la carbonización del material

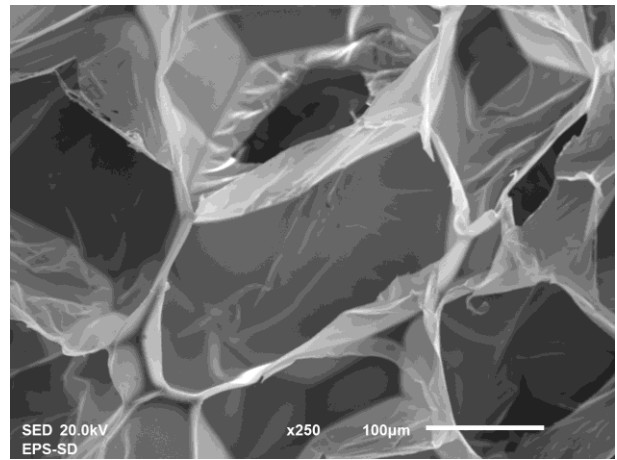
correspondería al 100% para los diferentes tiempos de erosión, dando como resultado 45.8 h, 45.4 h, 35.9 h y 37.1 h, con promedio de 41 h aproximadamente, si siguieran las mismas condiciones.

5.2.3 Análisis morfológico

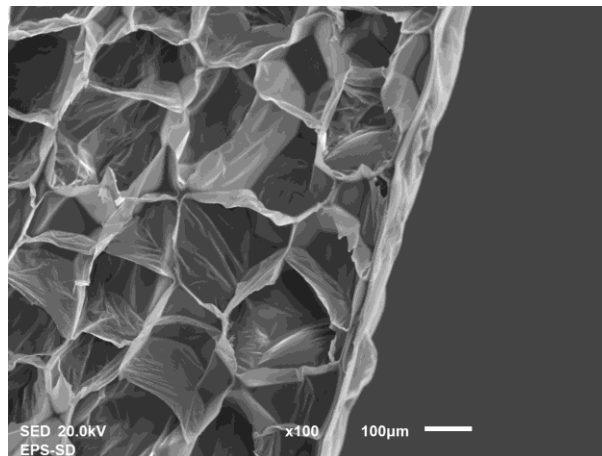
La Figura 5-13a-b muestra el interior del EPS el cual está constituido por burbujas separadas por membranas de PS. La Figura 5-13c presenta la vista lateral de la misma muestra, en donde se ve que la superficie es una membrana muy delgada de aproximadamente $20.9\ \mu\text{m}$ y que su interior está hecho por una red de burbujas separadas por membranas de diferente diámetro, lo cual indica que es heterogéneo. [74].



a) Interior del EPS 35X



b) Interior del EPS 100X



c) Vista lateral del EPS

Figura 5-13. Interior del EPS con burbujas micrométricas separadas por membranas.

La Figura 5-14 muestra la distribución del diámetro aparente de las burbujas del EPS, calculada mediante una distribución normal [75], la variación del diámetro es de 8 a 313 μm aproximadamente, con un promedio de 160 μm .

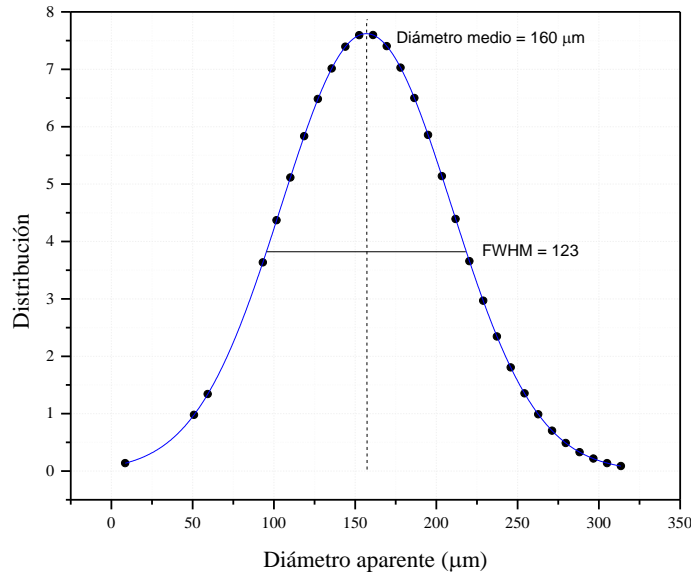
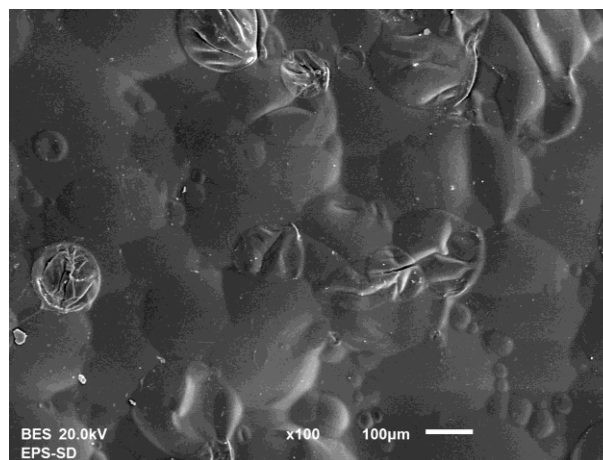
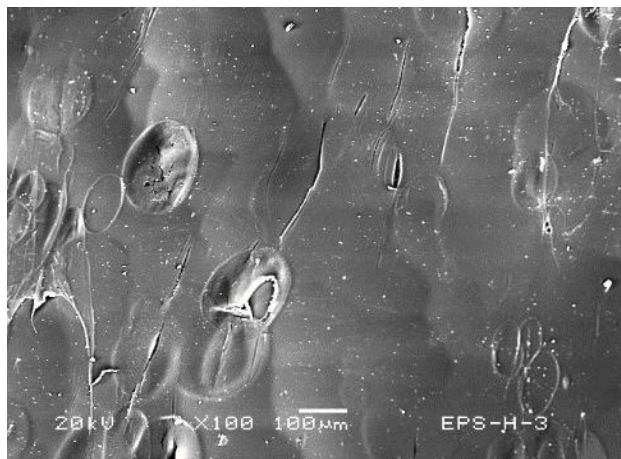


Figura 5-14. Función de distribución del diámetro aparente de burbujas de EPS.

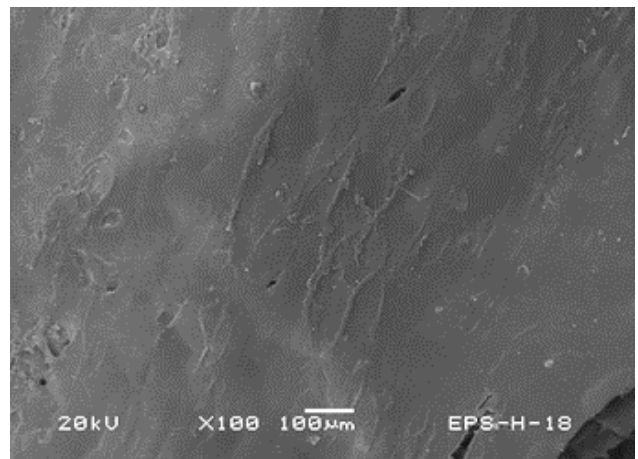
La Figura 5-15a muestra la superficie del EPS sin tratamiento térmico, en la cual se muestran los gránulos expandidos de PS. La Figura 7b-c muestra la superficie de las muestras expuestas a 3 y 6 h de tratamiento, a medida que el tiempo de exposición se incrementa, el tamaño de los gránulos disminuye, lo que indica compactación del material debido a que el EPS se ablanda alrededor de 120 $^{\circ}\text{C}$ perdiendo sus propiedades de expansión [54] y colapsa gradualmente las burbujas en las muestras, posiblemente rompiendo las membranas que separan las burbujas en el interior (Figura 5-13c).



a) 0 h



c) 3 h



d) 6 h

Figura 5-15. Morfología del EPS antes y después del tratamiento térmico.

En la Figura 5-16 se presenta la evolución de las muestras de EPS a través de las horas de calentamiento. Se observa reducción progresiva en su volumen mediante el tratamiento térmico. Lo que indica que el material se compacta significativamente en relación con la pérdida de masa que fue de 0.22% (ver Figura 5-17).

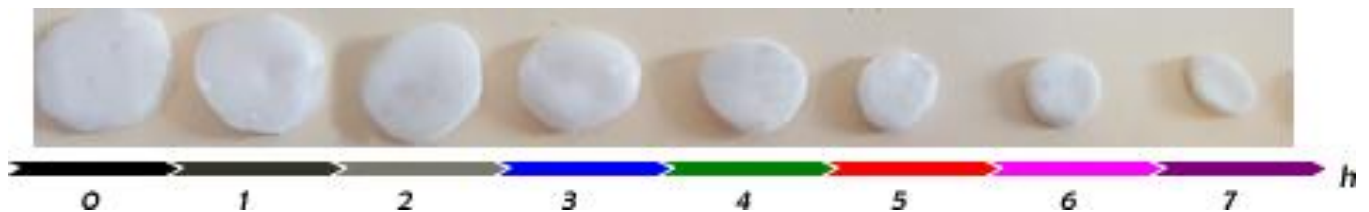


Figura 5-16. Evolución de las muestras de EPS sometidas a tratamiento térmico.

La Figura 5-17 presenta la pérdida de masa en función del tiempo de calentamiento, se puede ver que su valor es muy pequeño, 0.22% y ocurre durante las 2 primeras horas de calentamiento, después la masa se mantiene prácticamente constante, debido a esto el principal cambio en el EPS fue la reducción del volumen, en donde pierde sus condiciones iniciales de expansión.

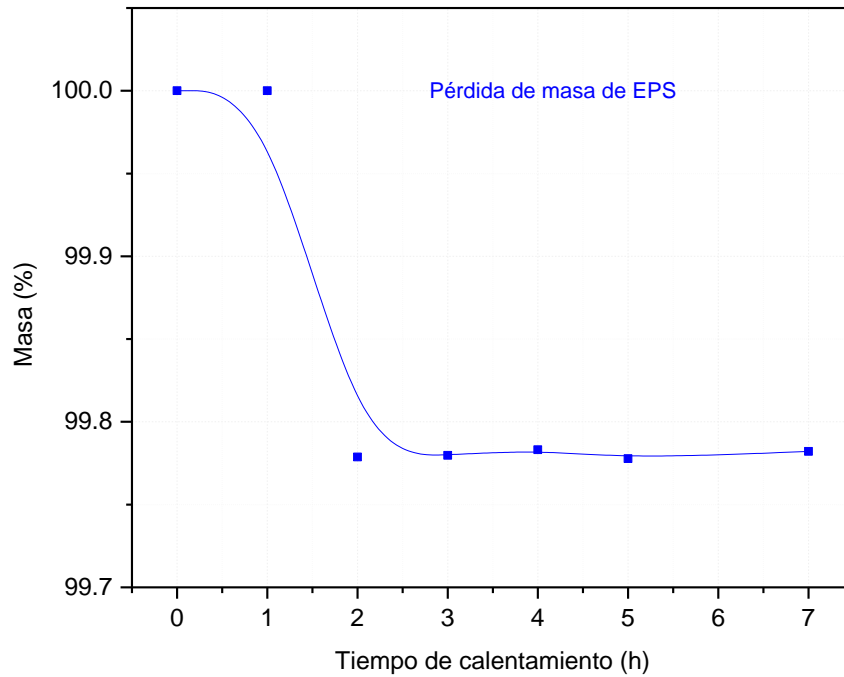


Figura 5-17. Pérdida de masa del EPS como función del tiempo de calentamiento.

5.3 Fotodegradación con tiempo de equivalencia en el CS de 3 semanas

La irradiación en las muestras sin comprimir de EPS en la cámara de intemperismo acelerado se realizó con tiempo equivalente al CS de 21 días para su degradación en tiempos similares en ambos sistemas y entender primero el efecto individual de la foto-degradación y posteriormente estudiar el efecto conjunto de la foto-termo degradación en el CS, el cual se explica en la sección 5.5.

El tiempo equivalente entre la cámara de intemperismo acelerado y el CS es de 58 h que corresponden a 3 semanas en el CS. La equivalencia se determinó con base en las condiciones de radiación solar y tiempo de exposición de las muestras de EPS en el CS, mediante el producto del promedio de la irradiancia medida en Toluca, México, de enero a agosto de 2015, 787.55 W/m^2 de 12:00 a 12:10, por la fracción de radiación UV-B y UV-A, 0.102, el tiempo en que la energía concentrada en el absorbedor inicia su recorrido en el CS, 0.05 h, los 21 días de exposición en el CS y el factor de concentración (Figura 5-3) dividido entre la irradiancia del ciclo F de la cámara de intemperismo, 1.55 W/m^2 .

5.3.1 Grupos funcionales

La Figura 5-18 muestra los espectros IR del EPS antes y después de la foto-irradiación. Los datos fueron normalizados de 0 a 100% como se explicó en la Sección 5.2.1. Los cambios principales en

los espectros se observaron entre 800 y 1840 cm^{-1} . La banda centrada en 1704 cm^{-1} se forma a partir de 174 h de irradiación, se incrementa hasta el final del tratamiento y se puede asociar a grupos carbonilo C=O [11] [63] [76] [77], los cuales se forman en el EPS debido a oxidación promovida durante la irradiación.

En 1215 cm^{-1} se encuentra otra señal formada durante el tratamiento de irradiación y corresponde a la combinación C=O y C-O-C, los cuales son otra expresión de la foto-oxidación del material. Se calculó el área bajo la curva alrededor de las bandas que se formaron en la región de 800 a 1840 cm^{-1} antes y después del tratamiento de irradiación, y se normalizó para conocer el porcentaje de participación de los grupos químicos formados, C=O y C-O-C. La Figura 5-19 muestra la evolución de esos grupos en función del tiempo de irradiación. Se realizó una regresión lineal para conocer la tendencia global, la pendiente de la recta indica la tasa de formación de los grupos en función del tiempo de irradiación.

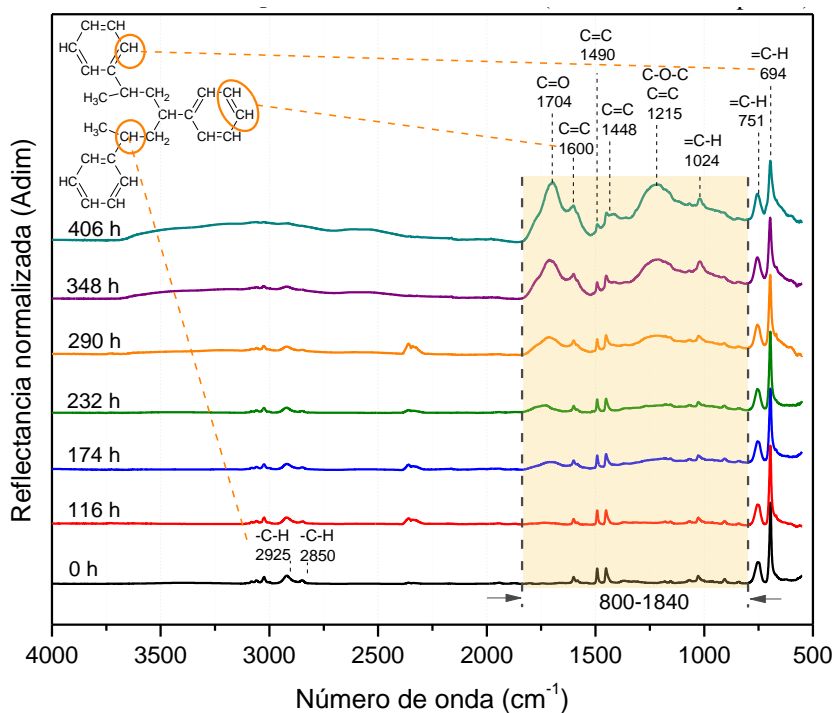


Figura 5-18. Evolución de los grupos funcionales del EPS sometido a fotodegradación con diferente tiempo de irradiación.

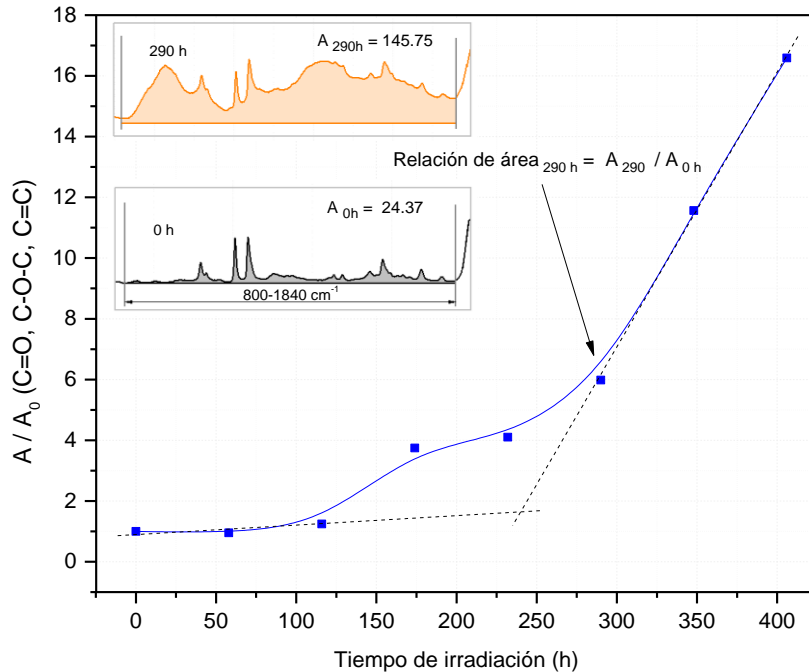


Figura 5-19. Relación de área bajo la curva en el intervalo de 800 a 1840 cm^{-1} de los grupos funcionales del EPS sometido a fotodegradación.

5.3.2 Estructura química

Se realizaron análisis XPS en la superficie del material y a diferentes profundidades, 30, 60 y 60 nm de la misma forma que en la Sección 5.2.2.

5.3.2.1 Contenido elemental

La Figura 5-20 muestra el espectro amplio del EPS sometido a irradiación en los diferentes tiempos de erosión. El contenido de oxígeno corresponde a oxidación inicial atmosférica además de la promovida por el tratamiento de irradiación.

En la Figura 5-21 se presenta el contenido elemental del EPS sometido a irradiación en los diferentes tiempos de erosión. El eje-x contiene el tiempo de irradiación y el eje-y el porcentaje atómico. Se observa de manera general que el contenido de C aumenta y el de O disminuye en las primeras horas 58 h de irradiación, posteriormente hay poco cambio, hasta 174 h donde la capa superficial evoluciona de manera diferente de las capas interiores, el contenido de C disminuye y el de O aumenta. Las capas interiores siguen el mismo comportamiento con menor magnitud que las interiores.

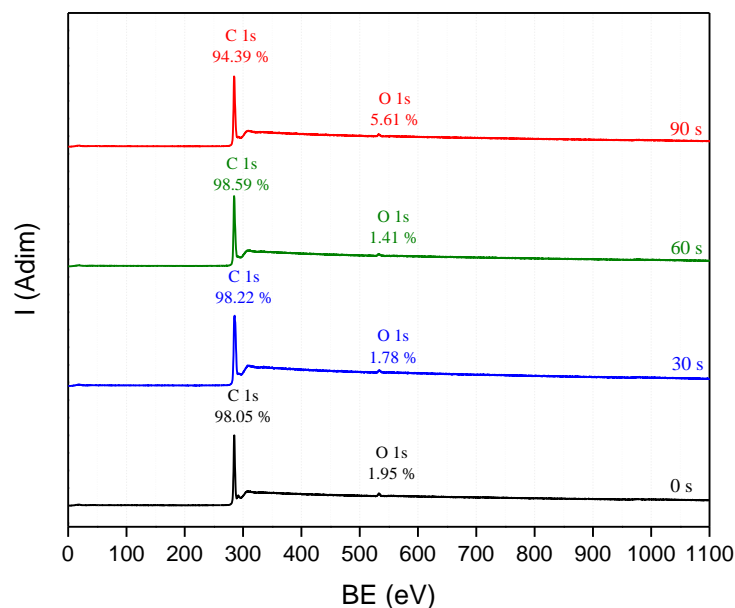


Figura 5-20. Espectro amplio por XPS a 0, 30, 60 y 90 s de erosión de EPS sometido a 232 h de irradiación.

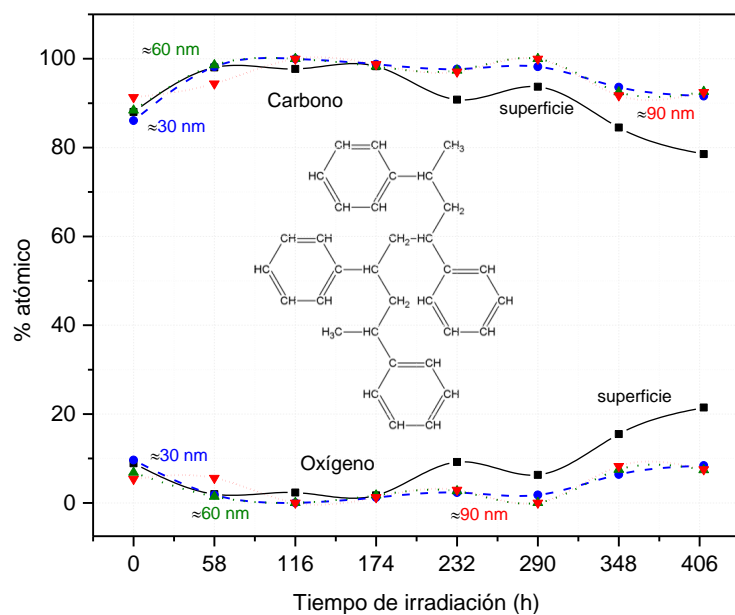


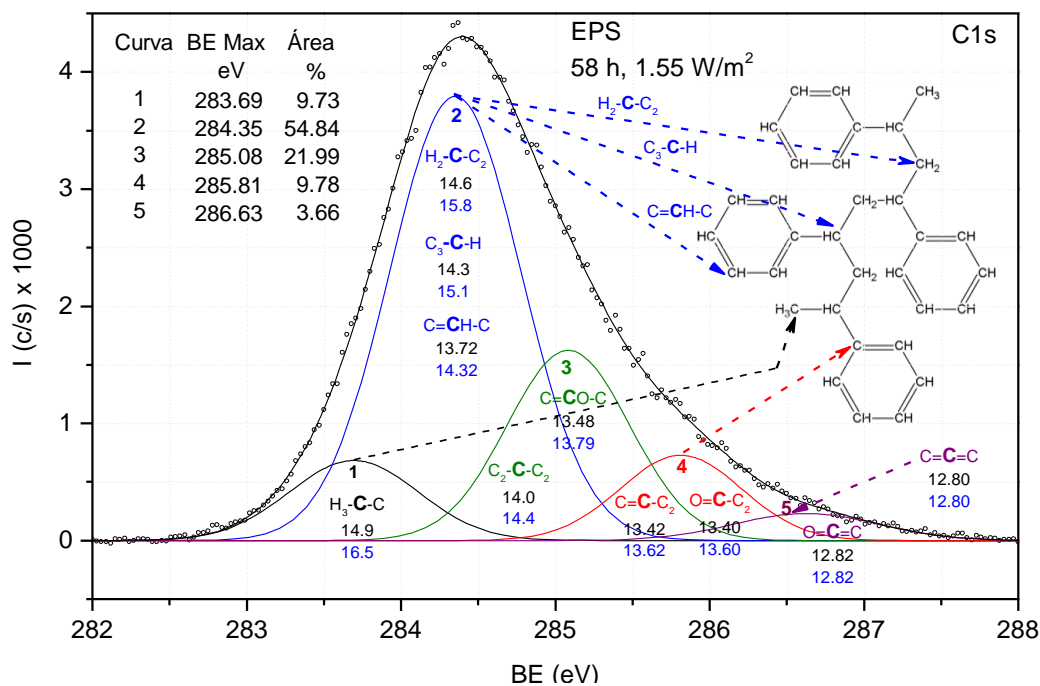
Figura 5-21. Porcentaje atómico de EPS sometido a fotodegradación a 1.55 W/m^2 con diferente tiempo de irradiación y erosión.

5.3.2.2 Estructura química superficial

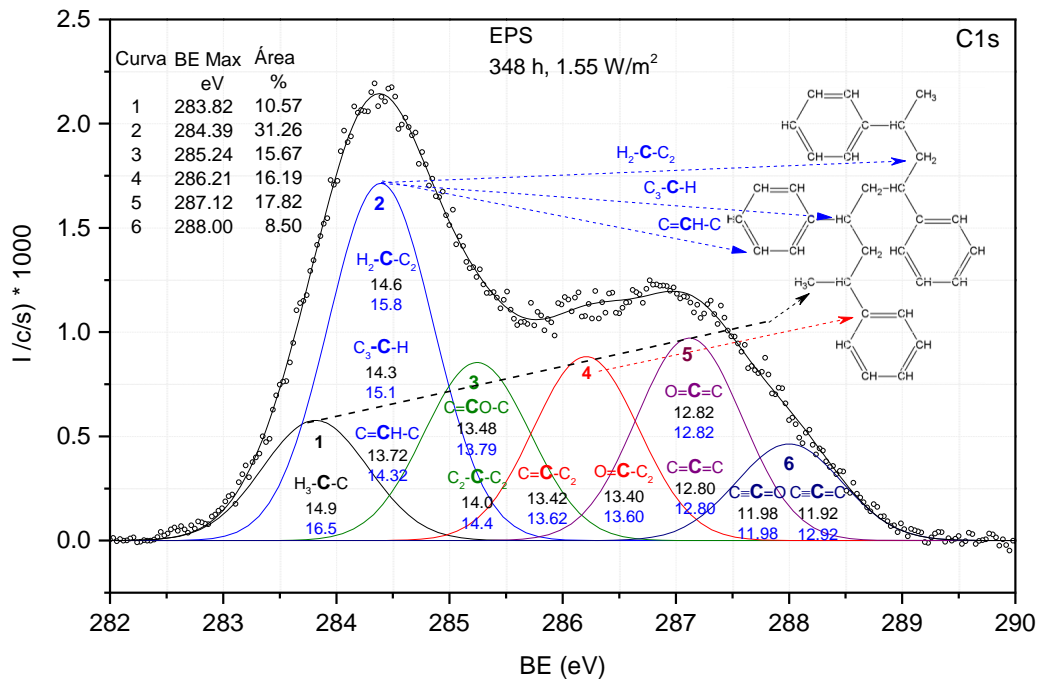
En la Figura 5-22a-b se presentan, como ejemplo, los posibles estados químicos de carbono para las muestras sometidas a 58 h y 348 h de irradiación sin erosión, en donde se observan 5 y 6 curvas,

respectivamente. Los resultados a diferente tiempo de irradiación y erosión fueron analizados de manera similar, y se presentan de manera condensada en la Figura 5-23.

La primer curva deconvolucionada, con el valor más bajo de BE, se puede asignar a la configuración H_3-C-C (con 14.9 eV de energía de formación), y es parte de algunos segmentos de la estructura del EPS, ver la flecha correspondiente de la curva 1 en la fórmula química del EPS insertada en la Figura 5-22. La segunda curva tiene 3 posibles estados químicos: H_2-C-C_2 (14.6 eV), C_3-C-H (14.3 eV), $C=CH-C$ (14.32 eV), a las que se les considera igual probabilidad de participación, y son parte de la estructura original del EPS, ver las flechas correspondientes en la estructura química del EPS. La tercer curva tiene dos posibles estados químicos, C_2-C-C_2 (14 eV) y $C=CO-C$ (13.48 eV), que no se pueden identificar en la estructura del EPS, lo cual indica carbonización y/o oxidación debida a la foto-irradiación del material. La cuarta curva, tiene 2 estados químicos, $C=C-C_2$ (13.62 eV) y $O=C-C_2$ (13.60 eV), en donde solo el primer estado puede ser identificado en la estructura del EPS, el otro puede ser oxidación del material. La quinta curva tiene 2 posibles estados químicos: $C=C=C$ (12.80 eV) y $O=C=C$ (12.82 eV). Este tipo de configuraciones atómicas han sido observados anteriormente en resonancias de fragmentos de anillos aromáticos [72, 73] y pueden indicar la degradación de algunos anillos de benceno de la estructura del EPS. En el tratamiento de irradiación a 348 h sin erosión y el de 58 h a 30 s, aparece una sexta curva, constituida por un estado con triples enlaces, $C\equiv C-C$ (11.92 eV) y $C\equiv C-O$ (11.98 eV), los cuales indican degradación con carbonización y oxidación de la estructura del EPS (Figura 5-22b). Los triples enlaces también se han observado en fragmentos moleculares de otros polímeros [72].



a) 58 h, sin erosión



b) 348 h, 30 s de erosión

Figura 5-22. Distribución energética del orbital C1s del EPS ajustado con curvas internas Gaussianas.

La evolución de los estados químicos en función del tiempo de irradiación para los diferentes tiempos de erosión (0 s, 30 s, 60 s y 90 s) se presenta en la Figura 5-23.

El porcentaje de participación de los estados químicos de la curva 2 disminuye en la superficie del material en función del tiempo de irradiación, lo cual sugiere que parte del polímero se deshidrogena. Esos mismos estados químicos aumentan en el interior del material, a 30 s de erosión, para después mantenerse prácticamente constantes en aproximadamente 57% a 60 s y 90 s.

El porcentaje de participación de los estados químicos de la curva 3, que tienen un alto porcentaje de carbono y que se forman promovidos por la irradiación del material, se mantiene casi constante en la superficie del material y aumenta en el interior hasta 60 nm, para estabilizarse a 90 nm. Estos estados sugieren carbonización y oxidación del EPS en el interior del material ya que inicialmente tienen 8% y 18% de participación, se incrementan a 27% y 25% a 30 y 60 s, respectivamente y se estabilizan a 90 nm en aproximadamente 20%.

El estado 4, formado por dobles enlaces disminuye hasta 30 nm, aumenta en 60 nm y se estabiliza en 90 s de erosión del material en aproximadamente 8%.

El estado 5 conformado por dobles enlaces consecutivos aumenta en la superficie del material, después disminuye hasta 60 nm y se estabiliza en 90 nm.

Se formaron también otros estados químicos, dos de ellos con dobles enlaces, C_3-C-O , $O=C-O_2$ y $O=CO-C$, en todos los tiempos de erosión en diferentes tiempos de irradiación, que indican fragmentación, oxidación y/o carbonización de EPS.

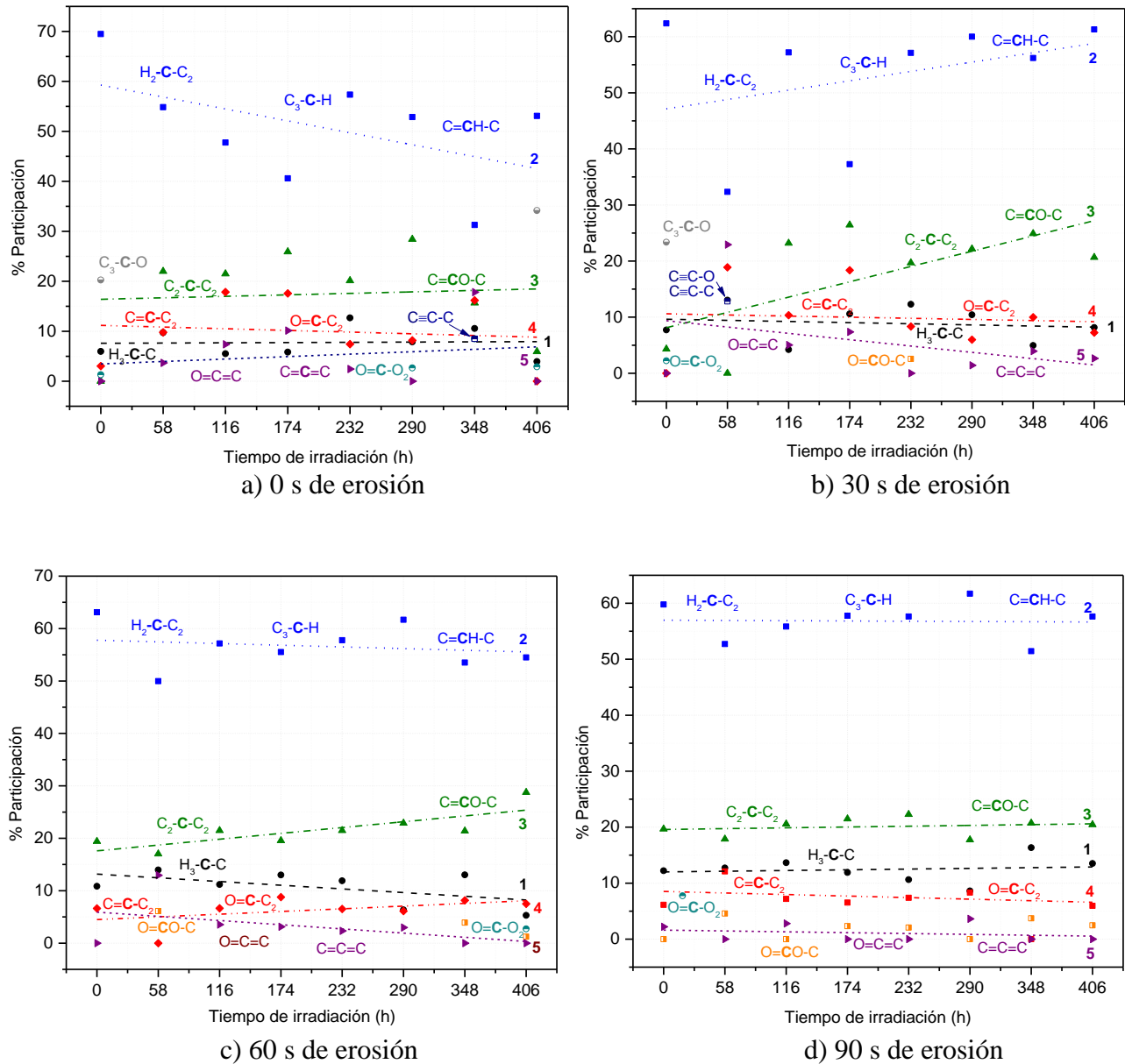


Figura 5-23. Evolución de los estados químicos del EPS en función del tiempo de irradiación.

La Figura 5-24 muestra los datos condensados del EPS con los que se analizó la evolución de los estados químicos antes y después del tratamiento irradiación a 0 nm, Los puntos dentro del mismo cuadro indican que pertenecen al mismo estado químico y las diferencias en la BE de los estados químicos en el mismo cuadro indican que tienen diferentes porcentajes de participación.

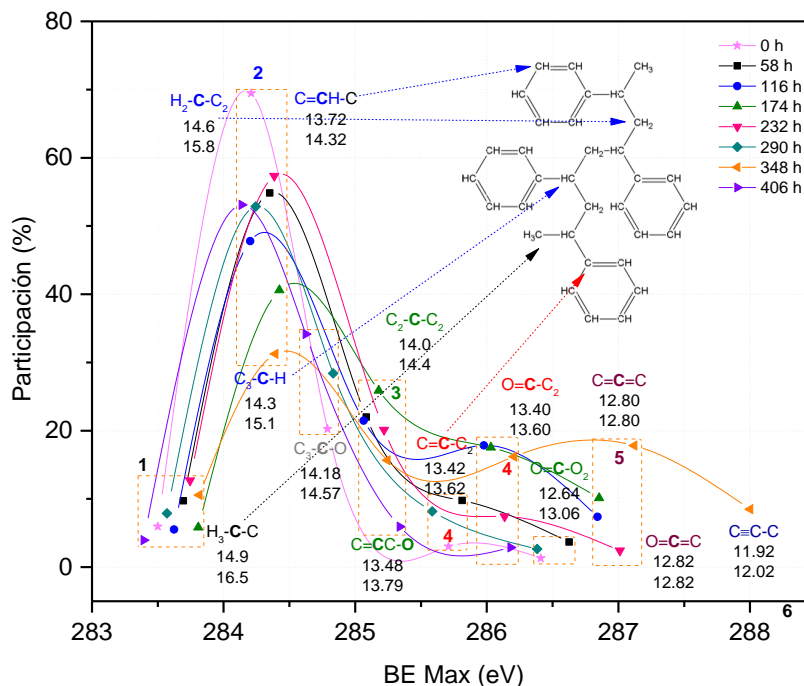


Figura 5-24. Comparación de la distribución energética del orbital C1s del EPS expuesto a diferentes tiempos de irradiación.

5.3.2.3 Carbonización, Hidrogenación y Oxidación

Con el porcentaje de estados químicos obtenidos de las curvas deconvolucionadas se calcularon los porcentajes de carbonización, hidrogenación y oxidación en función del tiempo de irradiación y de erosión. Se realizaron regresiones lineales de esos datos y se obtuvo la pendiente de las rectas.

El porcentaje total de carbonización, hidrogenación y oxidación durante 406 h de irradiación del EPS se calculó mediante la diferencia del punto final y punto inicial de la pendiente del porcentaje de carbonización, hidrogenación y oxidación para cada tiempo de erosión.

En la superficie del material, el efecto más grande lo tiene la oxidación con 9.69%, la carbonización y la hidrogenación disminuyen en 2.81% y 6.38%, respectivamente (Figura 5-25a). La carbonización se incrementa a 1.54% y 5.10% en 30 y 60 nm, respectivamente, para después estabilizarse en 90 nm.

La hidrogenación disminuye en 2.51% y 6.09% en 30 y 60 nm, respectivamente, y se estabiliza en 90 nm (Figura 5-25b-c), lo cual indica degradación en el interior del material, hasta 60 nm, con un efecto combinado de carbonización y deshidrogenación.

El porcentaje de cambio de la oxidación es mayor en la superficie del polímero y conforme se avanza hacia el interior del material, su variación disminuye hasta que prácticamente no cambia en 90 nm, lo cual puede deberse a que la difusión del oxígeno al interior del material no llegue hasta 90 nm, y/o a

que las especies degradadas en el material absorben mayor radiación UV, lo cual perturba la penetración de la radiación UV hacia la parte interna del polímero [9].

Se consideró que el porcentaje de oxidación puede ser una representación de la degradación del EPS ya que tiene el efecto principal en la modificación de su estructura, su valor inicia en aproximadamente 1% y termina en 9% (Figura 5-25a), en el interior del material varía muy poco (Figura 5-25b-c). El promedio de oxidación de 0 a 60 nm es de 4.36%.

La pendiente de las rectas es la razón de cambio del porcentaje de oxidación en función del tiempo de irradiación. La velocidad de oxidación (v_o) en la superficie del material es 0.023. Se calculó el tiempo en donde la oxidación del material correspondería al 100% en la superficie del EPS, dando como resultado 4330.44 h en las condiciones de irradiación aplicadas.

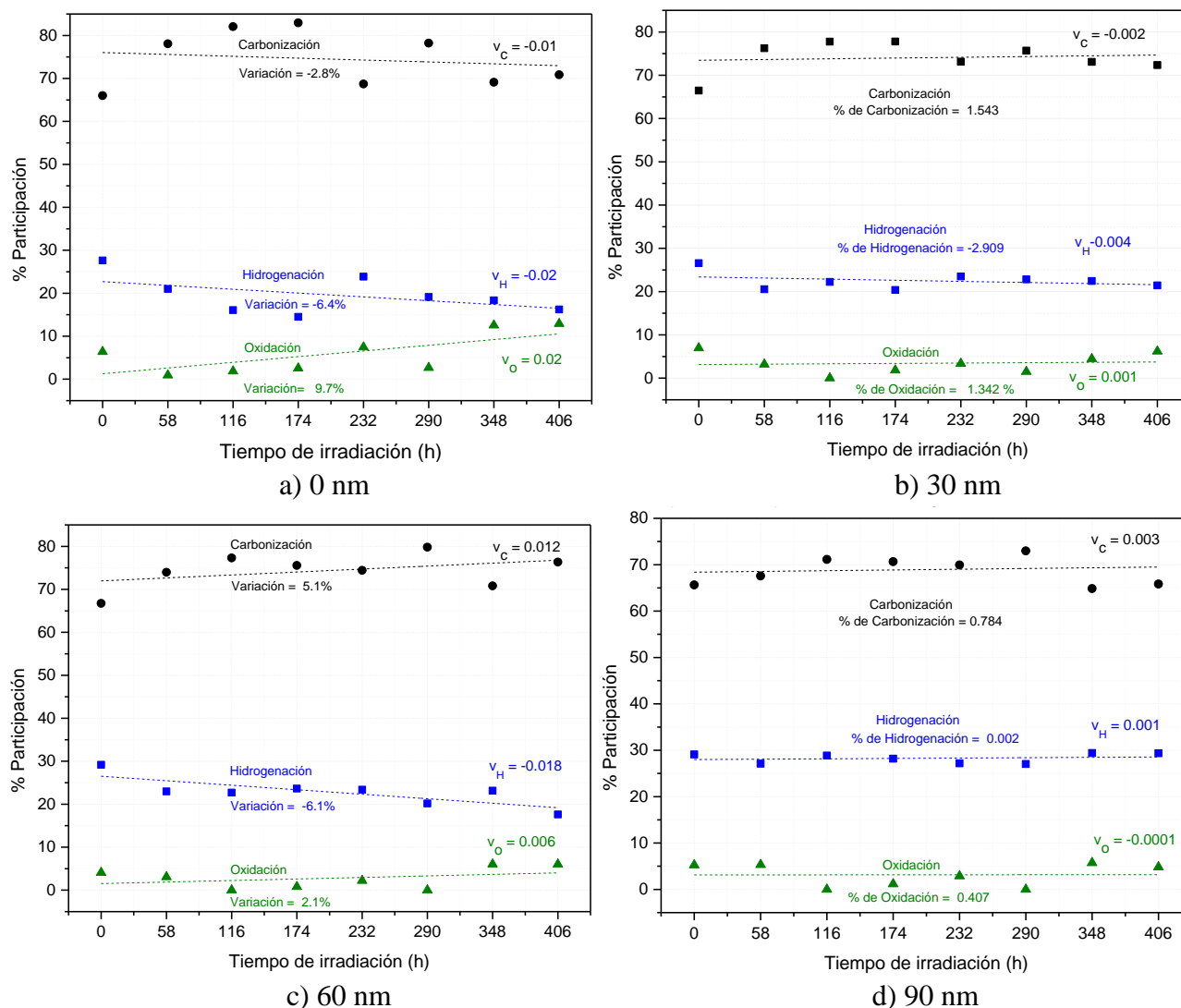
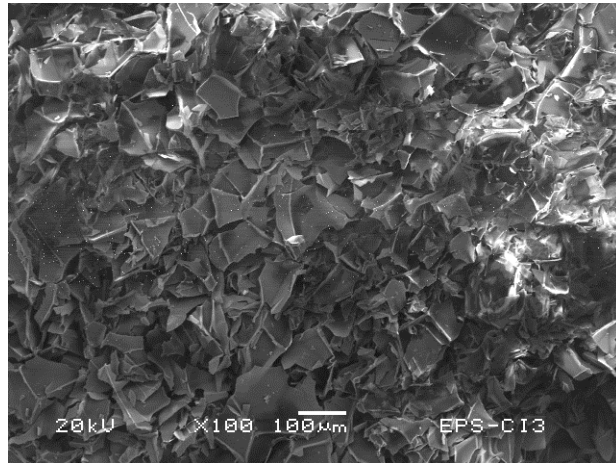


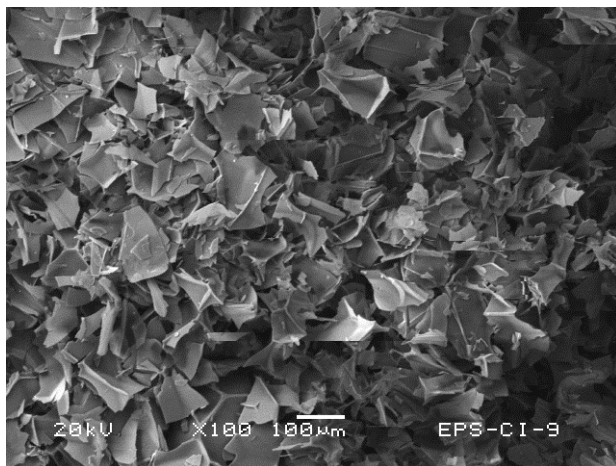
Figura 5-25. Porcentaje de Carbonización, Hidrogenación y Oxidación en función del tiempo de irradiación.

5.3.3 Análisis morfológico

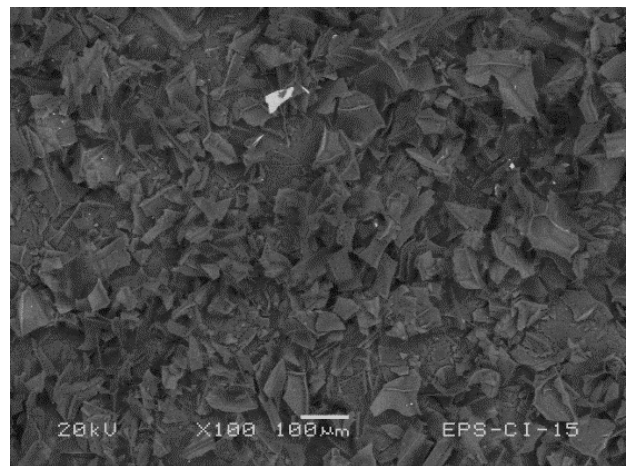
En la Sección 5.2.3, se presentó la morfología de la superficie del EPS sin tratamiento, en donde se ven algunos gránulos expandidos de PS (Figura 5-15), con el tratamiento de irradiación los gránulos desaparecen después de 58 h y además, existe ruptura de membranas, la cual se mantiene aparentemente similar conforme se incrementa el tiempo de irradiación (Figura 5-26a-e).



a) 0 h



b) 174 h



c) 290 h

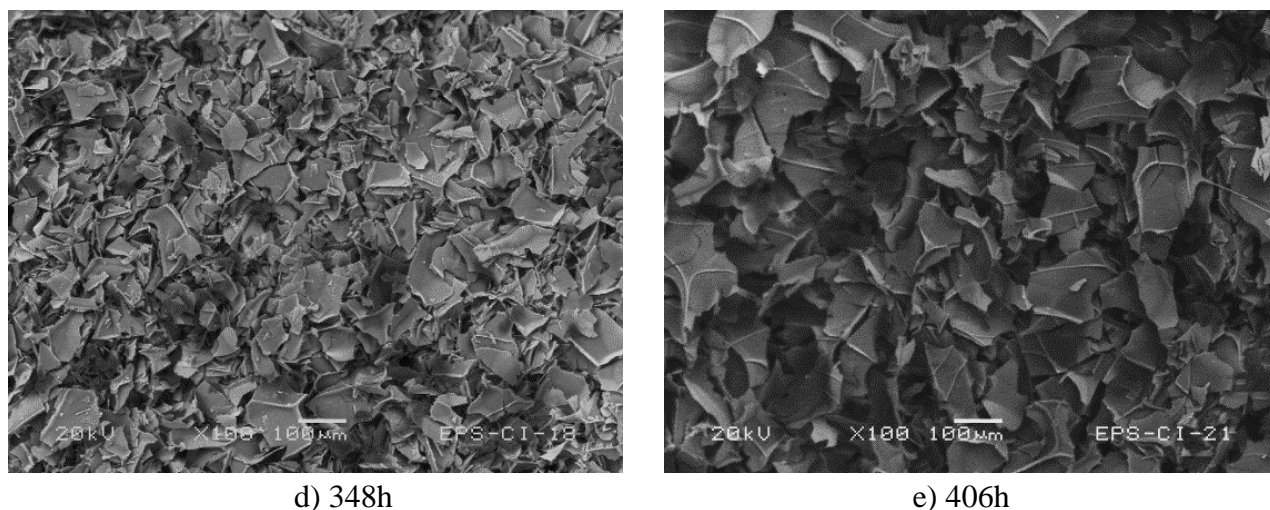


Figura 5-26. Morfología del EPS después del proceso de irradiación: a) 58 h, b) 174 h, c) 290 h, d) 348 h y e) 406 h.

La Figura 5-27 se presenta la evolución de las muestras de EPS a través del tiempo de irradiación. Se observa la aparición de color amarillo y reducción progresiva en su volumen, lo cual indica degradación del material.

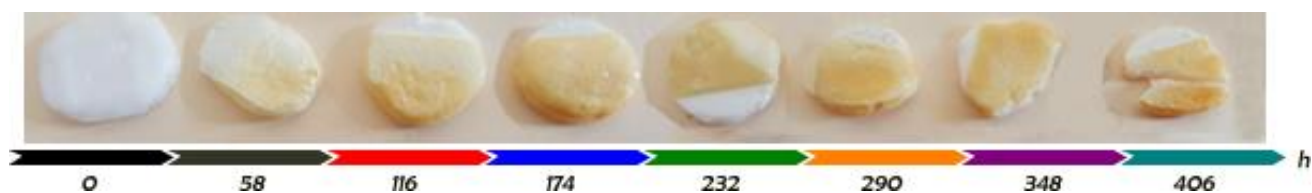


Figura 5-27. Evolución de las muestras de EPS durante el proceso de irradiación.

5.4 Termo-fotodegradación en el CS

Se estudió el efecto combinado de la termo-foto degradación del EPS en el CS en 7 periodos de 3 semanas para determinar cuantitativamente cambios en su estructura y determinar su porcentaje de degradación.

5.4.1 Grupos funcionales

La Figura 5-28 muestra los espectros IR-ATR de EPS antes y después de ser expuesto a radiación solar concentrada en periodos de 3 semanas. Los espectros fueron normalizados de 0 a 100% como en la Sección 5.2.1. Los cambios principales en los espectros ocurren a partir de 9 semanas de exposición solar. Se formó una banda centrada en 2360 cm^{-1} , crece hasta 12 semanas y disminuye ligeramente hasta la semana 15, después se mantiene aproximadamente constante hasta el final del

tratamiento. Esta señal corresponde a configuraciones de dobles enlaces consecutivos =C= que pueden ser combinaciones con Carbono, Oxígeno y/o enlaces triples y es posible que sean resultado de la deshidrogenación y/o ruptura de las cadenas del EPS, causados por la parte térmica del tratamiento. Se observan también cambios en la región entre 1840 y 800 cm^{-1} . En esta región, se forma una banda centrada en 1725 cm^{-1} , la cual puede ser asociada a grupos carbonilo C=O [11] [10] [61] debido a la foto-oxidación del EPS. Esta banda crece de la semana 9 a la 12 y después decrece, probablemente a causa de la lluvia a partir de la semana 13, en donde su efecto pudo haber quitado algunas capas superficiales degradadas del EPS. Se incrementó la banda centrada en 1024 cm^{-1} de la semana 9 a la 12, después disminuyó y aumentó, sucesivamente cada 3 semanas, lo que puede ser resultado del efecto de la lluvia, esta banda es asignada a la vibración de enlaces C-O-C [11], la cual es otra expresión de la foto-oxidación del polímero.

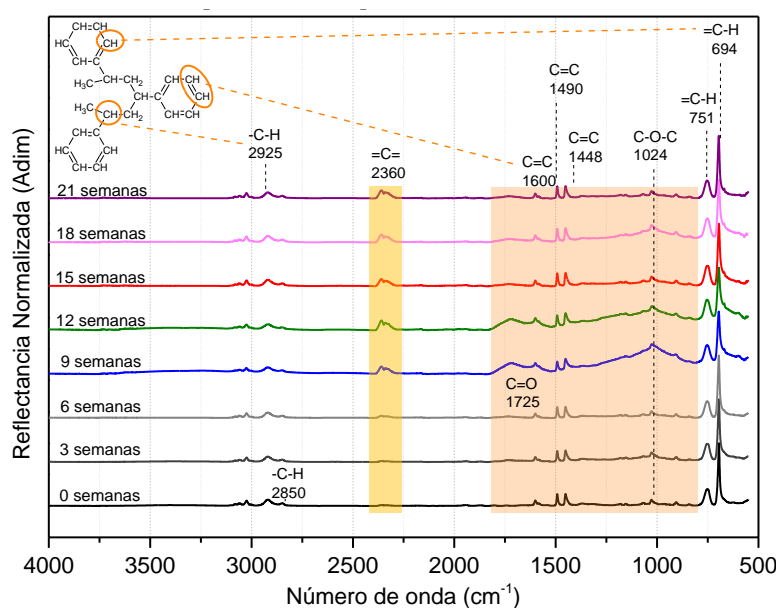


Figura 5-28. Evolución de los grupos funcionales del EPS expuesto a concentración solar con un promedio de radiación global³ de 1459.14 W/m^2 y 123 $^{\circ}\text{C}$.

Se calcularon las áreas bajo la curva en la región de 800 a 1840 cm^{-1} , en el pico centrado en 2360 cm^{-1} limitado por la región de 2376 a 2277 cm^{-1} y en el conjunto de ambas regiones antes y después del tratamiento de foto-termo degradación para conocer la razón de cambio de los grupos formados debido a los efectos foto-térmico individuales y a su conjunto. La Figura 5-29 muestra la evolución de esos grupos en función del tiempo de radiación solar concentrada. En la región de 2376 a 2277 cm^{-1} (curva verde) se pueden ver cambios lentos en las primeras 6 semanas y después se aceleran hasta 12 semanas, posteriormente disminuyen un poco y se mantienen casi constantes, lo que significa que el efecto de la lluvia no quita todo el material degradado por efecto de la termodegradación. El porcentaje de participación de los grupos formados en la región de 800 a 1840 cm^{-1} (curva negra),

³ Ver Sección 5.1.2

tiene poca variación en las primeras 6 semanas, aumenta a 9 semanas, después disminuye ligeramente en la semana 12 y posteriormente decrece hasta casi 0%, lo cual indica que la lluvia quita la mayor parte del material degradado por efecto de la foto-irradiación de la radiación solar concentrada, debido a que es una degradación superficial. La curva azul muestra el porcentaje de área de la combinación de la termo y foto degradación que tiene cambios lentos en las primeras 6 semanas, después se acelera hasta la semana 12 y posteriormente disminuye.

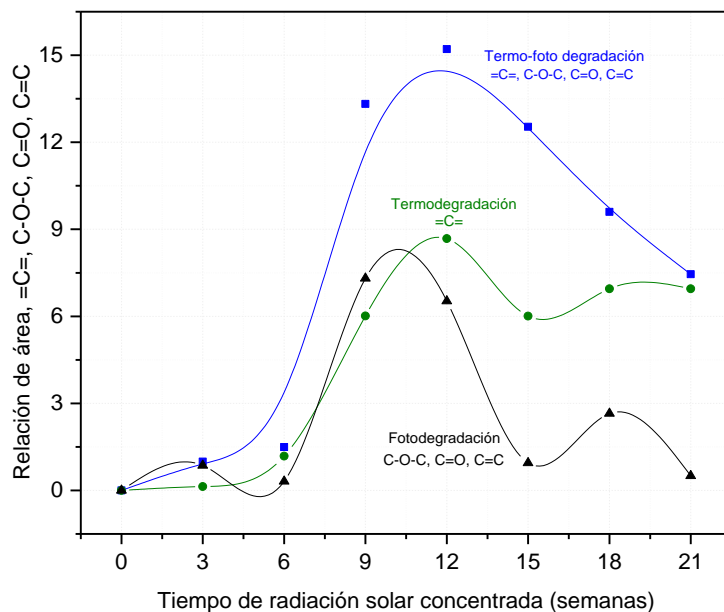


Figura 5-29. Relación de área bajo la curva de la banda centrada en 2360 cm^{-1} (termodegradación), de las bandas de $800\text{ a }1840\text{ cm}^{-1}$ (fotodegradación) y de su combinación.

5.4.2 Estructura química superficial

Se realizaron análisis XPS en la superficie del material y a diferentes profundidades 0, 30, 60 y 90 nm, tal como en las Secciones 5.2.2 y 5.3.2.

5.4.2.1 Contenido elemental

La Figura 5-30 muestra el espectro amplio del EPS expuesto a radiación solar concentrada después de 3 semanas en los diferentes tiempos de erosión. El carbono es parte de la estructura original del EPS, el oxígeno corresponde a oxidación atmosférica sobre la superficie del material y también se origina debido a la oxidación resultado del tratamiento de radiación solar concentrada. El contenido de oxígeno tiende a aumentar hacia el interior del material, lo que indica que el tratamiento promueve la oxidación hacia el interior.

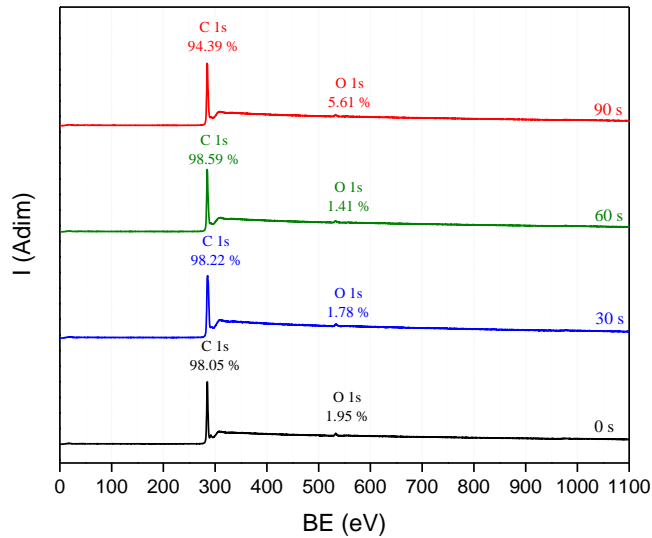


Figura 5-30. Espectro amplio por XPS a 0, 30, 60, 90 s de erosión de EPS expuesto a 232 h de tratamiento foto-térmico.

La Figura 5-31 muestra el contenido elemental del EPS sometido a radiación solar concentrada en los diferentes tiempos de erosión. El eje-x contiene el tiempo de radiación solar concentrada y el eje-y el porcentaje atómico. Se observa de manera general que el contenido de C disminuye y el de O aumenta en las primeras 3 semanas de tratamiento, en donde la superficie tiene el mayor cambio, después la tendencia se invierte hasta 9 semanas, posteriormente vuelve a decrecer el contenido de C y a aumentar el de O hasta 12 semanas, después se vuelve a invertir la tendencia desde la semana 12 hasta la semana 18 y finalmente se mantiene aproximadamente constante a la semana 21. Las capas interiores tienen casi el mismo cambio que la superficie del EPS a partir de la semana 15 y hasta el final del tratamiento.

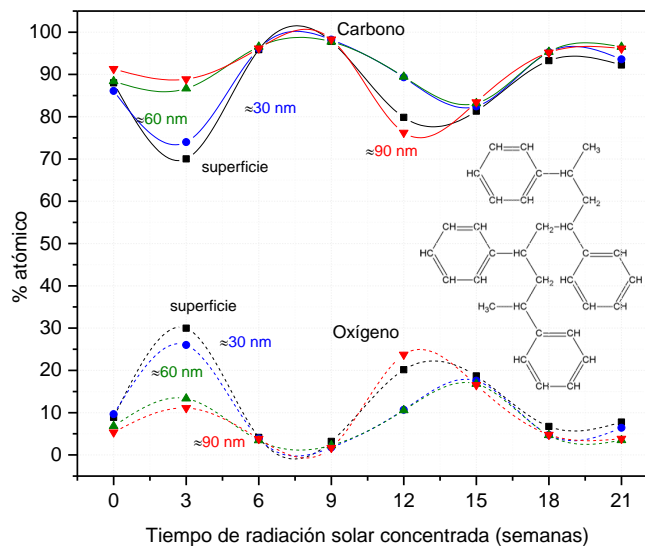
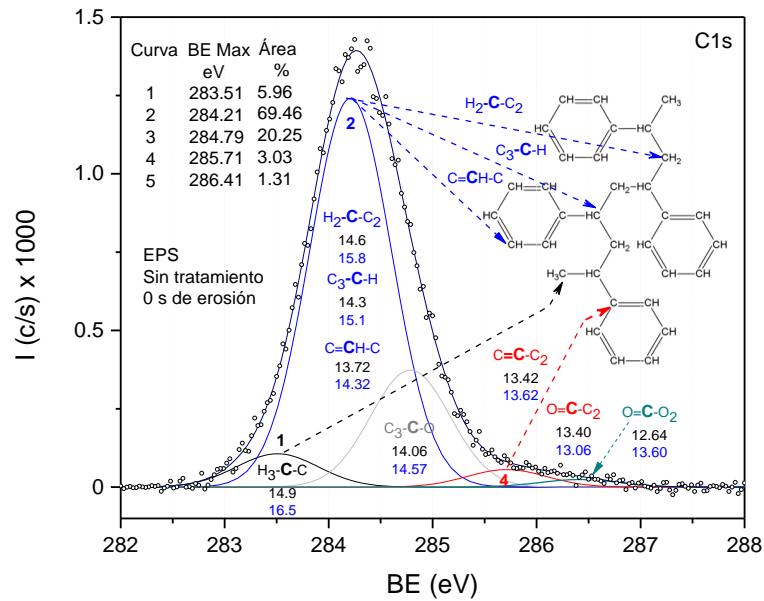


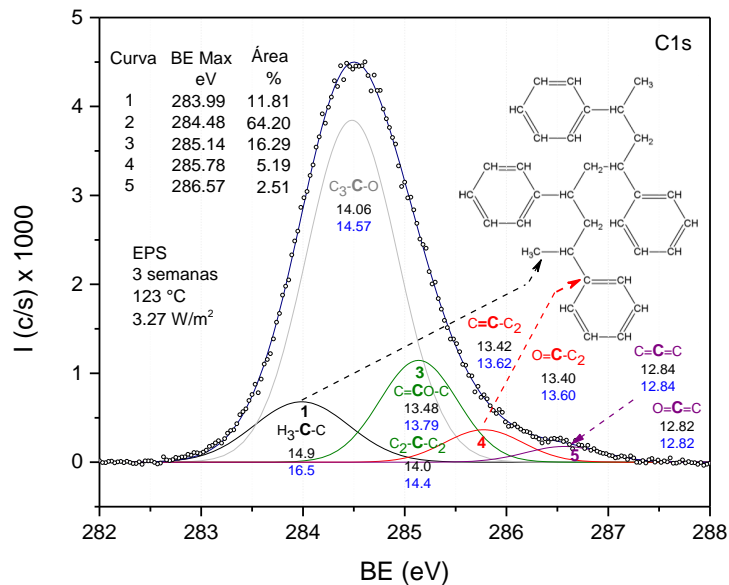
Figura 5-31. Porcentaje atómico de EPS a diferentes tiempos de tratamiento foto-térmico y de erosión.

5.4.3 Estructura química superficial

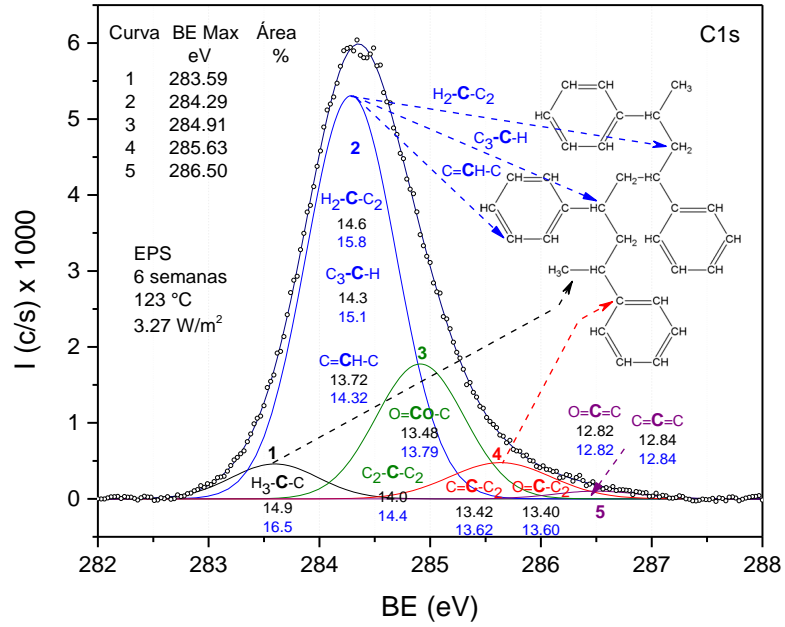
La Figura 5-32a-d presenta las deconvoluciones para el orbital C1s, así como los posibles estados químicos asignados a cada curva energética de las muestras de EPS sin tratamiento térmico a 0 nm y de las expuestas a 3 semanas en 0 nm, 6 semanas en 0 nm y 21 semanas de tratamiento a 90 nm, las deconvoluciones para las muestras a diferente tiempo de radiación solar concentrada y erosión son similares a las presentadas, sus resultados se muestran de manera condensada en la Figura 5-33.



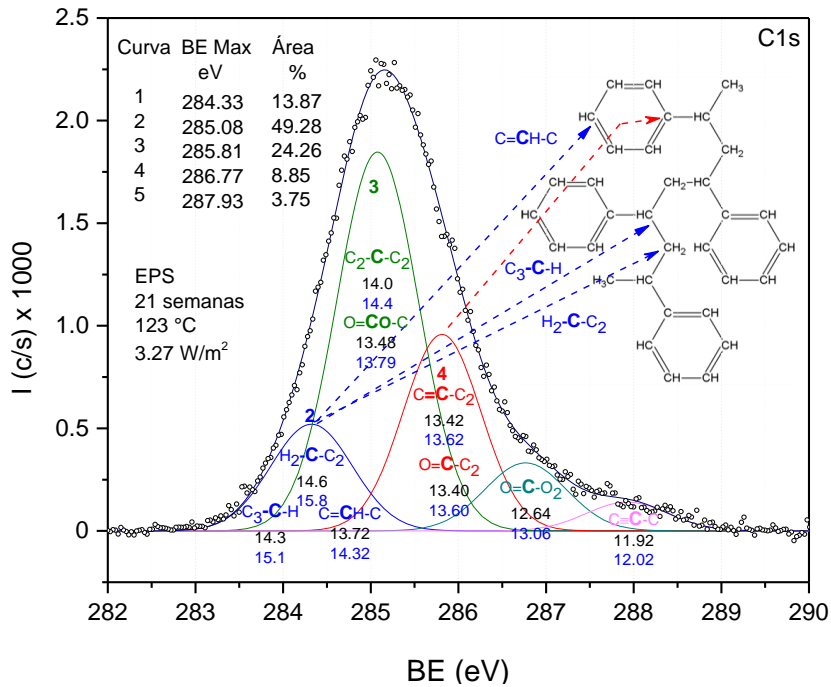
a) Sin tratamiento, 0 nm



b) 3 semanas, 0 nm



c) 6 semanas, 0 nm



d) 21 semanas, 90 nm

Figura 5-32. Distribución energética del orbital C1s del EPS ajustado a curvas internas a diferentes tiempos de tratamiento foto-térmico y tiempo de erosión.

Los estados químicos identificados son los siguientes: el estado H_3-C-C (curva negra) tiene 14.9 eV de energía de formación, es parte de algunos segmentos de la estructura del EPS, ver la flecha de la curva 1 en la fórmula química del EPS insertada en la Figura 5-32a-c.

Los estados de la curva 2 (azul) son H_2-C-C_2 (14.6 eV), C_3-C-H (14.3 eV) y $C=CH-C$ (14.32 eV), tienen igual probabilidad de participación y forman parte de la estructura original del EPS, ver las flechas correspondientes en la estructura química del EPS y son los estados con mayor porcentaje de participación.

Los estados químicos de la curva 3 (verde) son C_2-C-C_2 (14.0 eV) y $C=CO-C$ (13.48 eV) con igual porcentaje de participación, no son parte de la estructura original del polímero, indican oxidación y/o carbonización debido a la radiación solar concentrada en el EPS.

La cuarta curva (roja), tiene 2 estados químicos, $C=C-C_2$ (13.62 eV) y $O=C-C_2$ (13.60 eV), solo el primer estado puede ser identificado en la estructura del EPS, el otro puede ser oxidación del material con ruptura de los anillos del benceno.

La quinta curva (morada), tiene 2 estados químicos: $C=C=C$ (12.84 eV) y $O=C=C$ (12.82 eV), se forman con el tratamiento y pueden indicar la degradación de algunos anillos de benceno de la estructura del EPS.

En el tratamiento de irradiación a 21 semanas en 90 s de erosión (Figura 5-32d), aparece una curva constituida por un estado con triples enlaces, $C\equiv C-C$ (12.02 eV), el cual indica carbonización y fragmentación de la estructura del EPS.

En las muestras a 0, 3, 12 y 21 semanas, sin erosión y a 3 semanas en 30 nm se forma el estado C_3-C-O (14.06 eV) que indica también carbonización y oxidación de la estructura del EPS.

El estado $O=CO-C$ (12.89 eV) se forma en algunas muestras con el tratamiento de radiación solar concentrada, indica oxidación y deshidrogenación del EPS.

La evolución de los estados químicos en función del tiempo de radiación solar concentrada para los diferentes tiempos de erosión 0 s, 30 s, 60 s y 90 s se presenta en la Figura 5-33a, b, c y d, respectivamente. El análisis se hizo mediante regresiones lineales de los porcentajes de participación de cada grupo de curvas deconvolucionadas en los diferentes tiempos de radiación solar concentrada, ya que los datos presentan dispersión. El porcentaje de participación de los estados químicos de la curva 1 (línea negra) presenta poca variación, de 7% a 15% en los diferentes niveles. El porcentaje de participación más alto corresponde a los estados químicos de la curva 2 (línea azul), disminuye en todos los niveles en función del tiempo de exposición, en la superficie su variación es poca, inicia alrededor de 63% y decrece a 60%, en 30 y 60 nm inicia en 65% y disminuye a 40% y 35%, respectivamente; en 90 nm inicia en 60% y disminuye a 35%. Estos estados tienen H en su configuración, lo cual indica parcial deshidrogenación del polímero. El porcentaje de participación de los estados químicos de la curva 3 (línea verde), los cuales tienen carbono y oxígeno en su estructura,

disminuye su participación con una ligera variación en la superficie y a 30 nm de profundidad y aumenta en 60 y 90 nm de 16 y 19% a 35%. Estos estados se forman promovidos por el tratamiento de concentración solar en el material e indican carbonización y/o oxidación del EPS. El porcentaje de participación del estado 4 (línea roja) está formado por dobles enlaces, aumentan en todas las profundidades, tiene poca variación en la superficie y a 30 nm; en 60 y 90 nm aumenta de aproximadamente 5% a 14%, indican carbonización, oxidación y fragmentación del EPS. El porcentaje de participación del estado 5 (línea morada) formado por dobles enlaces consecutivos aumenta ligeramente en todas las profundidades.

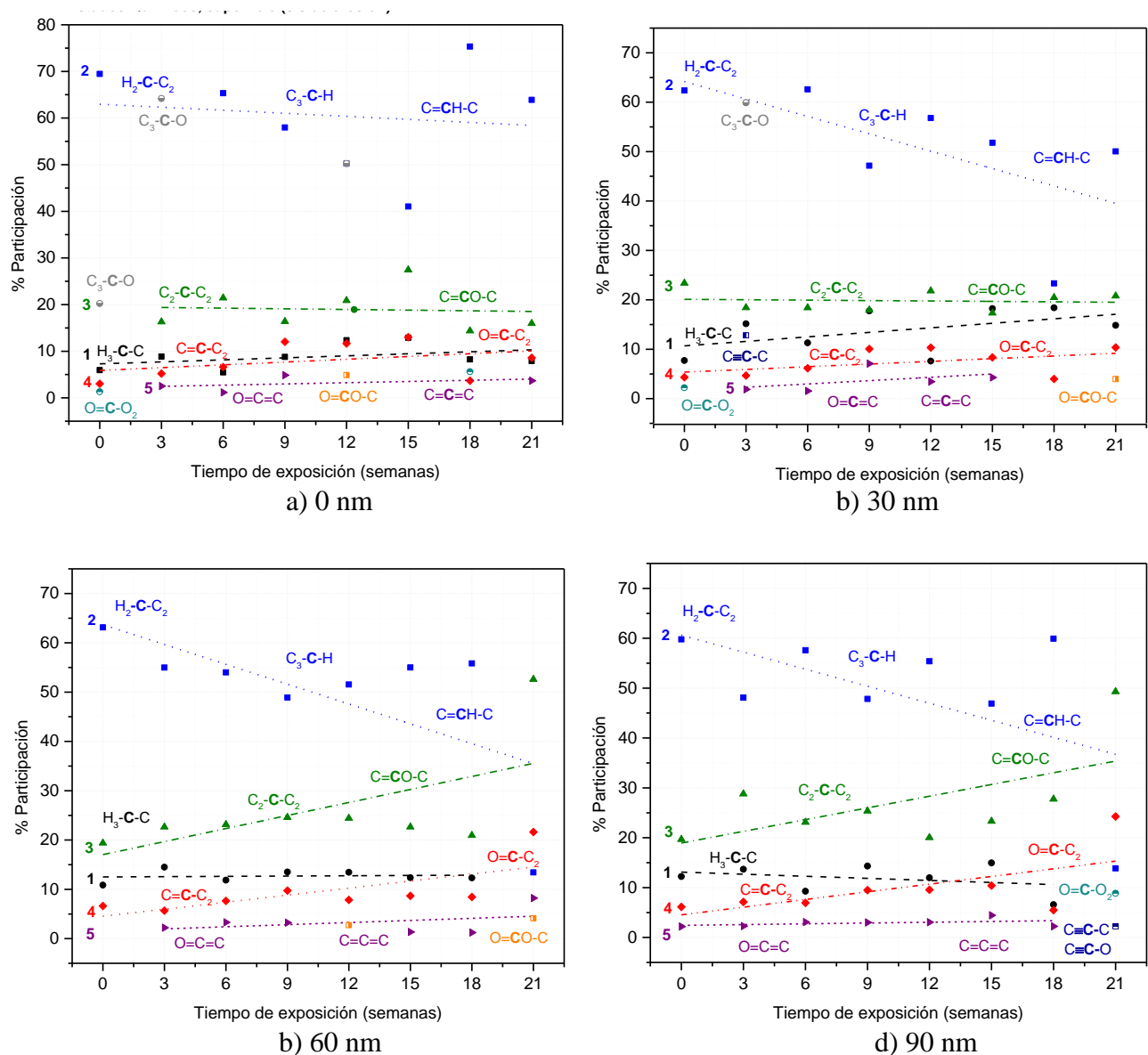


Figura 5-33. Evolución de los estados químicos del EPS en función del tiempo de exposición foto-térmica a diferentes profundidades.

La Figura 5-34 muestra el porcentaje de participación de cada estado químico en función del máximo de BE de cada curva obtenida mediante la deconvolución del orbital C1s para cada una de las muestras sometidas a tratamiento de radiación solar concentrada en la superficie del EPS. Los puntos dentro del mismo recuadro indican que pertenecen al mismo estado químico y sus variaciones muestran que tienen diferentes porcentajes de participación. El proceso de asignación de estados químicos a diferentes profundidades se hizo de manera similar al anterior.

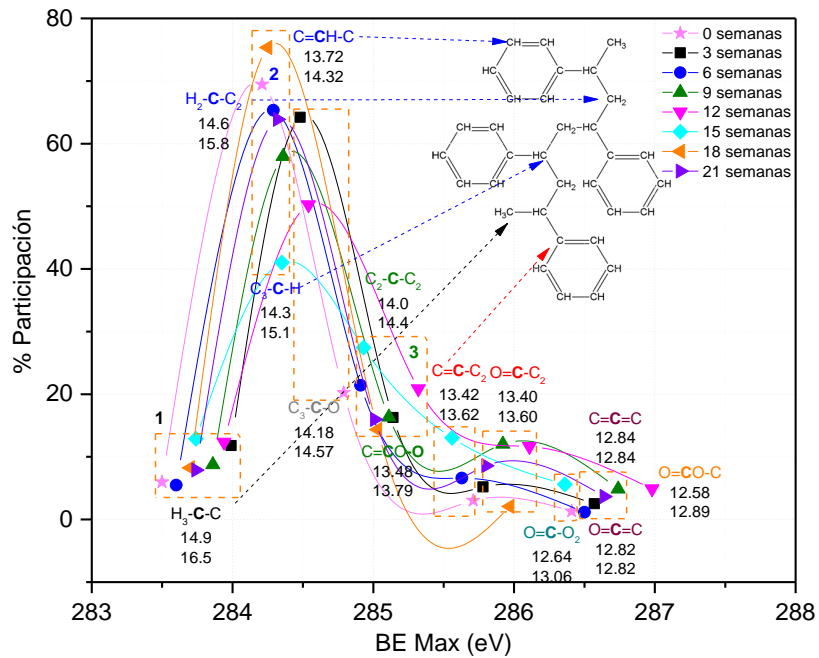


Figura 5-34. Comparación de la distribución energética del orbital C1s del EPS expuesto a diferentes tiempos de exposición foto-térmica.

5.4.3.1 Carbonización, Hidrogenación y Oxidación

La Figura 5-35 presenta el porcentaje de carbonización, hidrogenación y oxidación como función del tiempo de radiación solar concentrada para los diferentes tiempos de erosión en 21 semanas de exposición solar concentrada. Debido a la dispersión de datos se hicieron regresiones lineales para analizar la tendencia de los porcentajes. La carbonización aumenta en todos los tiempos de erosión, existen dos regiones, en la parte más superficial del material (0 y 30 nm), la variación es de 2.1% y 1.4%, mientras que a 60 y 90 nm de profundidad, su variación es mayor, 18.4% y 12.3%, respectivamente. La oxidación también presenta 2 zonas, a 0 y 30 nm disminuye, la variación es de 1.2% y 1.4% y a 60 y 90 nm aumenta, su variación es de 1.7% y 3.7%, respectivamente. La hidrogenación aumenta en las capas más superficiales del EPS, a 0 y 30 nm de profundidad su variación es de 3.1% y 5.7% y disminuye en 16.4% y 16.9% en la parte más interna del EPS, 60 y 90 nm. El principal efecto lo tiene la carbonización con 18.4% a 60 nm, seguida de la deshidrogenación

con 16.4% y 16.9% en 60 y 90 nm, respectivamente y finalmente la oxidación con 3.7% a 90 nm. Se puede ver que el cambio mayor se encuentra en la parte más interna del material, esto puede deberse a que la superficie del EPS se encuentra expuesta a intemperie y algunos de sus factores como el aire y la lluvia pueden estar arrastrando capas superficiales degradadas del material y por lo tanto disminuye la oxidación generada por efecto de la radiación UV proveniente del Sol, que es un fenómeno superficial como se analizó en la Sección 5.4.1.4 y elimina parte de la carbonización generada por la temperatura, ver Sección 5.3.2.3.

Se consideró el porcentaje de carbonización como una representación del porcentaje de degradación debido a que tiene el efecto principal en la termo-foto degradación del EPS.

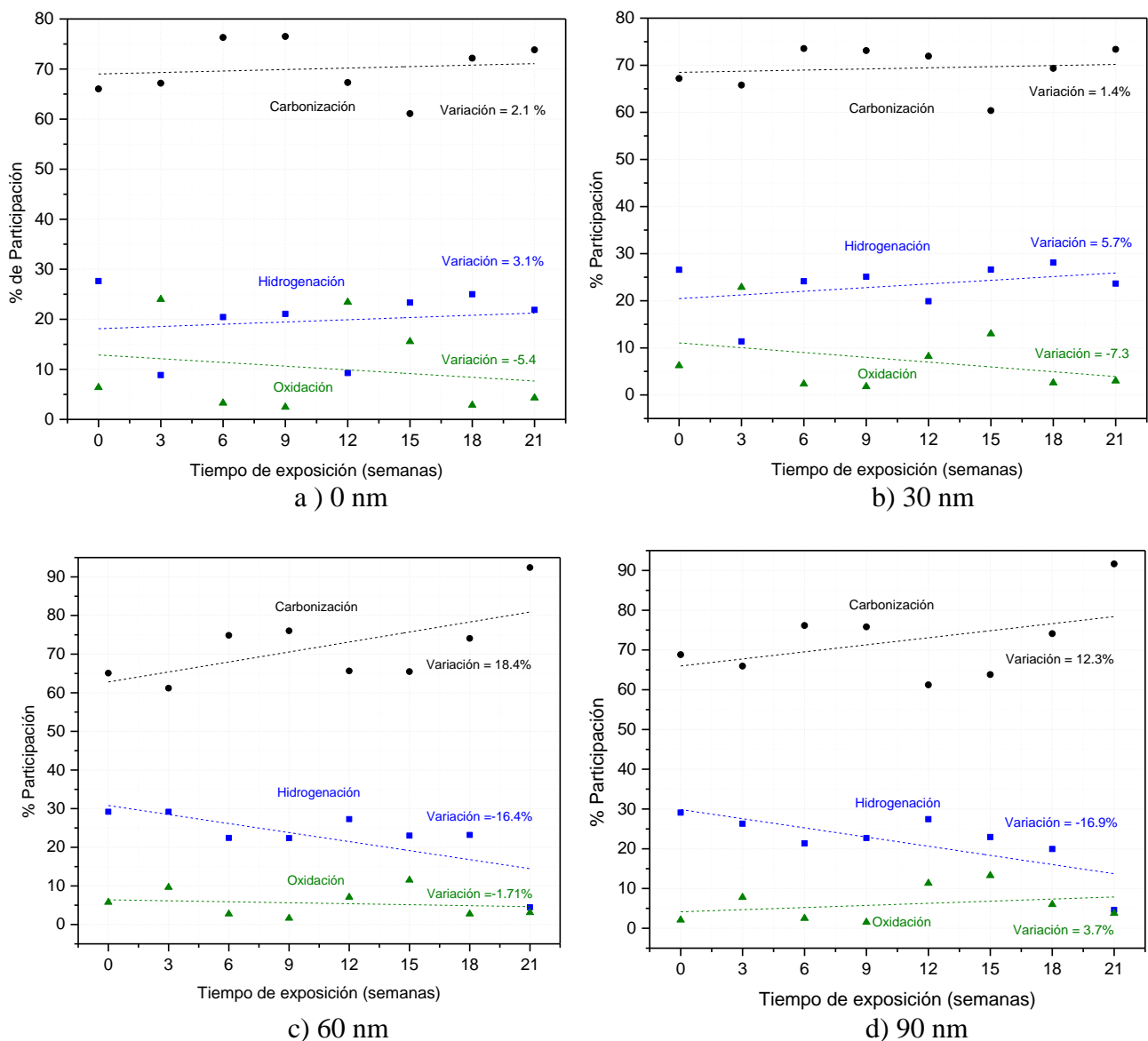
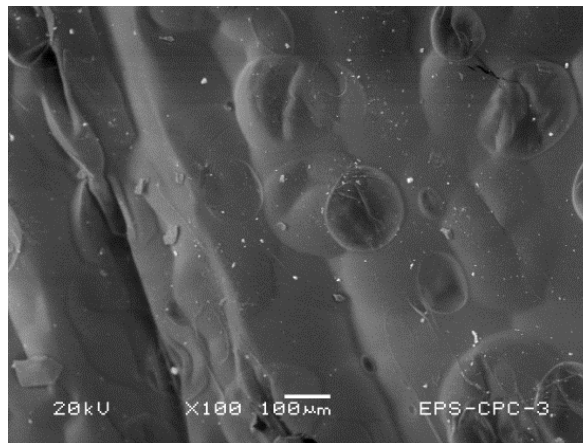


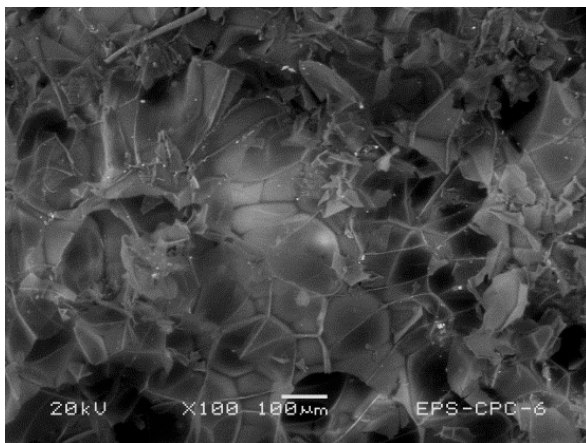
Figura 5-35. Porcentaje de Carbonización, Hidrogenación y Oxidación en función del tiempo de exposición foto-térmica a diferentes profundidades.

5.4.4 Análisis morfológico

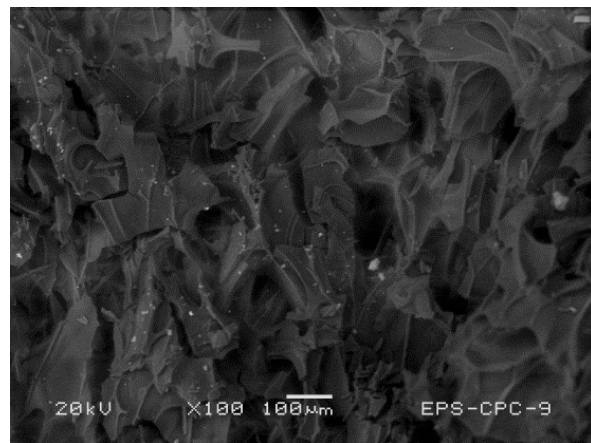
En la Figura 5-15 de la Sección 5.2.3 se presentó la morfología del EPS sin tratamiento, en donde se ven algunos gránulos expandidos del PS, que disminuyen después de 3 semanas de exposición (Figura 5-36b), conforme se incrementa el tiempo de exposición a la semana 9, los gránulos desaparecen y se ve erosionada la superficie del material con ruptura de algunas membranas debido al tratamiento de radiación solar concentrada (Figura 5-15a-c), de la semana 12 a la 15 se nota una superficie con menos desprendimiento de material posiblemente porque las condiciones de intemperie quitaron las capas más externas del material (Figura 5-15d-e). En la semana 18 se vuelve a incrementar la erosión de la superficie (Figura 5-36f) y finalmente en la semana 21 se nota menos desprendimiento del material posiblemente por los efectos de intemperie (Figura 5-36g).



a) 3 semanas



b) 6 semanas



c) 9 semanas

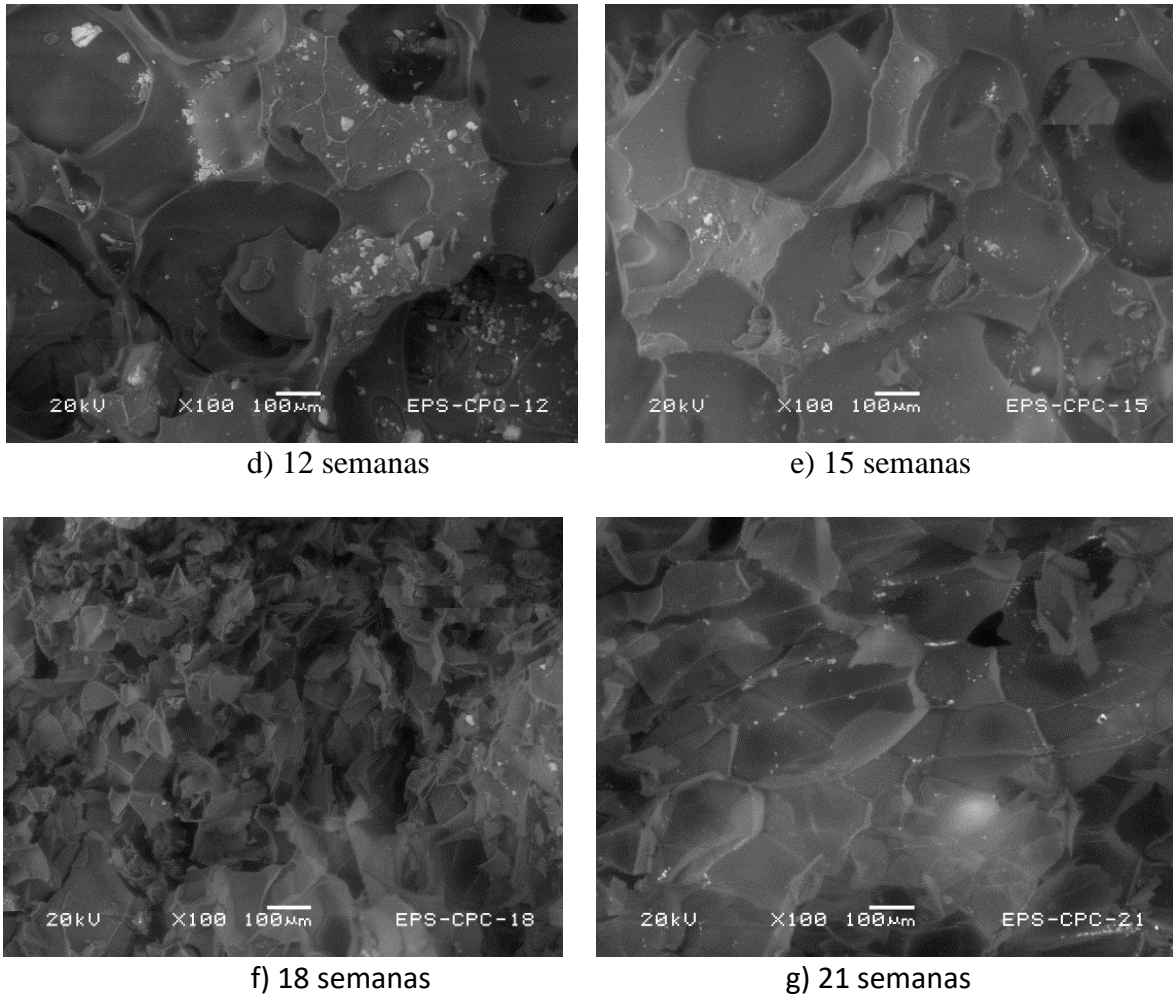


Figura 5-36. Morfología del EPS antes y después del proceso de termo-foto degradación: a) 3 semanas, b) 6 semanas, c) 9 semanas, d) 12 semanas, e) 15 semanas, f) 18 semanas y g) 21 semanas.

La Figura 5-37 presenta la evolución de las muestras de EPS a través del tiempo de radiación solar concentrada. Se observa la disminución progresiva en su volumen, así como zonas huecas que se tornan amarillo, lo que indica que una combinación de los efectos foto-térmicos, en donde la parte térmica reduce el volumen y la irradiación produce erosión del material en la superficie.

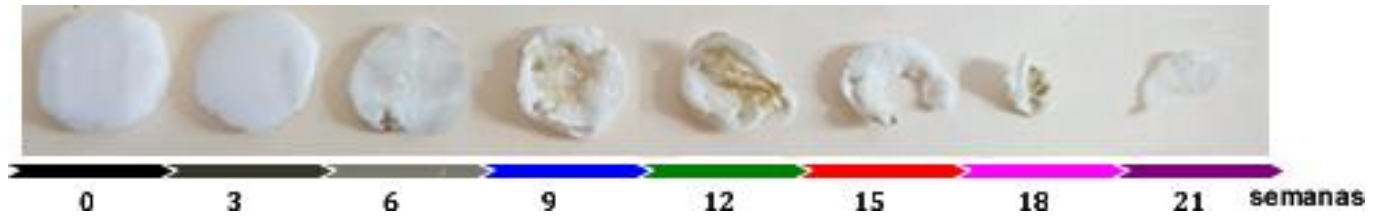


Figura 5-37. Evolución de las muestras de EPS en el proceso de termo-foto degradación.

La pérdida de masa en función del tiempo del tratamiento foto-térmico es de 81.27% (Figura 5-38), el cambio más grande ocurre después de la semana 12 de exposición, probablemente por el efecto combinado del tratamiento y de la lluvia, en donde mientras la parte térmica se propaga hacia el interior del material (Sección 5.2.2.3), la irradiación UV-B erosiona la superficie (Sección 5.3.2.3) y la lluvia arrastra parte del material degradado.

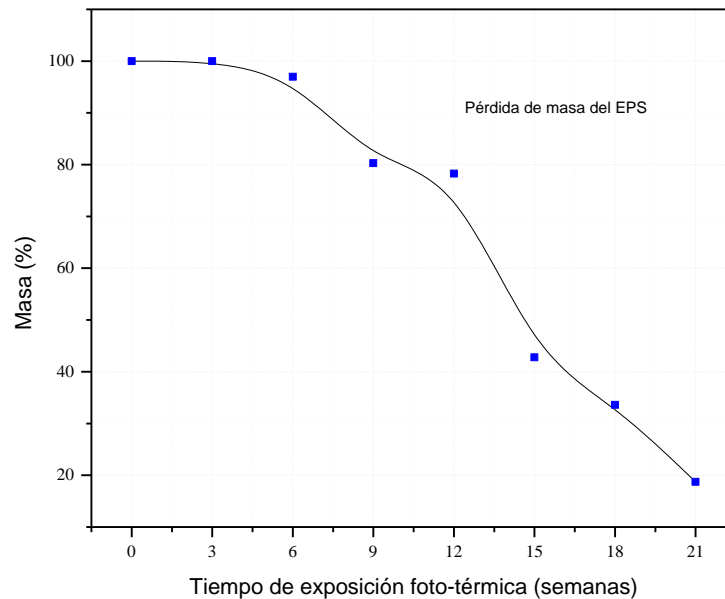
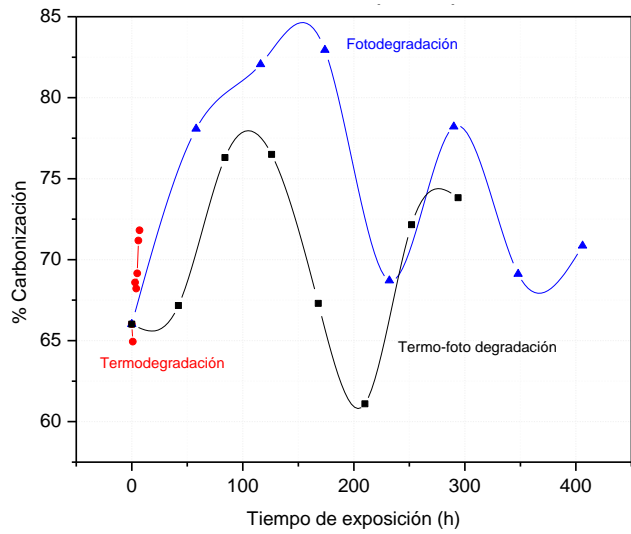


Figura 5-38. Pérdida de masa del EPS como función del tiempo de exposición foto-térmica.

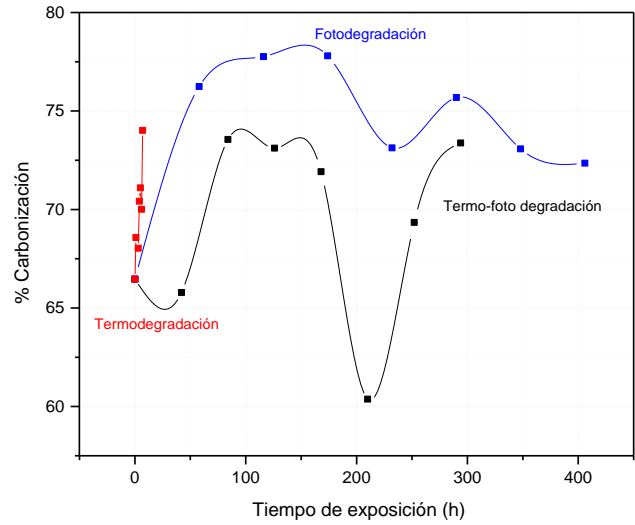
5.5 Análisis comparativo de la degradación

Se hizo un análisis comparativo de la degradación de las muestras de EPS en el horno (termo-degradación), cámara de intemperismo acelerado (foto-degradación) y concentrador solar (termo-foto degradación).

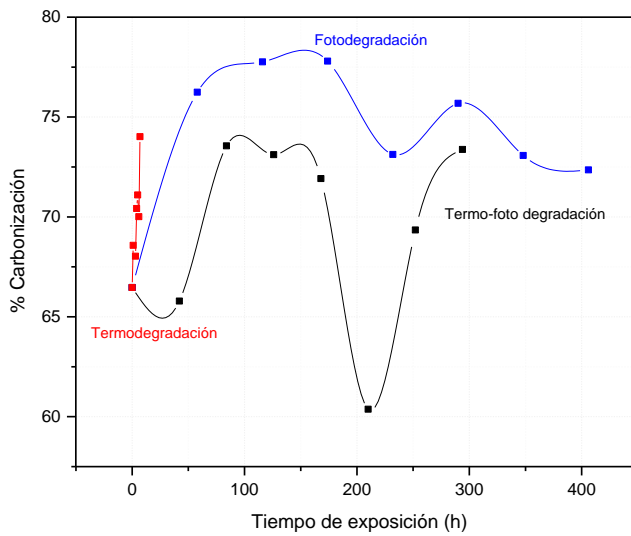
La Figura 5-39a-d muestra la evolución del porcentaje de carbonización en la termo, foto y termofotodegradación del EPS en función del tiempo de exposición y de las diferentes profundidades analizadas 0, 30, 60 y 90 nm. Se observa de manera general que el porcentaje de carbonización en la termo-degradación tiene un incremento casi vertical en todas las profundidades, lo que sugiere una gran velocidad de carbonización en las primeras horas de calentamiento, prácticamente sin importar la profundidad. La foto- y termo-foto-degradación siguen tendencias similares desde un punto de vista global, con carbonización ligeramente mayor en la primera, excepto a 90 nm donde se entrelazan y en el mayor tiempo de exposición la termo-foto-degradación es mayor a 90%; probablemente debido a efectos de erosión de las capas superficiales por efecto adicional de lluvia, ya que las muestras se encontraban a la intemperie.



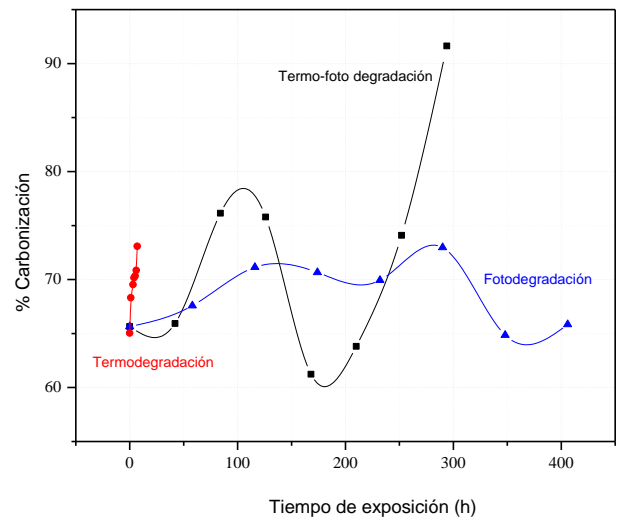
a) 0 nm



b) 30 nm



a) 60 nm



b) 90 nm

Figura 5-39. Evolución del porcentaje de carbonización en la termo, foto y termo-foto degradación del EPS en función del tiempo de exposición.

En la Figura 5-40a-d se muestra la evolución del porcentaje de hidrogenación de la termo, foto y termo-foto degradación del EPS en función del tiempo de exposición y de las diferentes profundidades analizadas, 0, 30, 60 y 90 nm. La hidrogenación en todos los procesos tiene tendencia a disminuir con oscilaciones, excepto en la foto-degradación a 90 nm donde se mantiene en el mismo nivel. Como la foto-degradación es un proceso superficial, 90 nm parece estar lejos de la influencia de la hidrogenación de la superficie. Al igual que en el caso de carbonización, la foto- y termo-foto-degradación tienen tendencias similares, aunque en el interior de la muestra a 60 y 90 nm hay una

drástica caída de la hidrogenación de 28% a 5% aproximadamente. El efecto de erosión por lluvia se manifiesta también en la termo-foto-degradación.

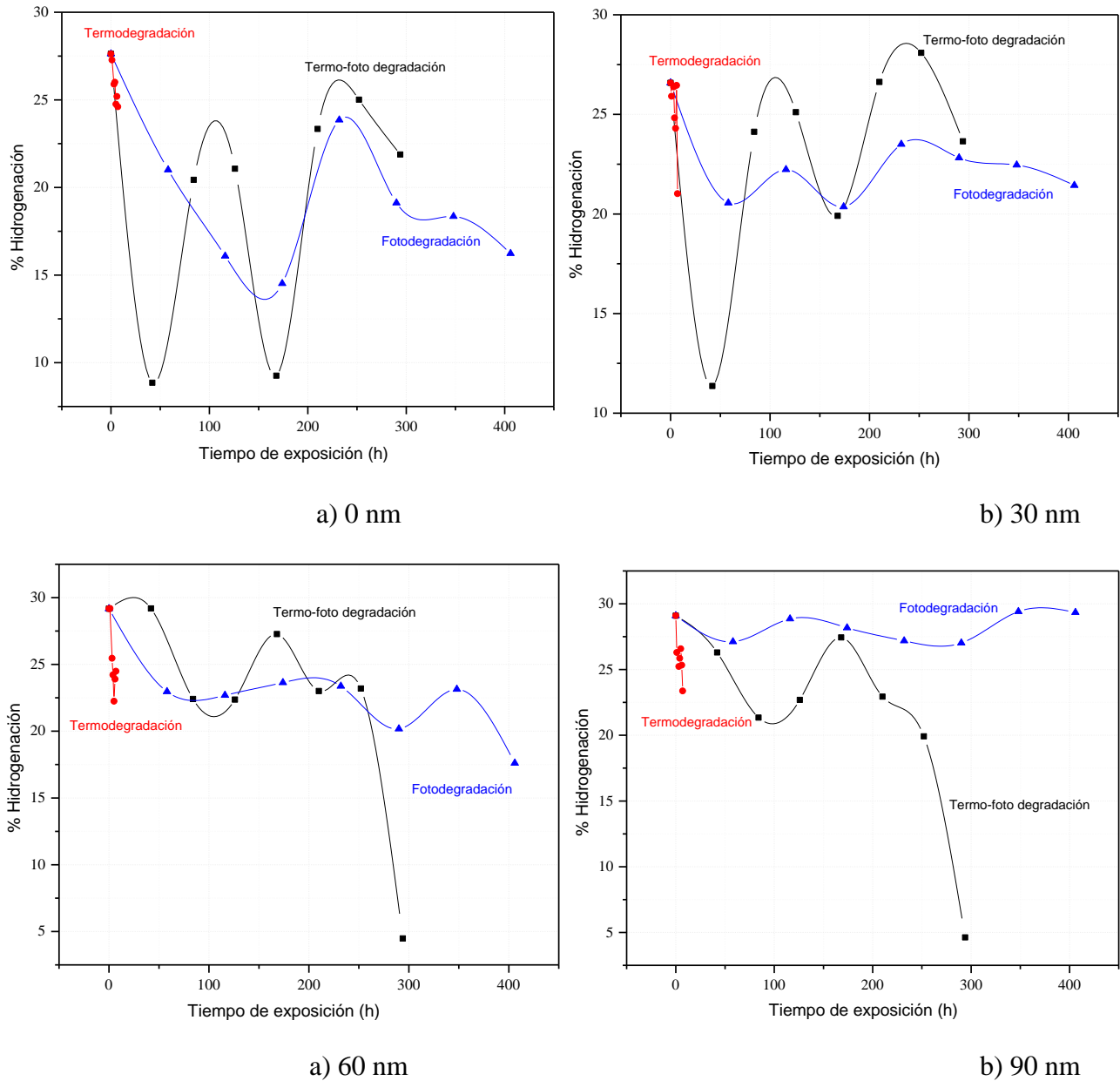


Figura 5-40. Evolución del porcentaje de hidrogenación en la termo, foto y termo-foto degradación del EPS en función del tiempo de exposición.

La evolución del porcentaje de oxidación en la termo, foto y termo-foto degradación del EPS en función del tiempo de exposición se muestra en la Figura 3a-d. La oxidación en la termo-degradación tiene tendencia a disminuir en todas las profundidades, lo que indica que los efectos de la degradación

son de la carbonización y deshidrogenación. De igual forma que en el caso de la carbonización e hidrogenación, la foto y termo-foto degradación tienen similitud en sus tendencias a aumentar con oscilaciones, aunque en la termo-foto degradación el aumento es mayor, hasta alrededor de 24% en 0 y 30 nm, y en 12% y 13% en 60 nm y 90 nm, respectivamente. La disminución de la oxidación en algunos intervalos de exposición pueden ser resultado del efecto de la lluvia, en donde parte de su efecto quita algunas capas degradadas superficiales del EPS.

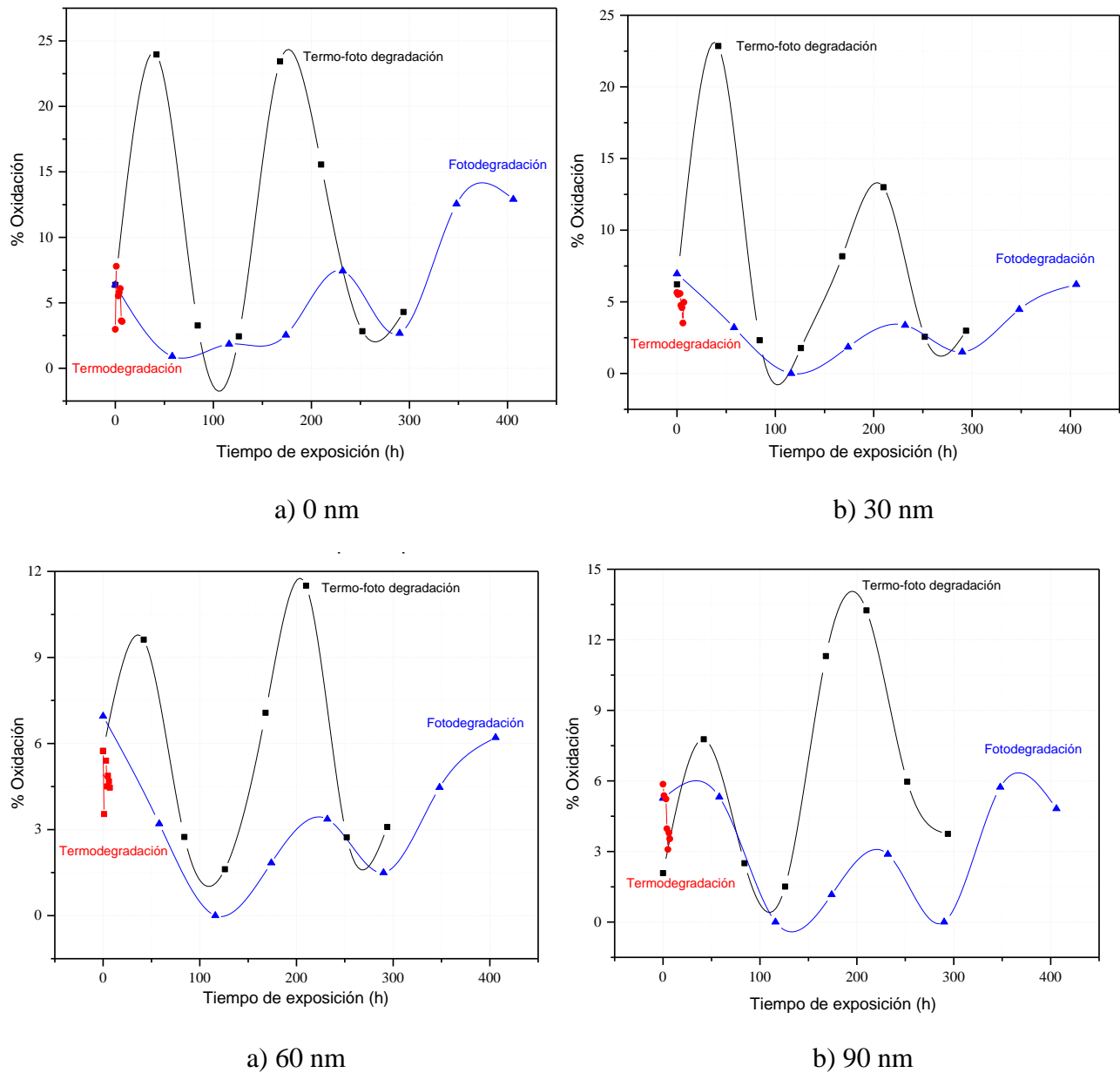


Figura 5-41. Evolución del porcentaje de oxidación en la termo, foto y termo-foto degradación del EPS en función del tiempo de exposición.

5.6 Intemperie

Se expusieron muestras de EPS en intemperie en los mismos intervalos que en el CS. Se analizaron los grupos químicos formados de las muestras en intemperie para estudiar cambios en su estructura y compararlos con respecto a los que se formaron en el CS.

5.6.1 Grupos funcionales

En la Figura 5-42 se presentan los espectros IR-ATR del EPS antes y después de ser expuestos a intemperie. Los datos se normalizaron de 0 a 100% como en la Sección 5.2.1. El cambio que se encontró fue la formación de la banda centrada en 2360 cm^{-1} a partir de las 18 semanas, que corresponde a la formación de enlaces $=C=$, los cuales indican degradación del EPS producto de la deshidrogenación y/o ruptura de las cadenas del polímero. La razón de cambio de esos grupos formados se calculó mediante la relación del área bajo la curva en la región de 2376 a 2277 cm^{-1} en cada tiempo de exposición a intemperie dividida entre la misma área antes del tratamiento, $A_{2376-2277} / A_{4000-550}$. En la Figura 5-43 se presenta la razón de cambio de esos grupos químicos. Hay una región de decrecimiento durante las primeras 9 horas de tratamiento posiblemente porque el aire arrastró algunas capas superficiales degradadas del material debido a que se encuentra en intemperie, después, existe un crecimiento como función del tiempo de exposición, lo cual indica que la estructura química del EPS se está modificando y degradando conforme aumenta el tiempo de tratamiento a intemperie.

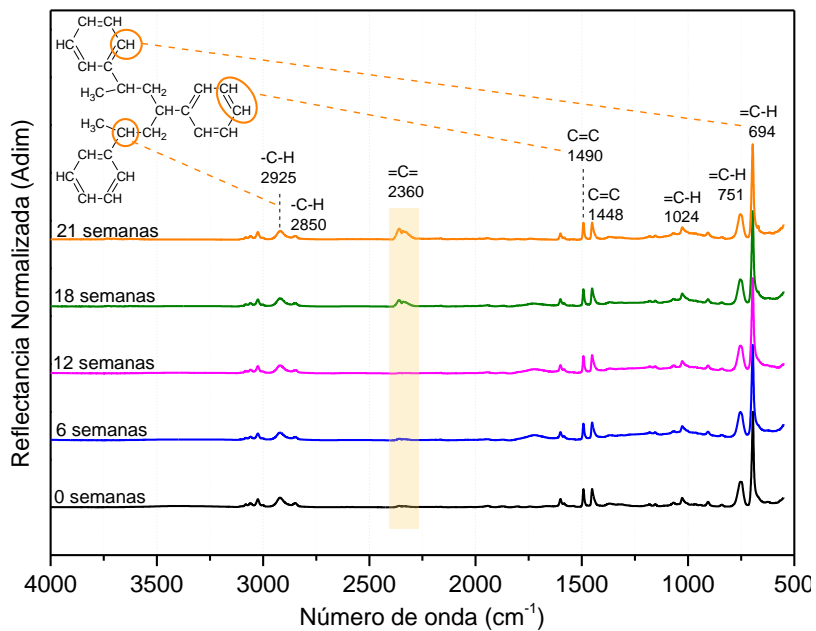


Figura 5-42. Evolución de los grupos funcionales del EPS del EPS expuestos a diferentes tiempos en intemperie.

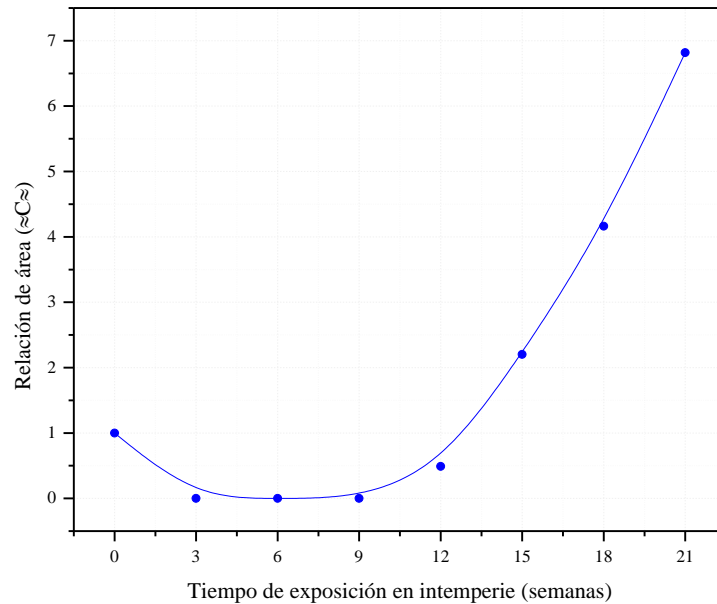


Figura 5-43. Relación de área bajo la curva de la banda centrada en 2360 cm^{-1} de los espectros IR-ATR del EPS expuestos a diferentes tiempos en intemperie.

5.6.2 Análisis morfológico

La Figura 5-44 presenta la evolución de las muestras de EPS durante su exposición a intemperie. Se observa ligera reducción de volumen así como la aparición de un tono amarillo, indicativos del inicio de su degradación.

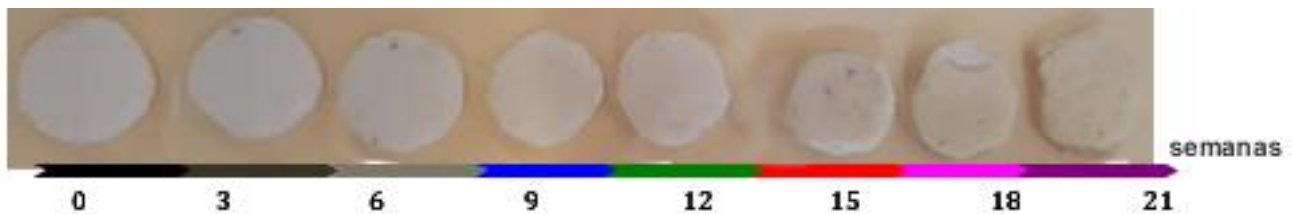


Figura 5-44. Evolución de las muestras de EPS expuestas a intemperie.

La pérdida de masa del EPS como función del tiempo de intemperie se muestra en la Figura 5-45, se observan cambios lentos durante las primeras 9 semanas, después se aceleran hasta el final del tratamiento probablemente por el efecto de la lluvia que arrastró capas superficiales del material, la pérdida de masa durante todo el tratamiento es de 2.71%, que comparado con la pérdida de masa de las muestras expuestas al CS (Sección 5.4.4), en el mismo intervalo de tiempo, es 31 veces mayor con concentración solar.

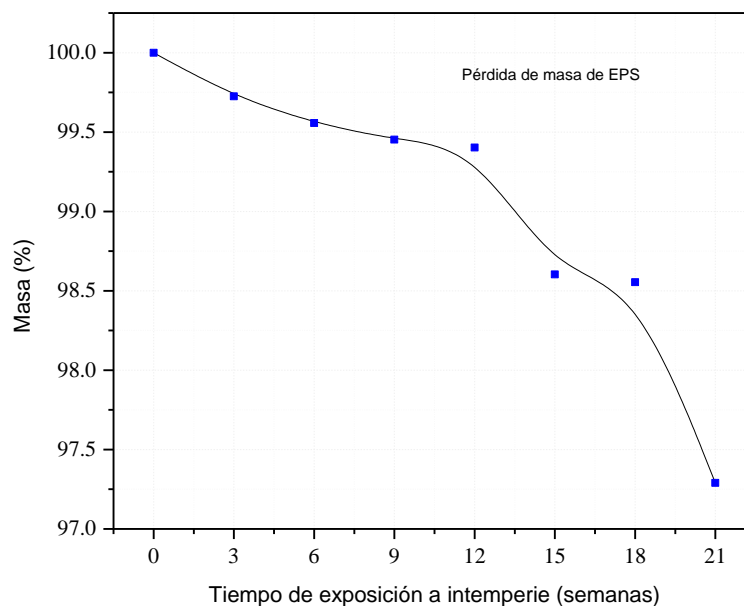


Figura 5-45. Pérdida de masa del EPS como función del tiempo de intemperie.

5.7 Grupos químicos formados en el concentrador solar e intemperie

Los valores del área bajo la curva de los grupos =C= de los espectros ATR-IR obtenidos de las muestras expuestas en el concentrador solar y en intemperie (Secciones 5.4.1 y 5.6.1), se tomaron como base para hacer una comparación entre el tiempo de formación de esos grupos en ambos sistemas (Figura 5-46). Los resultados muestran que la diferencia es de 9 semanas aproximadamente, lo que indica que la degradación del EPS inicia antes en el concentrador solar.

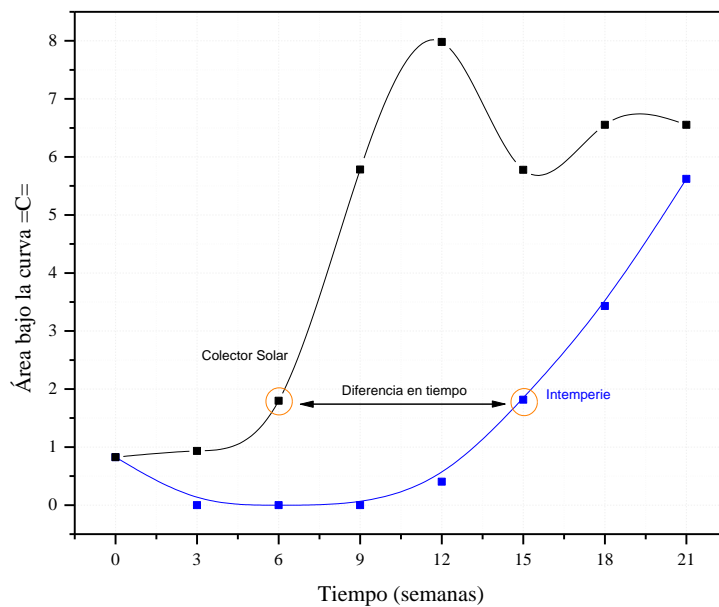


Figura 5-46. Área bajo la curva de la banda centrada en 2360 cm⁻¹.

5.8 Estimación del porcentaje de carbonización del EPS con RNA

Se estimó la degradación térmica del poliestireno expandido (EPS) a 120 °C con la aplicación de RNA con el objeto de determinar el porcentaje de degradación del EPS en periodos de calentamiento y a profundidades de superficie mayores a los realizados en laboratorio y disminuir el tiempo de análisis de resultados y costos de equipo de caracterización.

De manera general, el proceso del funcionamiento de la RNA es el siguiente:

1. Seleccionar los datos de entrenamiento, inicialmente fueron obtenidos experimentalmente de la degradación térmica del EPS y divididos en dos bases de datos, en donde, la primera tiene como variables de entrada: tiempo de calentamiento y flujo de calor, y la base de datos 2 consta de las variables tiempo de calentamiento y perfil de profundidad (ver Tabla 4-3). En el entrenamiento inicial, para la base de datos 1, el tiempo de calentamiento fue de 1-7 h con su respectivo valor de flujo de calor, y para la base de datos 2, el perfil de profundidad fue de 0, 30, 60 y 90 nm respecto a la superficie del material, en ambos casos la variable de salida fue el porcentaje de carbonización.
2. Normalizar los datos de entrenamiento.
3. Entrenar la RNA con los datos de la base de datos 1 o 2 hasta que el error cuadrático medio sea 0.0001 (Sección D.2.1), en este paso la red calcula los pesos y bias para el conjunto de datos de entrenamiento.
4. Evaluar el funcionamiento de la RNA mediante la etapa de prueba, en donde la red utiliza las variables de entrada de la base de datos con la que fue entrenada, los pesos y bias calculados en el paso anterior y calcula el porcentaje de carbonización para esas variables. Posteriormente se compara el porcentaje de carbonización obtenido por la red con el de la base de datos de entrenamiento mediante el coeficiente de correlación de Pearson (R), en donde si es menor a 0.75 (correlación positiva considerable) [69], se regresa al paso 3.
5. Calcular el porcentaje de carbonización para valores de entrada mayores a los de la base de datos 1 o 2. Debido a que el número de datos experimentales es reducido para ambas bases de datos, el cálculo del porcentaje de carbonización se realizó en diferentes etapas, de 8 a 10 h, 11 a 14 h y 15 a 17 h para la base de datos 1 y en 120 nm y 150 nm para la base de datos 2, lo que significa que inicialmente se hizo la estimación de la degradación de 8-10 h para la base de datos 1, y en 120 nm para la base de datos 2, con lo cual se crearon datos, por lo que en total, los valores del porcentaje de carbonización son los experimentales más los estimados por la red: de 0 a 10 h y de 0 a 120 nm para las bases de datos 1 y 2, respectivamente. Estos valores se tomaron como datos de entrenamiento y se regresó al punto 2 hasta complementar el ciclo en este paso, dando como resultado bases de datos de 0 a 13 h y de 0 a 150 nm. En el

caso de la base de datos 1 se hizo otro entrenamiento de 0 a 13 h hasta completar la estimación del porcentaje de carbonización de 15 a 17 h.

5.8.1 Entrenamiento y aprendizaje de la RNA

El entrenamiento se realizó una RNA de 10 neuronas con una sola capa oculta. En la Figura 5-47 se presenta la validación estadística de los resultados obtenidos mediante el ECM en función del número de iteraciones para el entrenamiento inicial en los 7 periodos de 1 h, en donde el error de entrenamiento cometido por la red después de 888401 iteraciones disminuye en 0.0001, momento en el que se detiene el proceso de aprendizaje de la red.

Los resultados para los diferentes entrenamientos fueron obtenidos de manera similar, obteniendo un ECM de 0.0014 para el modelo con la base de datos 1 y de 0.0009 para el modelo con la base de datos 2, lo cual indica la convergencia del entrenamiento de ambos modelos al mínimo error esperado de 0.0001.

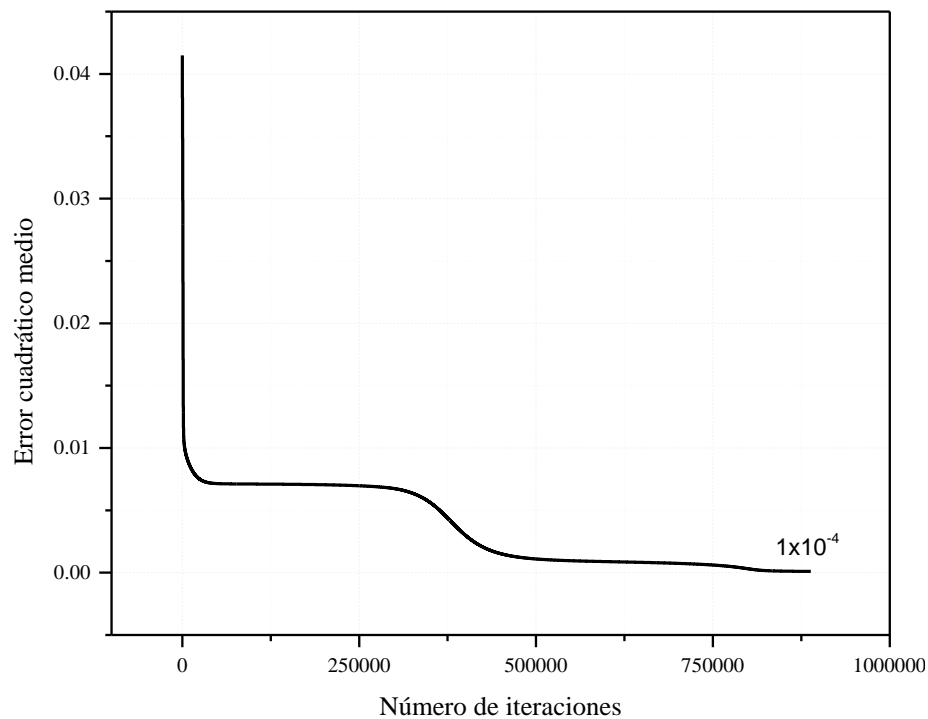


Figura 5-47. Comportamiento del Error cuadrático medio en función del número de iteraciones del entrenamiento inicial de 1-7 h para la base de datos 1.

5.8.2 Prueba y Estimación

Antes de realizar la estimación del porcentaje de degradación del poliestireno expandido, es preciso verificar la correlación que existe entre la salida de la red y el valor esperado correspondiente al porcentaje de carbonización del EPS. Para ello se realizó una prueba inicial de 0 a 7 h para la base de datos 1 y de 0 a 90 nm para la base de datos 2, para verificar el ajuste de la red. La Figura 5-48 muestra como ejemplo la comparación entre los valores del porcentaje de carbonización obtenidos experimentalmente, de 0 a 7 h, representados por la línea continua negra y los porcentajes de carbonización obtenidos mediante el modelo RNA en el mismo intervalo de tiempo, etiquetados con círculos azules para la base de datos 1.

Los resultados muestran cómo la red realizó la aproximación entre el porcentaje de carbonización esperado y el calculado por la RNA con una correlación positiva muy fuerte (mayor a 0.90) [69]. Esto se pudo validar con el coeficiente de correlación de Pearson (R) [78], en donde R es de 0.95 para la base de datos 1 y de 0.98 con la base de datos 2 (Tabla 4-3). El coeficiente R al final de las pruebas con los intervalos de 0 a 17 h y de 0 a 150 nm fue de 0.9864 y 0.9757.

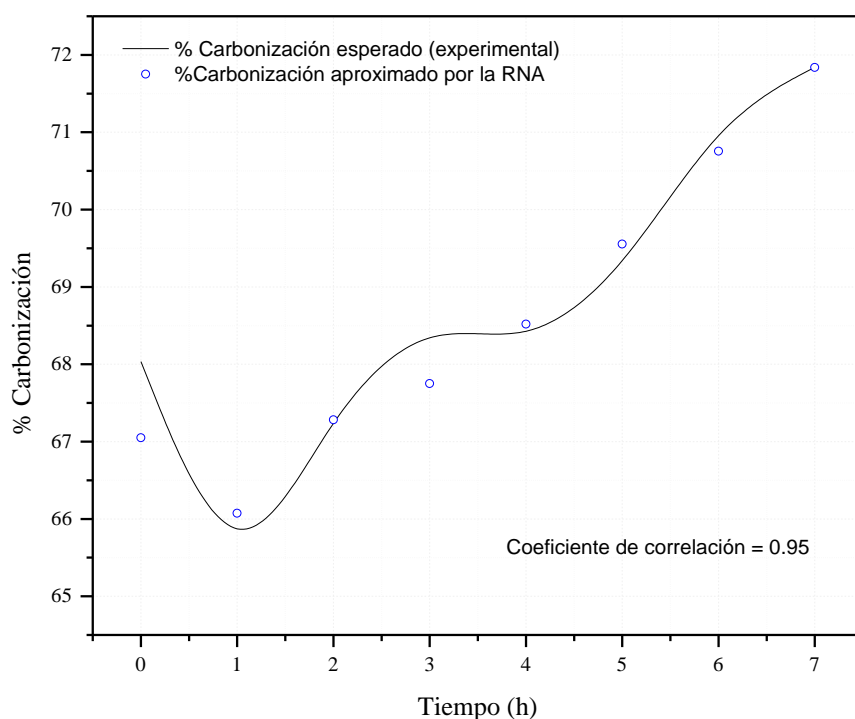


Figura 5-48. Porcentaje de carbonización experimental y estimado de 1 a 7 h de la base de datos 1 del modelo RNA.

Una vez finalizada la etapa de prueba, el siguiente paso es la generalización o estimación, en donde la red aprende la relación existente entre los datos, adquiriendo la capacidad de dar una nueva respuesta correcta ante patrones que no han sido empleados en su entrenamiento.

En la Figura 5-49, la curva negra muestra el porcentaje de carbonización obtenido de manera experimental mediante XPS de 1 a 7 h en 0 nm y la curva azul corresponde al porcentaje de carbonización estimado de 8 a 17 h con el modelo de RNA que utilizó la base de datos 1 a 0 nm, como puede verse, la carbonización se incrementa conforme aumenta el tiempo de calentamiento, lo cual indica un aumento de degradación en la superficie del material. La estimación del porcentaje de carbonización en 30, 60 y 90 nm se muestra en la Figura 5-50b-c.

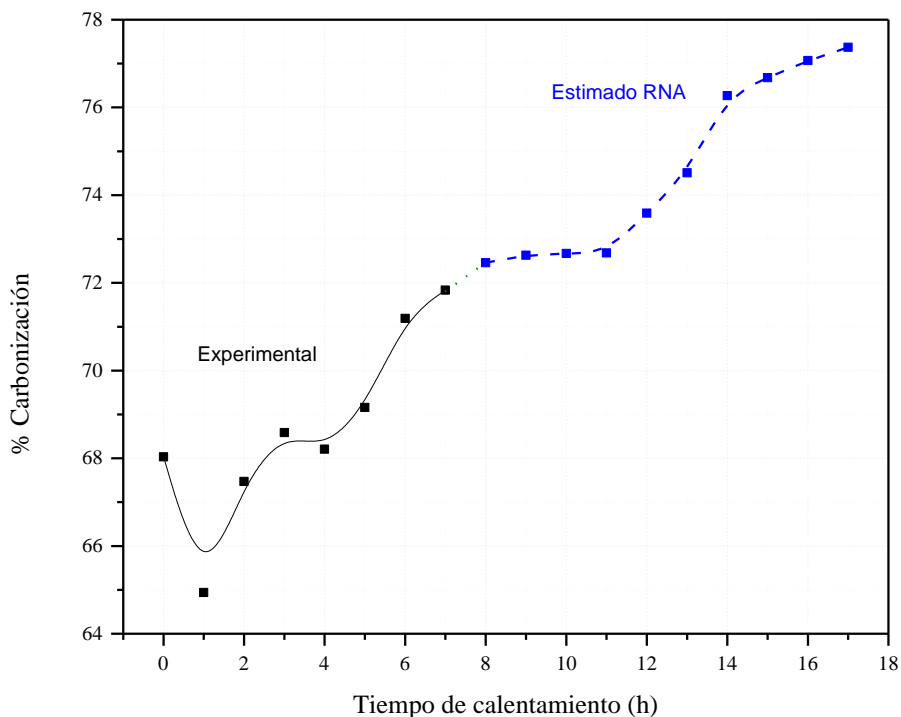


Figura 5-49. Porcentaje de carbonización experimental y estimado en función del tiempo de calentamiento a 0 nm.

5.8.3 Análisis del porcentaje de carbonización del EPS

Con la intención de calcular el porcentaje de carbonización con los datos reales y estimados con la RNA, se realizaron regresiones lineales de 0 a 17 h en las 4 profundidades y se calculó la pendiente de la rectas. El porcentaje total de carbonización durante las 17 h de calentamiento se determinó mediante la diferencia del punto final e inicial de la pendiente. Las Figura 5-50a-d muestra que la carbonización aumenta en 11.19% en la superficie del EPS, en 19.95% en 30 nm, en 14.28% en 90 nm y disminuye en 1.6% en 60 nm, lo que indica que a 0, 30 y 90 nm de profundidad, el material continua degradándose conforme aumenta el tiempo de calentamiento.

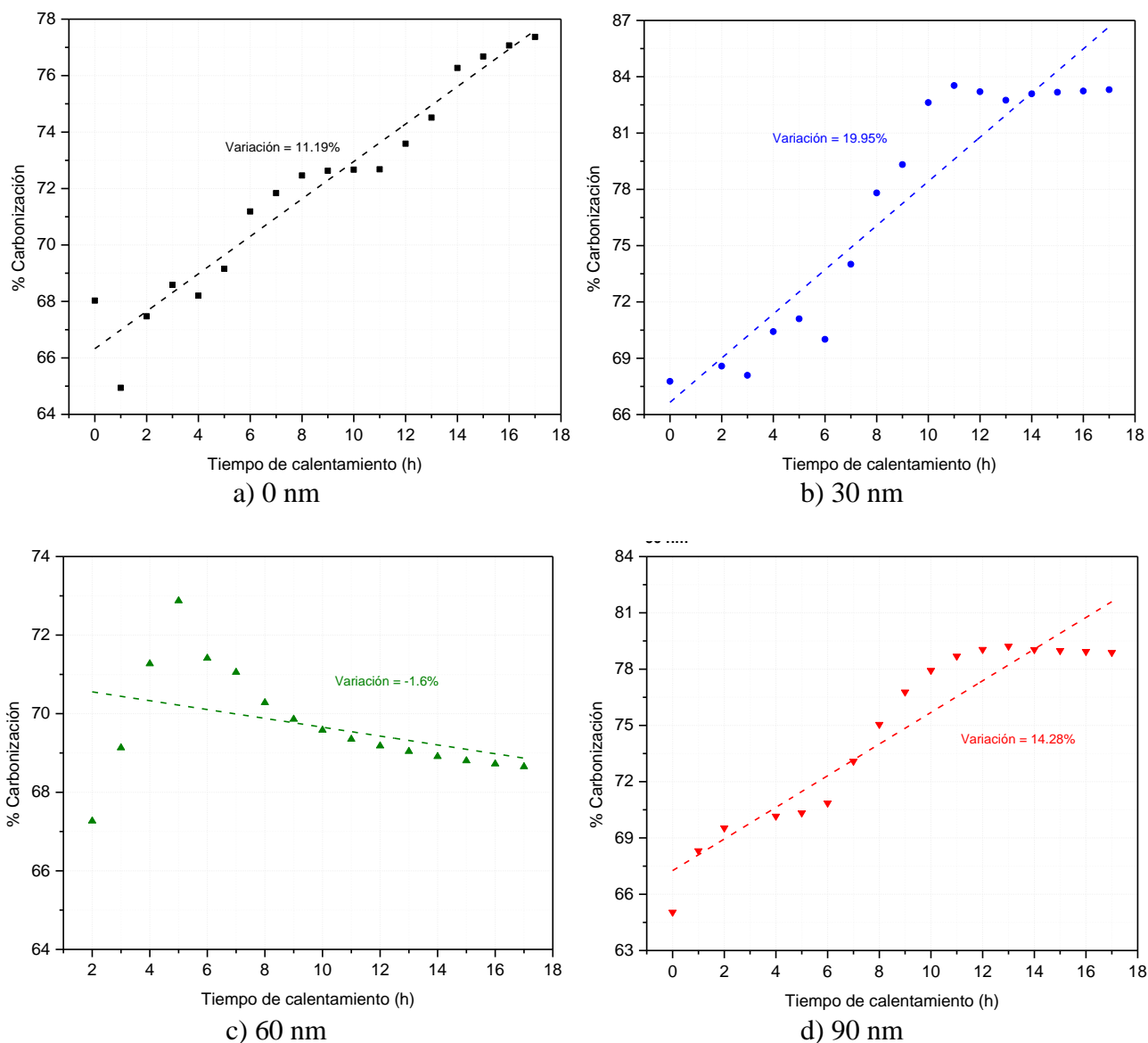


Figura 5-50. Porcentaje de carbonización en función del tiempo de en las profundidades analizadas experimentalmente y en las analizadas mediante RNA.

En la Figura 5-51 se muestra el porcentaje de carbonización del EPS en función del tiempo de calentamiento, a las diferentes profundidades en las cuales se realizó el análisis mediante XPS, 0, 30, 60 y 90 nm y en las que se calculó el porcentaje de carbonización con el modelo de base de datos 2 de la RNA para 120 nm (línea rosa) y 150 nm (línea naranja). Se realizaron regresiones lineales de esos datos y se calculó la pendiente de las rectas. El porcentaje total de carbonización durante las 7 h de calentamiento se determinó mediante la diferencia del punto final e inicial de la pendiente del porcentaje de carbonización para ambas profundidades, como se calculó en la Sección 5.4.3.1. Los resultados muestran que la variación de la carbonización estimada en 120 nm, y 150 nm en función del tiempo de calentamiento, disminuye con respecto a la parte más superficial del material (0-90 nm),

lo que indica que la degradación es menor en 120 y 150 nm y que la energía disminuye hacia el interior del material.

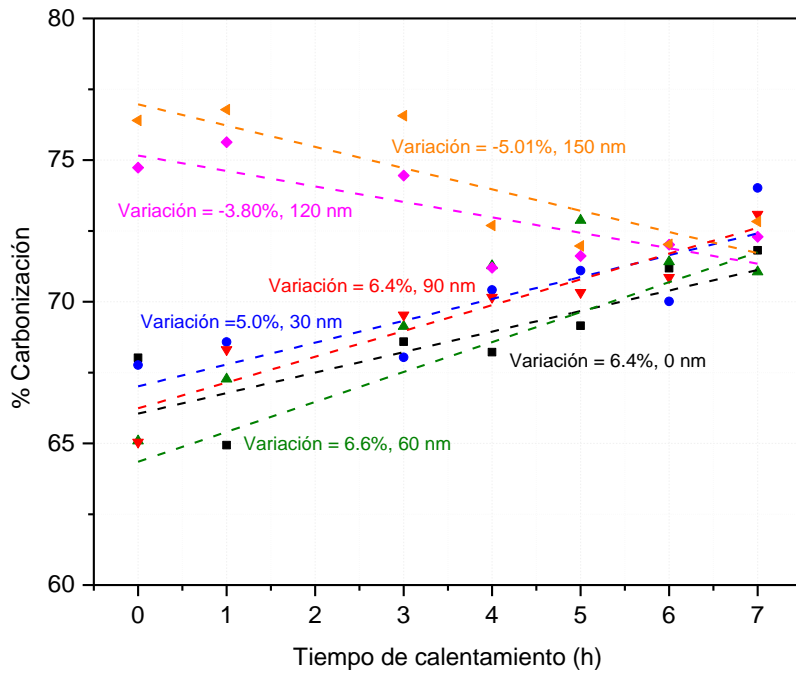


Figura 5-51. Porcentaje de carbonización del EPS en función del tiempo de calentamiento a diferentes profundidades.

CONCLUSIONES Y LÍNEAS ABIERTAS

6 CONCLUSIONES, LÍNEAS ABIERTAS Y APORTACIONES

6.1 Conclusiones

El estudio y análisis de la termo-foto degradación del EPS para determinar los cambios en la estructura química, generó las siguientes conclusiones:

1. Tratamiento térmico:

- 1.1 Se formaron grupos funcionales con dobles enlaces consecutivos $=C=$ durante el intervalo de calentamiento, indicando posibles combinaciones con Oxígeno y/o Carbono, o también de enlaces triples $C\equiv C$, que pueden ser producto de la deshidrogenación y/o ruptura de las cadenas del polímero.
- 1.2 Se identificaron 8 estados químicos, 4 con dobles enlaces y 2 con triples enlaces que indican fragmentación, deshidrogenación y carbonización de la estructura del EPS.
- 1.3 Se calculó el porcentaje de carbonización, hidrogenación y oxidación a 0, 30, 60 y 90 nm de profundidad respecto a la superficie del polímero. El efecto principal fue la carbonización, la cual se incrementó hasta 6.6% a 60 nm de profundidad con respecto a la superficie del material, lo que indica que la energía térmica se propaga hacia la parte interior del EPS.
- 1.4 Se consideró al porcentaje de carbonización como una representación del porcentaje de degradación, debido a que tiene el efecto más grande en el proceso térmico, el cual promueve la formación de estados químicos con alta participación de átomos de carbono en su estructura.

2 Tratamiento de foto-irradiación:

- 2.1 Se formaron grupos funcionales $C=O$ y $-C-O-C$ como función del tiempo de irradiación, los cuales pueden ser producto de oxidación del material.
- 2.2 Se identificaron 10 estados químicos que se formaron debido a la irradiación del EPS, 8 con dobles enlaces y 2 con triples enlaces que indican fragmentación, oxidación y carbonización de la estructura del EPS debido a la degradación de algunos anillos de benceno.
- 2.3 El tratamiento de foto-irradiación tiene un efecto simultáneo de carbonización, hidrogenación y oxidación en el EPS que se propaga hasta 60 nm de profundidad.

La deshidrogenación y oxidación fueron mayores en la superficie del material con 6.4 % y 9.7%, respectivamente, lo que sugiere que las especies degradadas en la superficie del material absorben la radiación UV y disminuyen su penetración hacia la parte interior.

2.4 Se consideró el porcentaje de oxidación como una representación de la degradación ya que tiene el mayor efecto en la superficie del material.

3 Termo-foto degradación:

3.1 Se formaron grupos químicos con dobles enlaces consecutivos $=C=$ como producto de la parte térmica de la radiación solar y de grupos $C=O$ y $C-O-C$ resultado de la radiación UV proveniente del Sol que indican degradación del EPS.

3.2 Se identificaron 9 estados químicos que se formaron como resultado del tratamiento de radiación solar concentrada, 5 con dobles enlaces y 2 con triples enlaces, los cuales indican oxidación, carbonización, deshidrogenación y oxidación del material.

3.3 La carbonización se incrementó hasta 18.4% en 60 nm de profundidad. La oxidación aumentó hacia la parte interna en 3.7% y la hidrogenación disminuyó hasta 16.9% en el interior del EPS, debido a la combinación de la foto y termo degradación en donde la radiación UV degrada la parte superficial del material, mientras que la radiación IR se propaga hacia el interior.

3.4 El principal efecto lo tiene la carbonización por lo que se consideró como una representación del porcentaje de la termo-foto degradación, la cual promueve la formación de estados químicos con alta participación de átomos de carbono en su estructura.

4 Degradación en intemperie

4.1 Se formaron grupos funcionales $=C=$ a partir de las 18 semanas de exposición a intemperie, los cuales indican degradación del EPS producto de la deshidrogenación y/o ruptura de las cadenas del polímero.

4.2 Se comparó el tiempo aproximado en que se formaron los grupos $=C=$ en el CS y en intemperie, los resultados indican una diferencia aproximada de 9 semanas, lo que indica que la degradación del EPS en el CS inicia antes que en intemperie.

5 Modelo matemático RNA

- 5.1 A partir de una base de datos obtenida de experimentos limitados de termodegradación del poliestireno expandido, se logró incrementar el volumen de dichos datos con la utilización de RNA, de tal forma que fue posible su entrenamiento y permitió obtener una proyección del comportamiento de la degradación térmica en un periodo de tiempo mayor al permisible con muestras de degradadas en laboratorio.
- 5.2 El tiempo que implica el análisis de la termodegradación del poliestireno expandido es elevado, por lo que al utilizar la RNA con datos experimentales para su entrenamiento y la estimación de nuevos datos, se disminuye considerablemente el tiempo de procesamiento y de análisis, así como los costos de caracterización.
- 5.3 La estimación realizada por la RNA proporciona información respecto al porcentaje de carbonización, el cual sugiere que éste sufrirá una disminución respecto al perfil de profundidad del EPS y se incrementará en la superficie en función del tiempo de calentamiento a 77.37% a 18 h. Pese a que los resultados obtenidos por la red fueron debidamente validados, es deseable su comprobación y análisis experimental con XPS.

6.2 Aportaciones

Las aportaciones de este trabajo son las siguientes:

- a) La implementación de una forma de obtener el porcentaje de degradación del poliestireno expandido mediante el cálculo del porcentaje de carbonización, oxidación y deshidrogenación.
- b) La viabilidad de utilizar el Concentrador Solar para degradar el poliestireno expandido.
- c) La utilización de modelos de aproximación empleados en el área de Inteligencia Artificial, como las RNA, para calcular y estimar el porcentaje de degradación del poliestireno expandido en escenarios en los que se dispone de poca información, permitieron conocer la degradación probable que el material tendría en mayores tiempos de calentamiento y profundidad a los obtenidos experimentalmente.
- d) Se logró integrar una base de datos con resultados de degradación de hasta 17 h de exposición. Esta base de datos es un recurso científico que puede ser utilizado en otras investigaciones en el área de materiales.

6.3 Líneas abiertas

Se reportaron en esta Tesis los resultados más importantes de la degradación foto-térmica de muestras comerciales de EPS, en donde la hipótesis planteada se cumple debido a que la concentración solar incrementa la degradación del poliestireno expandido.

Se pueden realizar estudios adicionales que proporcionarían mayor información sobre la degradación del EPS, además de complementar el análisis realizado, los cuales son:

- a. Analizar los cambios en la estructura química de muestras de EPS con degradación mecánica previa y comparar los resultados con los obtenidos en esta Tesis, ya que es una posible alternativa para lograr una degradación en menor tiempo.
- b. Analizar los productos volátiles que se generan durante la exposición de las muestras en el concentrador solar para determinar si son dañinos a la atmósfera.
- c. Realizar mediciones de radiación dentro y fuera del CS durante un año y comparar los resultados con respecto al año medido. Se sugiere medir la radiación con otro conjunto de sensores para que los valores tanto dentro como fuera del CS se registren en el mismo instante.
- d. Obtener los porcentajes de carbonización, hidrogenación y oxidación de muestras de EPS degradadas en periodos sin lluvia y con residuos de comida, para comparar los resultados con los obtenidos en esta Tesis.
- e. Analizar las muestras degradadas en intemperie mediante XPS para calcular los porcentajes de carbonización, hidrogenación y oxidación y compararlos con respecto a los de las muestras expuestas al concentrador solar.
- f. Termodegradar muestras de EPS en los mismos intervalos de calentamiento utilizados en la estimación del modelo de RNA (8-17 h) y analizar las muestras mediante XPS para calcular el porcentaje de carbonización, de tal manera que los valores estimados por la RNA se corroboren experimentalmente.
- g. Incrementar los datos de entrada en el modelo de RNA para estimar el porcentaje de degradación del EPS en periodos mayores a los obtenidos por la red.
- h. Realizar el análisis XPS con tiempos de erosión de 120 y 150 s, en las muestras de EPS expuestas a 1-7 h de calentamiento y obtener el porcentaje de carbonización para comparar los valores estimados por el modelo de RNA presentados en esta Tesis.

6.4 Publicaciones

- a) I.S. Mejía Torres., M. Sánchez Pozos., I.G Martínez Cienfuegos., E. Colín Orozco, *Cuantificación del recurso solar disponible para la foto-termo degradación acelerada de polímeros*, en Ingeniería en desarrollo sustentable. FIUAEM, 2016. ISBN: 978-607-422-702-4.
- b) Indira. S. Mejía Torres., Elena Colín-Orozco., Ma. Guadalupe Olayo., Iván G. Martínez., Miriam Sánchez Pozos., Francisco González Salgado., and Guillermo J. Cruz, *Carbonization, hydrogenation and oxidation in the thermal degradation of expanded polystyrene*. Journal of Materials Science, 2017. 53: p. 2268-2276.
- c) Indira. S. Mejía Torres., Elena Colín-Orozco., Ma. Guadalupe Olayo., Iván G. Martínez., Rosa M. Valdovinos Rosas., Miriam Sánchez Pozos., Guillermo J. Cruz, *Chemical effect of photo-irradiation in expanded polystyrene studied by XPS*. Polymer Bulletin (enviado, en revisión).

6.5 Participaciones en Congresos

- a) “Análisis teórico-experimental de la foto-termo degradación acelerada de diversos polímeros empleando concentración solar”, en XXXIX semana de Energía Solar, “Energías Renovables para la Sustentabilidad”, Centro de Convenciones de Campeche XXI, del 7 al 9 de octubre de 2015.
- b) “Cálculo del índice carbonilo del poliestireno expandido sometido a termodegradación empleando un diseño experimental”, en XXXVII encuentro nacional de la AMIDIQ, Puerto Vallarta, Jalisco, México, del 3 al 6 de mayo del 2016.
- c) “Cuantificación del recurso solar disponible para la foto-termo degradación acelerada de polímeros” en el 2° Congreso Internacional en Ingeniería en Desarrollo Sustentable, Facultad de Ingeniería, Toluca México, del 11 al 13 de mayo del 2016.
- d) “Análisis teórico-experimental de la foto-termo degradación acelerada de diversos polímeros empleando concentración solar”, semana de la Facultad de Ingeniería, XLVIII “Sustentabilidad en la Ingeniería”, Toluca México, del 11 al 14 de Mayo 2015.
- e) “Estudio estructural del poliestireno expandido sometido a tratamiento térmico”, en la semana de la Facultad de Ingeniería, XLIX ,Toluca México, 13 de Mayo 2016.

- f) “Termodegradación de poliestireno expandido para evaluar su biodegradabilidad”, en el XXVI Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN, Ocoyoacac, Edo. de México, 7 de diciembre de 2016.

- g) “Comparison of carbonization, hydrogenation and oxidation involved in thermal and photo degradation of expanded polystyrene”, en el 4th US-México Symposium on Advance in Polymer Science, XXX Congreso Nacional de la S.P.M., Los Cabos, B.C., 3-7 de Diciembre 2017.

ANEXOS

ANEXO A. Día representativo de la radiación diaria promedio mensual

La Organización Meteorológica Mundial recomienda realizar mediciones cada 10 minutos para generar información precisa de la radiación solar que incide sobre la superficie de la tierra con la finalidad de estudiar su comportamiento y disponibilidad [79], sin embargo, se han realizado diversos modelos que estiman la radiación global diaria promedio mensual y establecen los días promedios representativos de cada mes [16] [80], los cuales se consideran que coinciden con el valor medio mensual de la irradiación global diaria del mes al que representa (Tabla A.1), que para fines prácticos es muy útil para reducir la cantidad de cálculos a realizar [81].

Tabla A.1. Día promedio representativo del mes [16].

Mes	Número de día	Promedio de día del mes	
		Día	n
Enero	i	17	17
Febrero	$31 + i$	16	47
Marzo	$59 + i$	16	75
Abril	$90 + i$	15	105
Mayo	$120 + i$	15	135
Junio	$151 + i$	11	162
Julio	$181 + i$	17	198
Agosto	$212 + i$	16	228
Septiembre	$243 + i$	15	258
Octubre	$273 + i$	15	288
Noviembre	$304 + i$	14	318
Diciembre	$334 + i$	10	344

Anexo B. Diseños de experimentos

En este apartado se presentan los resultados de los diseños factoriales 2^3 aplicados a la foto y termo degradación del EPS con la finalidad de obtener el tiempo de exposición de las muestras en el concentrador solar y para analizar si el EPS se degradaba a la temperatura aproximada promedio del concentrador solar, así como para analizar si el tratamiento de degradación mecánica aplicado a las muestras de EPS en donde se disminuyó el espesor, tenía influencia en la degradación del material.

B.1 Termodegradación

De acuerdo al diseño factorial planteado para los diferentes tratamientos, en la Tabla B-1 se muestra la variable de respuesta, Índice Carbonilo (IC) para cada uno de los tratamientos obtenida del análisis realizado por Espectroscopía Infrarroja con ATR, el cual se describe en el siguiente apartado.

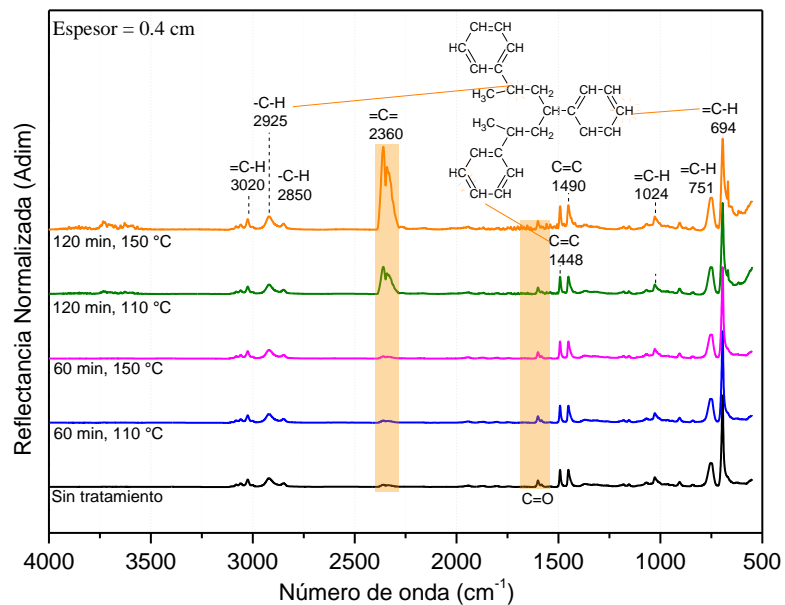
Tabla B-1. Variable de respuesta, IC, en el proceso de termodegradación.

Tratamiento	IC
1	0.79
2	0.66
3	2.62
4	2.36
5	1.14
6	1.37
7	0.98
8	2.73

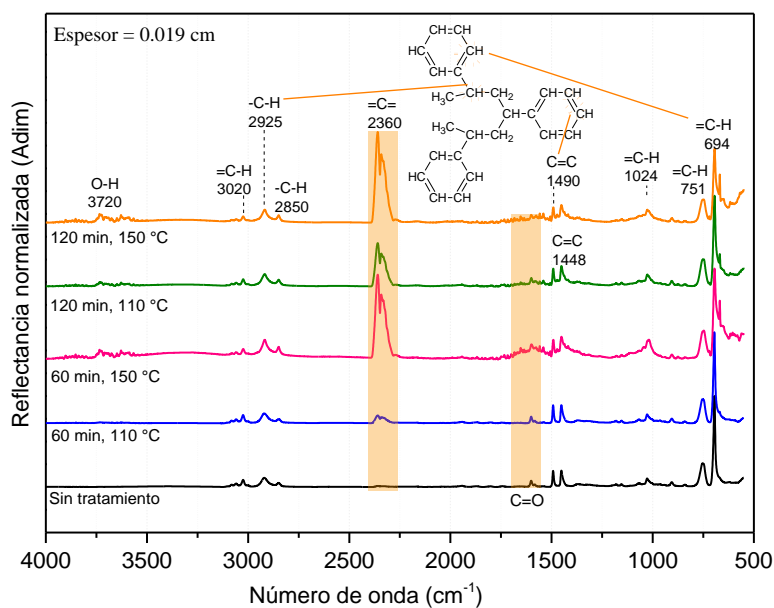
B.1.1 Grupos funcionales

La Figura B-6-1a-b presenta los espectros ATR-IR para cada una de las muestras expuestas a los diferentes factores de tiempo y temperatura. Los datos fueron normalizados en relación a la intensidad más alta de absorbancia (694 cm^{-1}). El análisis de los resultados se centra en dos zonas: la primera pertenece a la evolución de la señal centrada en 2360 cm^{-1} , la cual se forma durante el tratamiento y corresponde a dobles enlaces consecutivos, $=C=$, que pueden ser combinaciones con oxígeno debido a la deshidrogenación de las cadenas poliméricas, lo cual sugiere ruptura de cadenas del polímero debido al tratamiento térmico. La segunda región se encuentra alrededor de $1737\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ asignada a grupos carbonilo ($C=O$), los cuales no forman parte de la estructura del EPS. Se observa un incremento en esta región en las muestras con espesor de 0.019 cm sometidas a 150 °C y a 60 min y 120 min (Figura B-6-1b). Las muestras sin comprimir, de 0.4 cm de espesor (Figura B-6-1a), se mantienen prácticamente constantes en la segunda región, esto significa que las muestras de menor espesor se encuentran en un estado de degradación mayor debido a la presencia del grupo $C=O$, el cual indica oxidación del material [37] [82] [83] [84]. El grupo funcional $C=O$ se puede formar debido a la fragmentación o deshidrogenación del EPS, que de acuerdo al mecanismo de degradación

reportado por varios autores [11] [19] [63], el inicio de la degradación del EPS sucede debido a la pérdida del átomo de hidrógeno en el segmento alifático.



a) Espesor de 0.4 cm



b) Espesor de 0.019 cm

Figura B-6-1. Evolución de los grupos funcionales del EPS sometido a tratamiento térmico bajo condiciones de tiempo y temperatura del diseño factorial.

De acuerdo a los resultados que se obtuvieron en el análisis IR-ATR, se calculó el Índice Carbonilo (IC) como una medida de la proporción de enlaces C-O y C=O que existe en el EPS. Debido a que estos enlaces se forman durante la oxidación y deshidrogenación del material, el IC es usado como un

indicador en los procesos de degradación [37]. Se determinó la relación del área bajo la curva en la región de 1737-1620 cm^{-1} después y antes del tratamiento térmico con la ecuación:

$$IC = \frac{A_{1737-1620(t)}}{A_{1737-1620(0)}} \quad (6.1)$$

La Figura B-6-2 muestra el IC en función de los dos espesores: 0.019 cm y 0.4 cm. Se observa que el IC aumentó con respecto al tiempo y temperatura en los diferentes tratamientos. A 120 min y 150°C, el IC es 2.73 y 1.37 en 0.019 cm y 0.4 cm, respectivamente, lo cual indica que las muestras comprimidas se encuentran en un estado de mayor degradación y que el tratamiento previo a la termodegradación en donde se comprimieron las muestras influye en el proceso de degradación térmica, incrementándola.

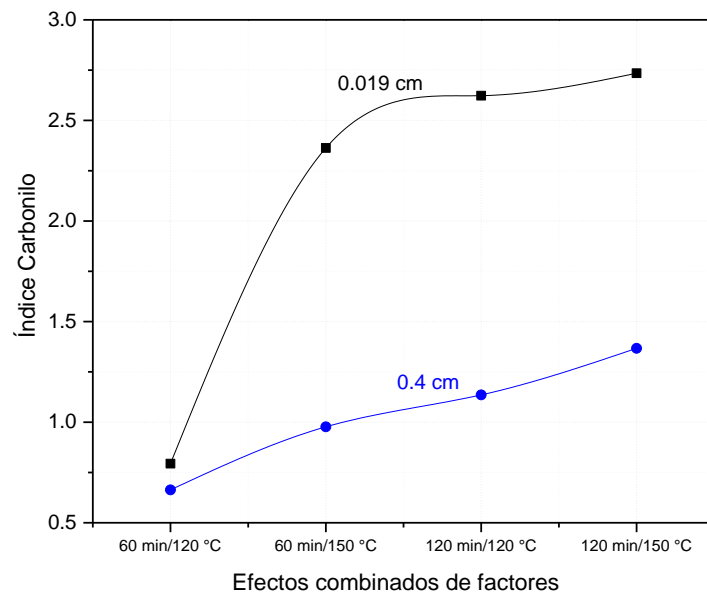


Figura B-6-2. IC de las muestras de EPS de espesor 0.019 y 0.4 cm con las diferentes combinaciones de factores de tiempo y temperatura.

B.1.2 Estructura química superficial

Se realizaron análisis XPS para evaluar la degradación del EPS mediante la evolución de los estados químicos en la superficie y en 30 nm de profundidad del material con respecto a su superficie.

En la Figura B-6-3 se muestran los posibles estados químicos de carbono para la muestra sin tratamiento térmico. Se presentan a detalle solo los datos analizados a 0 h de tratamiento, los resultados a diferente tiempo de exposición fueron analizados de manera similar.

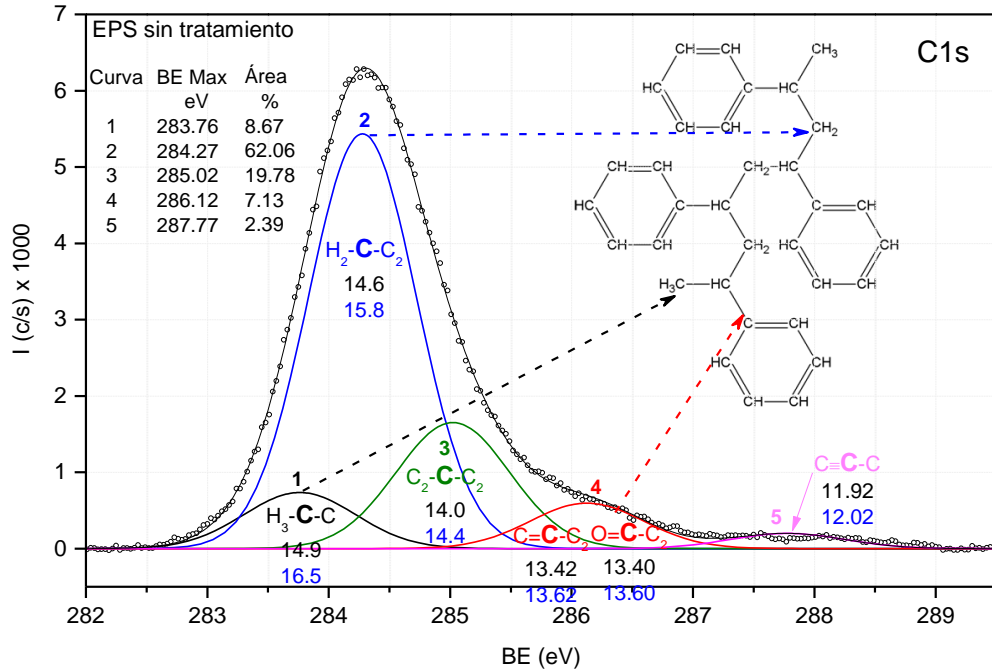


Figura B-6-3. Distribución energética del orbital C1s del EPS sin tratamiento ajustado a curvas internas.

La primer curva deconvolucionada (negra), con el valor más bajo de BE, consta de un estado químico, H_3-C-C (con 14.9 eV de energía de formación), y es parte de algunos segmentos de la estructura del EPS.

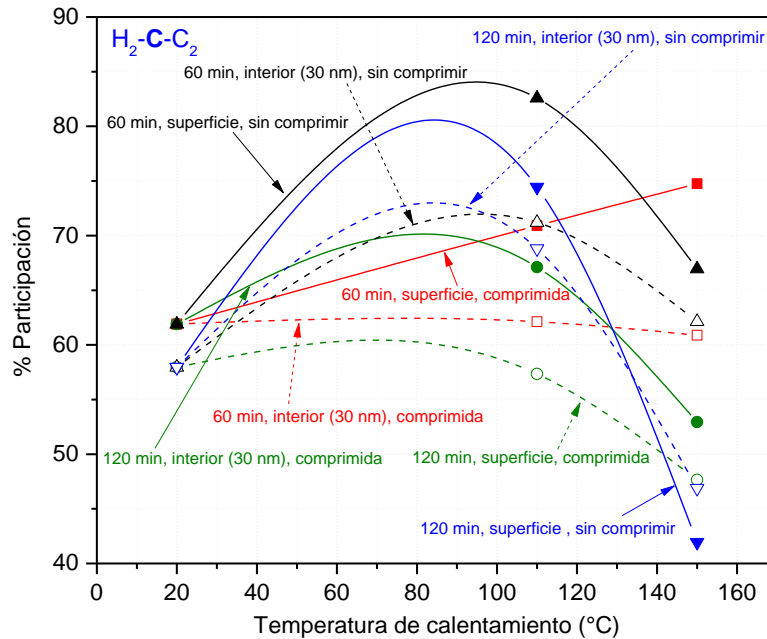


Figura B-6-4. Evolución del estado químico H_2-C-C_2 del EPS expuesto a tratamiento térmico.

La segunda curva (azul) tiene un posible estado químico: H_2-C-C_2 (14.6 eV), que también forma parte de la estructura original, tiene el valor más alto de participación (ver Sección 5.2.2), su evolución en función de la temperatura de calentamiento se muestra en la Figura B-6-4. Se observa que en la mayoría de las muestras, el estado aumenta de temperatura ambiente a 110 °C y disminuye de 110 °C a 150 °C, indicando deshidrogenación en este intervalo de temperatura, también se muestra que el EPS en la superficie expuesto a 120 min es el que tiene el mayor porcentaje de deshidrogenación.

La tercer curva (verde), tiene el estado químico: C_2-C-C_2 (14 eV), que no corresponde a la estructura del EPS, indicando carbonización posiblemente debida al calentamiento. Este estado decrece de temperatura ambiente a 120 °C en la mayoría de los tratamientos y se incrementa de 120 a 150 °C, lo cual indica carbonización del EPS (Figura B-6-5).

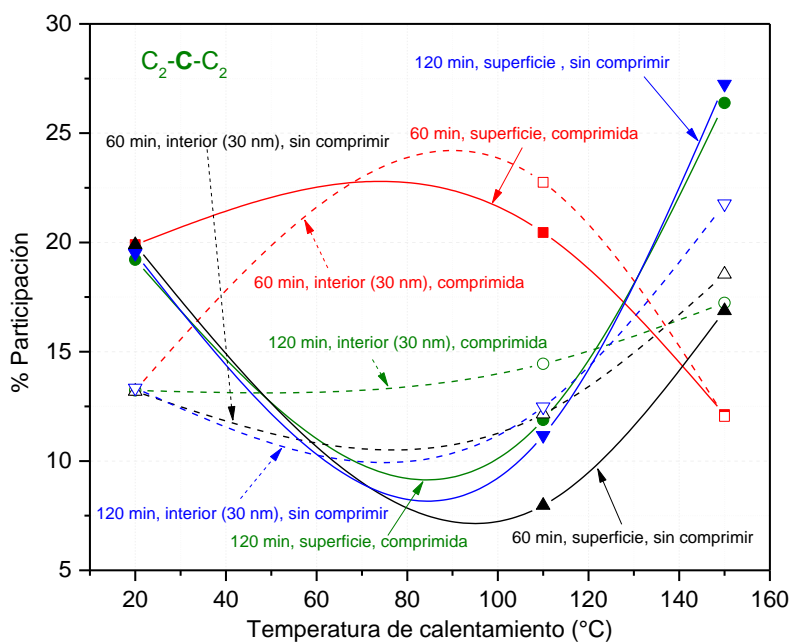


Figura B-6-5. Evolución del estado químico C_2-C-C_2 del EPS expuesto a tratamiento térmico.

La cuarta curva, tiene los estados químicos: $O=C-C_2$ (13.62 eV) y $C=C-C_2$ (13.40 eV), de los cuales solo el segundo estado puede ser identificado en la estructura del EPS, el primero es oxidación del material. La quinta curva tiene un posible estado químico: $C\equiv C-C$ (12.02 eV), corresponde a carbonización del polímero y presenta el mismo comportamiento que el estado anterior, indica ruptura de algunos anillos del EPS (Figura B-6-6). Se observa que las muestras que tienen mayor carbonización son las expuestas a 120 min en la superficie.

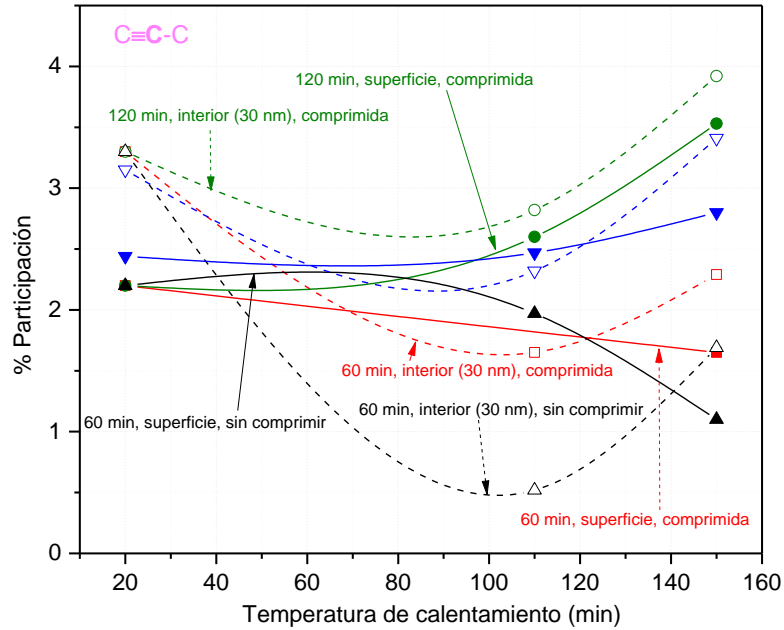
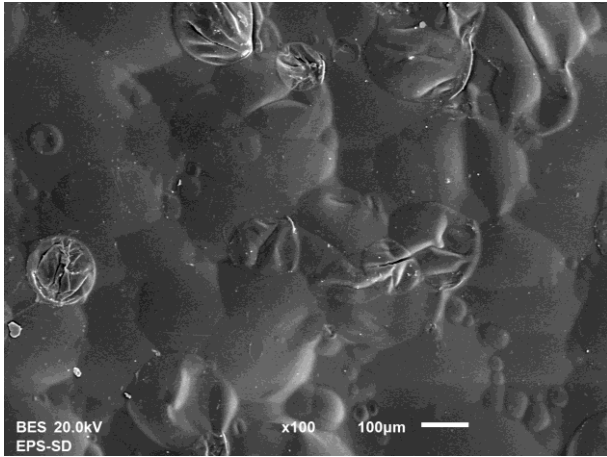


Figura B-6-6. Evolución del estado químico C≡C-C del EPS sometido a tratamiento térmico.

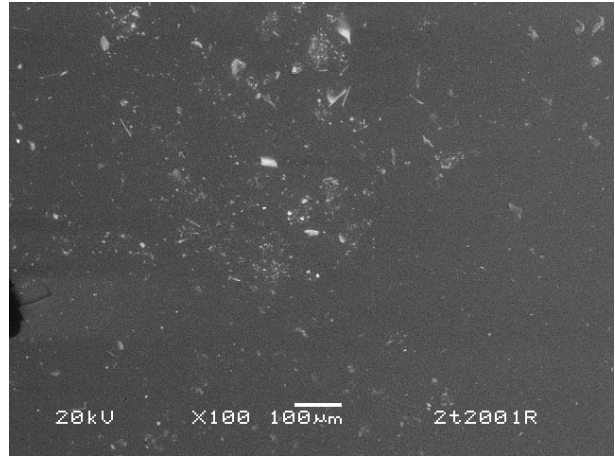
Los resultados anteriores indican que la degradación del EPS ocurre entre 110 °C y 150 °C. Para cuantificar la degradación, es necesario calcular los porcentajes de carbonización, hidrogenación y oxidación, procedimiento que se realizó en la Sección 5.2.2.3 para el tratamiento de termodegradación de muestras de EPS sometidas a intervalos de tiempo equivalentes al concentrador solar, lo cual es uno de los objetivos de este trabajo de investigación.

B.1.3 Análisis morfológico

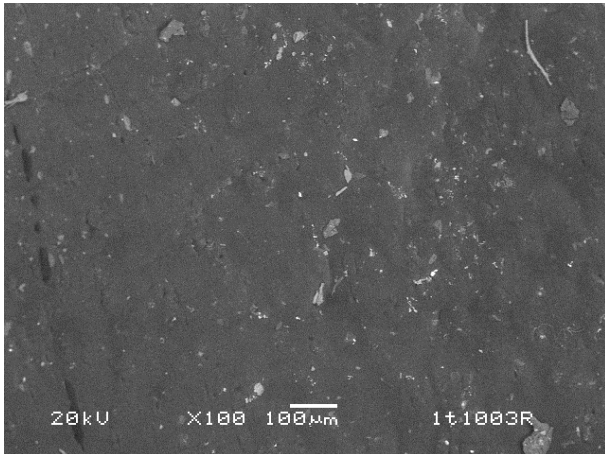
En la Figura B-6-7a se presenta la morfología de la superficie del EPS sin tratamiento. Se observa una superficie homogénea con algunas burbujas. En la Figura B-6-7b-c se presentan las muestras comprimidas y sin comprimir expuestas a 110 °C y 1h, las cuales tienen una reducción de las burbujas en la superficie. Estos resultados pueden deberse a que 110 °C está justo por debajo del valor de la temperatura de transición vítrea del PS [35], en donde las cadenas del polímero inician su movimiento provocando la pérdida de la expansión de las burbujas en la superficie. Con el incremento del tiempo y temperatura para ambos espesores, se observa erosión de material así como fisuras, que se incrementa en las muestra de menor espesor (Figura B-6-7d-e).



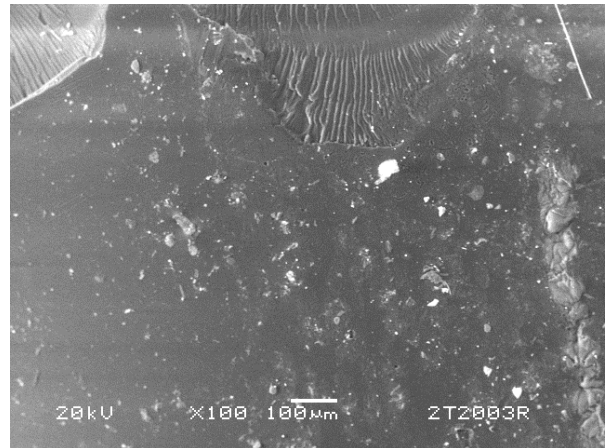
a) Sin degradar



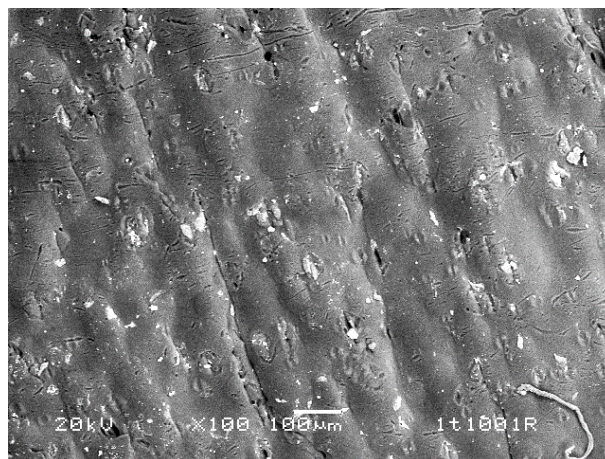
b) 1 h, 110 °C y 0.019 cm



c) 1 h, 110 °C y 0.04 cm



d) 2 h, 150 °C y 0.4 cm



e) 2 h, 150 °C y 0.019 cm

Figura B-6-7. Morfología del EPS antes y después del tratamiento térmico según diseño factorial.

B.1.4 Análisis de Varianza

Para estudiar los efectos de los factores principales, se realizó el análisis de varianza (ANOVA)⁴ del diseño factorial 2³. Se utilizó el software estadístico Minitab 16® que permite determinar cuáles de los factores presentan un efecto significativo sobre la termodegradación del polímero. La Tabla B-2 muestra parte del ANOVA del diseño factorial, en donde los factores tiempo y temperatura son los que tienen mayor influencia en la termodegradación; también existe interacción entre la temperatura-tiempo y espesor, en donde el efecto tiene un valor de 0.34.

Se ha reportado que cuando P es menor a 0.05, los factores tienen un efecto significativo en la variable de respuesta [65], los resultados muestran que los 3 factores estudiados influyen en el proceso de degradación térmica del EPS.

Tabla B-2. Variabilidad de los factores para el diseño factorial 2³ de la termodegradación.

Factor	Efecto	Coefficiente P
A: Espesor	-1.09	0
B: Tiempo	0.77	0
C: Temperatura	0.56	0
AB	-0.33	0.001
AC	-0.28	0.003
BC	-0.38	0
ABC	0.34	0.001

La Figura B-6-8 muestra los efectos principales para la variable de respuesta: Índice Carbonilo, esto es, los cambios en el IC producidos por un cambio en el nivel de los factores tiempo, temperatura y espesor. Los factores tiempo y temperatura en sus niveles altos (120 min y 150 °C) presentan un IC mayor que en los efectos bajos (60 min y 110°C), sin embargo, en el espesor, el IC es mayor en el nivel bajo (0.019 mm), esto sugiere que la compresión previa aplicada al EPS aumenta su degradación.

⁴ Una de las aplicaciones del análisis de varianza es cuando en un experimento son investigados uno o más factores (variables), con el objetivo de estudiar su variabilidad total asociada a los efectos de cada factor y a sus posibles interacciones.

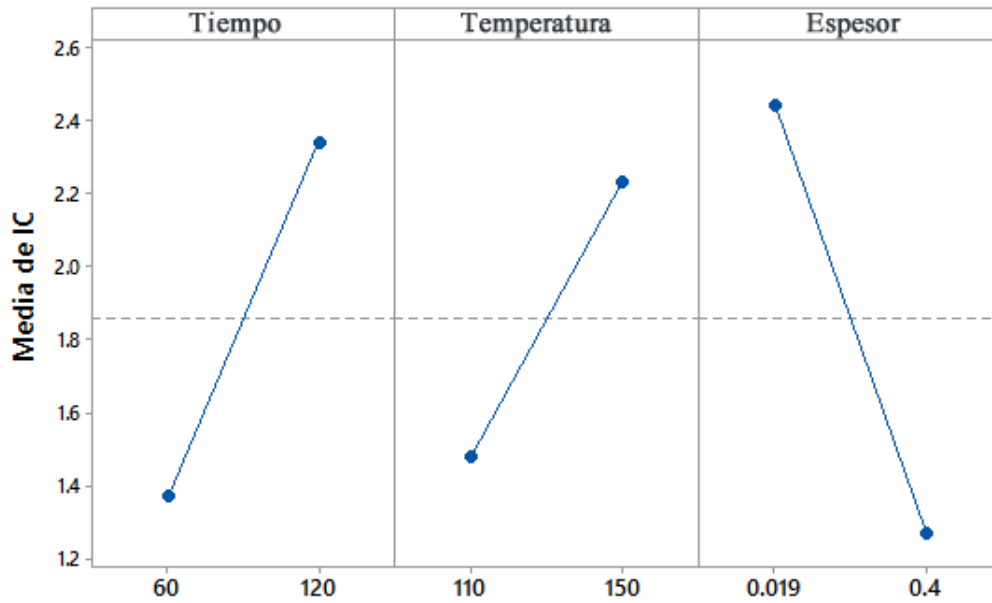


Figura B-6-8. Efectos principales en la termodegradación del EPS⁵.

En la Figura B-6-9 se presenta la interacción de los factores en la termodegradación del EPS, la cual no es significativa, sin embargo la combinación entre el espesor y la temperatura es la que más difiere de la suma de sus efectos principales.

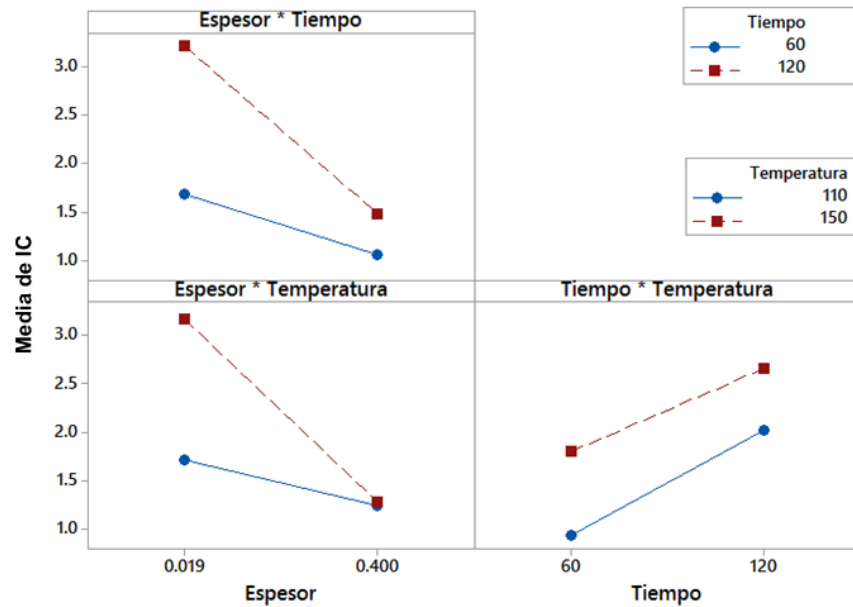


Figura B-6-9. Interacciones⁶ en la termodegradación del EPS

⁵ El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor.

⁶ Las interacciones son cuando el efecto de un factor depende del nivel que se elige para los otros factores.

Con el análisis estadístico se observó que existe interacción entre los factores temperatura, tiempo y espesor en la degradación térmica del EPS y que el nivel bajo de espesor es el que tiene mayor influencia en la degradación del material debido a la compresión previa que se le realizó y que generó su degradación.

Los resultados son acordes a los obtenidos con FTIR-ATR en donde las muestras comprimidas tuvieron el mayor IC (Sección B.1.1).

B.2 Fotodegradación

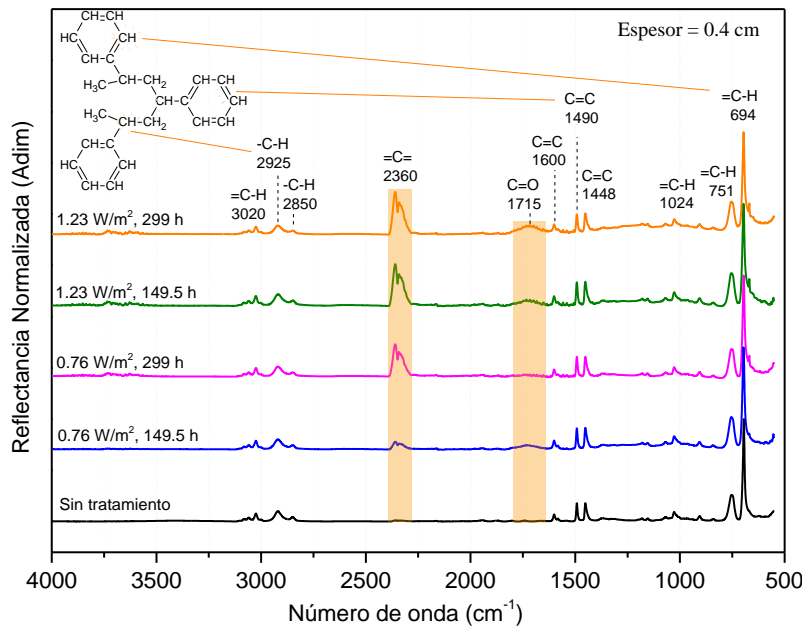
Con base en el diseño factorial planteado para la fotodegradación, en la Tabla B-1 se muestra la variable de respuesta IC, para cada uno de los tratamientos, obtenida del análisis realizado por Espectroscopía Infrarroja con ATR, el cual se describe en la siguiente Sección.

Tabla B-3. Variable de respuesta, IC, en el proceso de fotodegradación.

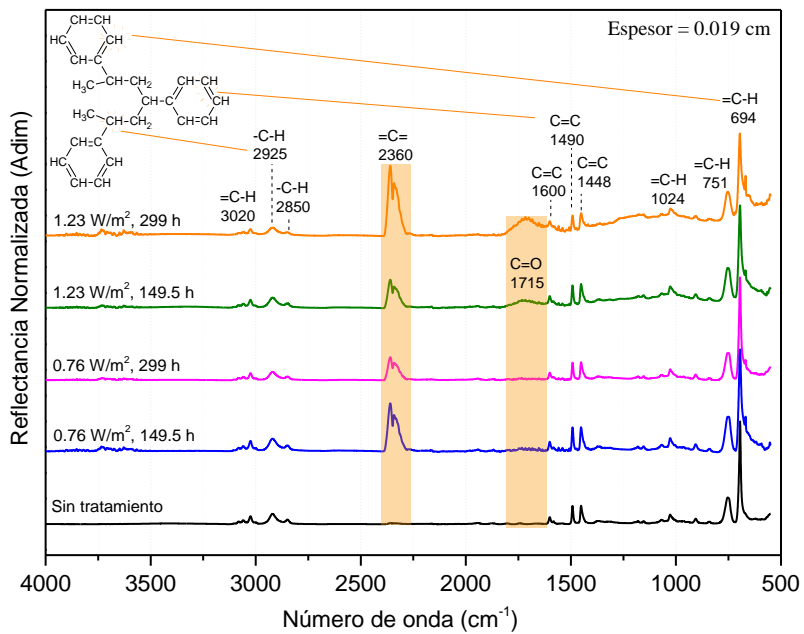
Tratamiento	IC
1	4.01
2	4.94
3	6.11
4	8.78
5	8.04
6	11.38
7	12.52
8	27.14

B.2.1 Grupos Funcionales

La Figura B-6-10 presenta los espectros ATR-IR para cada una de las muestras tratadas en los diferentes factores de tiempo e irradiancia. Los datos fueron normalizados en relación a la intensidad más alta de absorbancia (694 cm^{-1}). Los cambios principales en los espectros se observaron en las bandas centradas 1715 cm^{-1} y 2360 cm^{-1} , en donde la primera banda corresponde a la formación de grupos con dobles enlaces consecutivos $=C=$, los cuales pueden ser combinaciones con Carbono y/o Oxígeno y/o enlaces triples $C\equiv C$, y pueden ser producto de la deshidrogenación y/o ruptura de las cadenas del polímero. Su intensidad es mayor en las muestras con menor espesor (Figura B-6-10b), en comparación con las de mayor espesor (Figura B-6-10a), lo cual indica que las muestras comprimidas se encuentran en mayor estado de degradación. La banda centrada en 1715 cm^{-1} se forma a partir en el factor alto de irradiancia, 1.23 W/m^2 , y se puede asociar a grupos carbonilo $C=O$ [11] [63] [76] [77] los cuales se forman en el EPS debido a oxidación promovida durante la irradiación. La intensidad de la banda es mayor en la muestra comprimida, lo cual indica que su degradación es mayor.



a) Espesor de 0.4 cm



b) Espesor de 0.019 cm

Figura B-6-10. Evolución de los grupos funcionales del EPS sometido a tratamiento de foto irradiación bajo condiciones de tiempo e irradiancia del diseño factorial.

La Figura B-6-11 muestra el IC en función de las diferentes combinaciones de tiempo e irradiancia de las muestras de espesor de 0.019 cm y 0.4 cm. Se observa que el IC aumentó con respecto al tiempo e irradiancia en los diferentes tratamientos. Los valores más altos de IC son 12.55 y 27.14 para las muestras expuestas a 299 min y 1.23 W/m², con espesores de 0.4 y 0.019 cm, respectivamente, lo cual indica que el tratamiento previo a la fotodegradación en donde se comprimió el EPS influye en el proceso de degradación, incrementando su degradación.

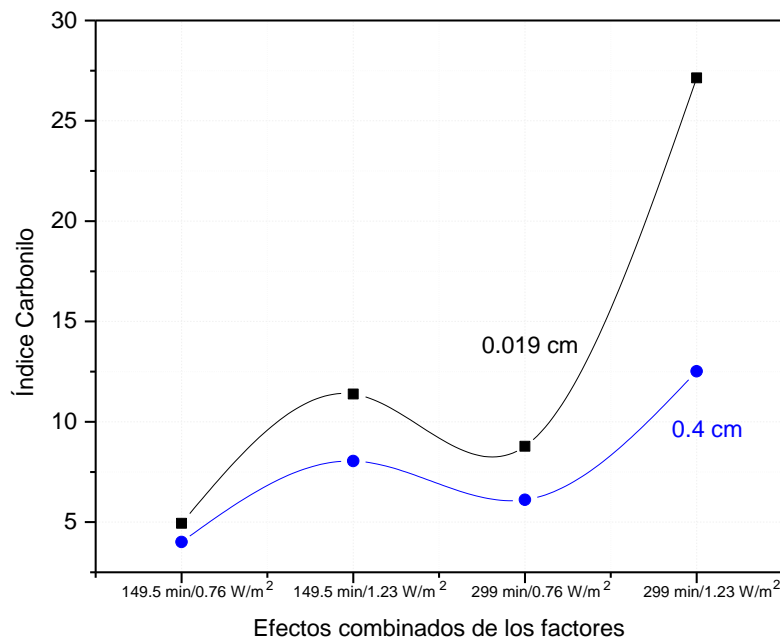
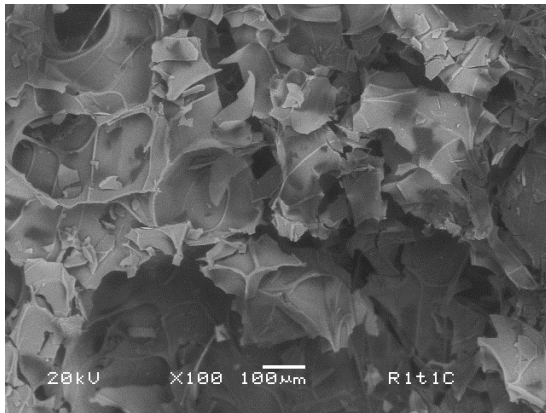


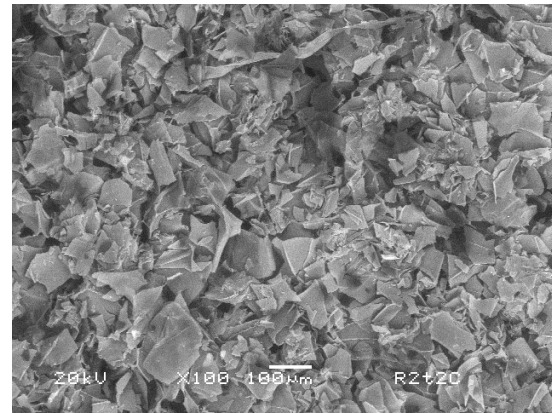
Figura B-6-11. IC de las muestras de EPS de espesor 0.019 y 0.4 cm con las diferentes combinaciones de factores de tiempo e irradiancia.

B.2.2 Análisis morfológico

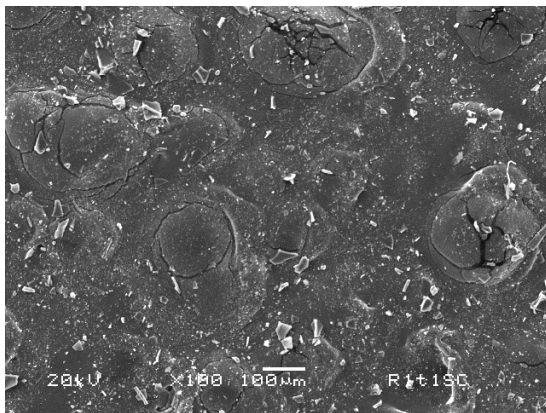
En la Figura B-6-12a-b se presenta la superficie de las muestras de EPS comprimidas, a 299 h de tratamiento y a 0.76 W/m² y 1.23 W/m², respectivamente, se observa ruptura de las membranas del EPS que se incrementa con la irradiancia más alta (Figura B-6-12b). La Figura B-6-12c-d presenta las muestras sin comprimir, en las mismas condiciones de tiempo e irradiancia que las comprimidas, las perlas expandidas de PS (ver Sección 5.2.3) se reducen en la superficie y aparecen algunas grietas, sin embargo no existe ruptura de las membranas del material, lo cual indica que tuvieron menor degradación que las muestras comprimidas.



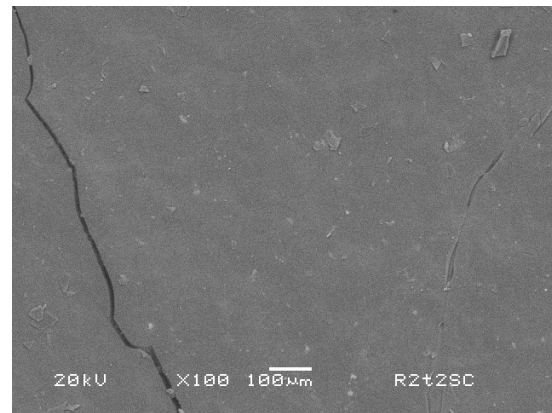
a) 0.76 W/m², 299 h y 0.019 cm



b) 1.23 W/m², 299 h y 0.019 cm



c) 0.76 W/m², 299 h y 0.4 cm



d) 1.23 W/m², 299 h y 0.4 cm

Figura B-6-12. Morfología del EPS después del tratamiento de irradiación según diseño factorial.

B.2.3 Análisis de Varianza

La Tabla B-4 muestra parte del ANOVA del diseño de la fotodegradación, se observa que la irradiancia y el tiempo son los factores que tienen mayor influencia en el IC, también existe interacción entre los factores irradiancia y tiempo.

Tabla B-4. Variabilidad de los factores para el diseño factorial 2³ de la fotodegradación.

Factor	Efecto	Coefficiente P
A: Irradiancia	8.72	0
B: Tiempo	6.64	0
C: Espesor	-5.53	0
AB	3.63	0
AC	-3.80	0
BC	-3.35	0
ABC	-2.43	0

El valor P es cero en todas las combinaciones de factores, lo que indica que la irradiancia, tiempo y espesor tienen efecto sobre la fotodegradación del EPS.

La Figura B-6-13 muestra los efectos principales para la variable de respuesta, Índice Carbonilo, el espesor menor tiene mayor influencia en la degradación del EPS debido al tratamiento previo de compresión mecánica.

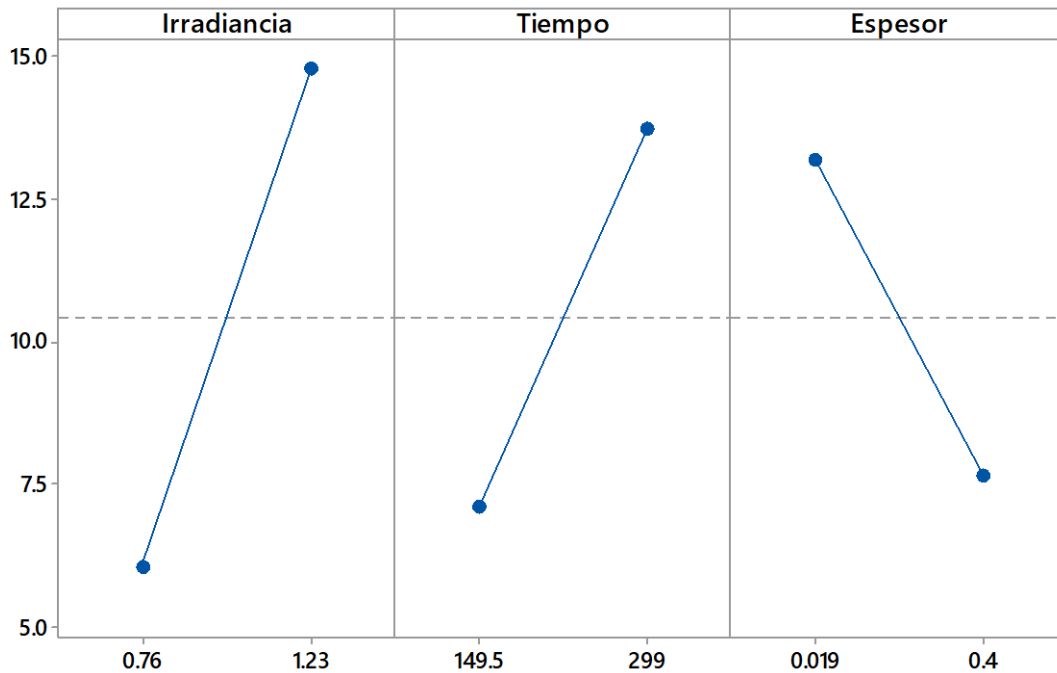


Figura B-6-13. Efectos principales en la fotodegradación del EPS.

Los resultados concuerdan con los obtenidos con espectroscopia infrarroja con ATR en donde las muestras con menor espesor son las que presentan mayor degradación.

En la Figura B-6-14 se presenta la interacción de los factores en la fotodegradación del EPS, en la cual el efecto con mayor diferencia lo tiene la combinación de la irradiancia con el espesor sobre el índice carbonilo.

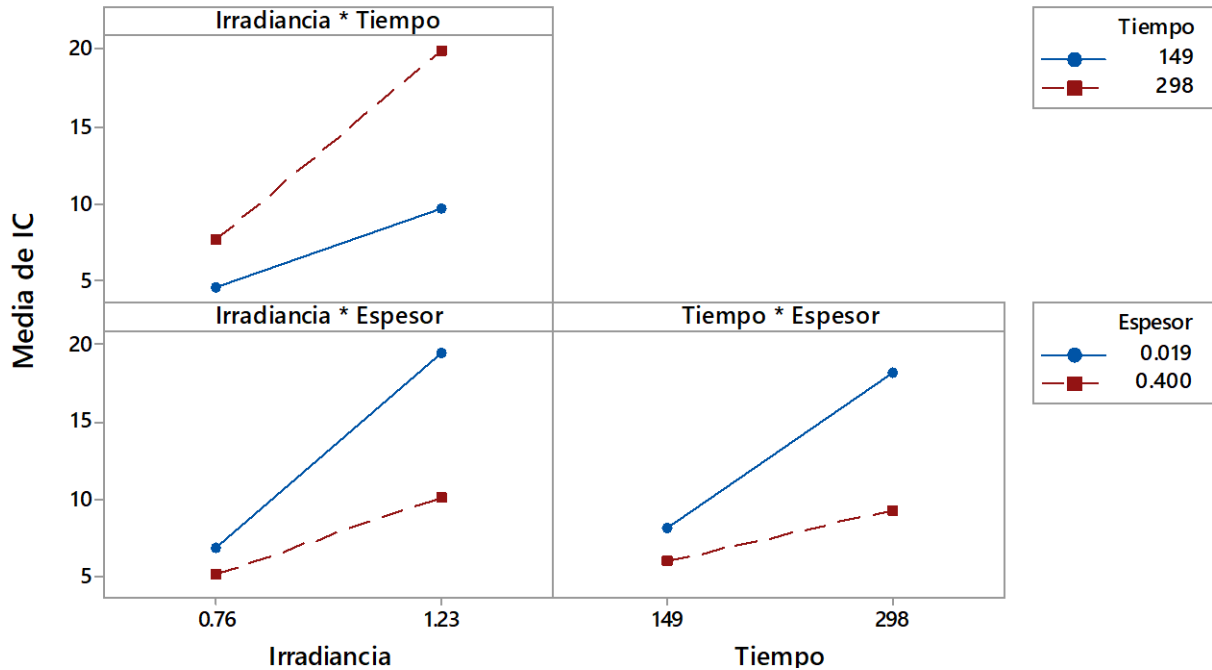


Figura B-6-14. Interacciones en la fotodegradación del EPS.

Con los diseños planteados se encontró que los cambios principales en el IC son producidos por los factores tiempo y temperatura en la termodegradación y por la irradiancia y tiempo en la fotodegradación. Los resultados mostraron que el efecto mayor sobre la degradación lo tiene el espesor en las muestras comprimidas.

El análisis factorial fue el punto de partida para proponer el tiempo de degradación de las muestras expuestas a los 4 sistemas, debido a que los resultados mostraron que con el tiempo establecido en el diseño factorial fue posible degradar el EPS.

ANEXO C. Técnicas de Caracterización

C.1 Espectroscopía Infrarroja

La materia está formada por moléculas que poseen movimientos vibracionales propios de sus átomos, capaces de absorber energía electromagnética; si la energía aplicada a una molécula coincide con la frecuencia necesaria para acoplarse a esos movimientos vibracionales, es posible detectar los grupos funcionales a partir de las absorciones observadas en la región infrarroja media del espectro electromagnético, que comprende el intervalo entre 4000 y 200 cm^{-1} [85].

La espectroscopía infrarroja es una técnica cuantitativa que se usa para identificar los grupos funcionales. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de radiación infrarroja hacia el interferómetro, donde el haz se divide y recombina para incidir y atravesar la muestra, generando movimientos vibracionales en la molécula, que provoca absorción, por parte de esta; mientras que las que no vibran se envían a un detector, el cual grafica la cantidad de radiación infrarroja no absorbida, conocido como interferograma; el analizador lo procesa para obtener el espectro que muestra la intensidad del haz recibido como transmitancia o absorbancia contra número de onda (cm^{-1}) [39].

La técnica de reflectancia total atenuada (ATR) se utiliza para obtener espectros infrarrojos superficiales de muestras opacas que son de difícil análisis por un espectrómetro infrarrojo de transmisión [86]. La muestra se coloca sobre un cristal, se hace incidir un haz, éste penetra micrómetros en la muestra y se refleja nuevamente en el cristal, el haz refleja varias veces dentro del cristal antes de enviar las señales al detector.

C.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Los análisis por espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy), o espectroscopia de electrones para análisis químico (ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis) son estudios sobre la superficie de los materiales, en donde la profundidad es de pocos nanómetros [73] [87]. La técnica permite conocer el porcentaje elemental (con excepción del hidrógeno y del helio) así como los principales estados químicos de la superficie. Un estado químico es un átomo que está unido a otros átomos tomando en cuenta todas sus posibilidades de enlace y está relacionado con su energía de formación, es la suma de todas las energías de enlace atómico que participan en el estado [72, 88]. Este estudio es importante porque todos los materiales sólidos interactúan con sus alrededores a través de la superficie y la degradación puede iniciar a través de su ésta.

Esta técnica consiste en irradiar una muestra sólida con un haz primario de rayos X monocromático, lo cual excita los niveles electrónicos internos de los átomos. El impacto de este haz con la superficie da como resultado un haz secundario de electrones de la superficie del sólido, que proporcionan información sobre la energía correspondiente a ese nivel del átomo emisor [86].

El espectro es una gráfica de la intensidad de la señal del número de electrones emitidos en función de la energía del orbital (BE), la cual es la energía del orbital antes de ser perturbado, y puede ser calculada si se conoce la energía cinética (E_k) de alguno de los electrones emitidos, como consecuencia de la incidencia de los rayos X de energía conocida $h\nu$

La energía de enlace del electrón o del orbital BE (Binding Energy) se puede calcular mediante la siguiente ecuación [39]

$$BE = h\nu - E_k - w \quad (A.6.2)$$

En esta ecuación, w es la llamada función de trabajo del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide [86].

El espectrómetro de XPS utiliza una fuente de rayos X con electrodos de magnesio o aluminio, la cual emplea un monocromador de cristal, lo que permite examinar porciones de la superficie mucho más pequeñas; cuenta con un sistema de vacío a una presión de 10^{-5} torr o incluso menor (de 10^{-9} a 10^{-10} torr), con el objeto de evitar la atenuación del haz de electrones que salen de la muestra y sean detectados por el analizador y enviados al dispositivo de lectura para que con la información se genere el espectro energético correspondiente [39]. Existen dos tipos de espectros, uno basado en el espectro amplio (survey scan), el cual proporciona el contenido elemental de las muestras y el otro, basado en el espectro detallado de cada elemento, el cual sirve para estudiar los estados químicos [67].

C.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El objetivo de la microscopía es obtener imágenes amplificadas con la mejor resolución posible, con el propósito de estudiar, analizar y conocer con más detalle la morfología superficial de los materiales. El Microscopio Electrónico de Barrido (Scanning Electron Microscope) es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. En principio es utilizado para muestras conductoras, sin embargo en muestras no conductoras se puede utilizar un recubrimiento con algún material conductor como oro.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones emitidos con una fuente de hexaboruro de lantano o tungsteno. La interacción del haz de electrones al recorrer la superficie de interés a lo largo y ancho, provoca que los electrones se dispersen y aparecen señales que, captadas con detectores adecuados, generan imágenes de alta resolución [39]. Un tipo de señal son los electrones secundarios, que son electrones emitidos por el material, como resultado de excitaciones producidas por el haz de electrones incidentes sobre la muestra y describen primordialmente la topografía del relieve del material en observación.

ANEXO D. Redes Neuronales Artificiales

Actualmente, en el área de Ingeniería, el desarrollo de modelos empíricos empleando herramientas computacionales de inteligencia artificial, como las Redes Neuronales Artificiales (RNA), ha ido en aumento principalmente debido a que toda la información proveniente de sistemas basados en fuentes de energía renovables es muy fluctuante, posee demasiado ruido y además el comportamiento de los datos no presenta una tendencia lineal; características para las cuales se encuentran diseñadas estas herramientas computacionales [89].

En este sentido, las RNA deben su popularidad a la citada dificultad para resolver con la eficiencia deseada problemas complejos mediante el uso de una interconexión masiva de neuronas para la realización de cálculos, lo que las hace ver como un procesador distribuido masivamente paralelo hecho de unidades simples de procesamiento, las cuales tienen una propensión natural a guardar conocimiento a través de la experiencia haciéndolo disponible para su uso [90].

En 2001, Kalogirou [91], reporta una revisión bibliográfica, en donde menciona que las RNA son ampliamente aceptadas en sistemas basados en energías renovables debido a que aprenden de ejemplos, son tolerantes a las fallas en el sentido que puede tratar con datos incompletos y no lineales, además que son capaces de desarrollar predicciones y generalizaciones a alta velocidad. Presenta sus aplicaciones de las RNA, en el campo de energía solar, para modelar y desarrollar sistemas de predicción de calentamiento de agua, para la estimación de pérdida de calor en edificios, entre otros. Los errores reportados en sus modelos se encuentran entre 1.8 y 7 %, lo cual sugiere que las RNA pueden ser usadas para otros campos de la energía renovable, tales como radiación solar, sistemas fotovoltaicos y pronósticos del clima.

En 2013, Azadeth [89] y colaboradores, publican una revisión bibliográfica de las ventajas de las RNA para la predicción de variables ambientales y de las principales metodologías y modelos neuronales empleados hasta la actualidad. En 2015, May y colaboradores [68] desarrollan un modelo matemático basado en redes neuronales artificiales, que predice la eficiencia térmica de un arreglo de Concentradores Solares de Canal Parabólico. Las estimaciones de eficiencia térmicas fueron analizadas estadísticamente y comparadas con los valores de eficiencia calculados de manera experimental con un factor de correlación de 0.99998.

Para el caso de estudio en esta Tesis, diversas técnicas de caracterización contribuyen ampliamente al estudio de la degradación de los materiales, sin embargo existen materiales que por sus propiedades, tales como el EPS, tardan en degradarse. Por lo que la aplicación de modelos matemáticos como las RNA que permitan obtener información resulta útil para la predicción del comportamiento de los polímeros sometidos a ciertas condiciones de estudio, tienen especial interés.

D.1 Modelo de una neurona artificial

La neurona es la unidad de proceso de información fundamental en una red neuronal. Se le denomina también procesador elemental y es un modelo de cálculo que, a partir de un vector de entrada procedente del exterior o de otras neuronas, proporciona una única respuesta o salida. Los elementos que constituyen la neurona artificial son los siguientes (Figura D.1):

a) **Señal de entrada o patrón:** La entrada a la neurona corresponde a un vector de entrada del tipo $P = p_1, p_2, \dots, p_j$, donde j es el número de elementos del vector de entrada, que representa la fuente de información, el conjunto de variables que permiten representar un evento, fenómeno o caso.

b) **Pesos sinápticos o sinapsis:** Es el espacio en el que se guarda el aprendizaje de la neurona, w_{kj} . Es importante notar que el primer subíndice corresponde a la neurona receptora, mientras que el segundo subíndice corresponde a la neurona emisora.

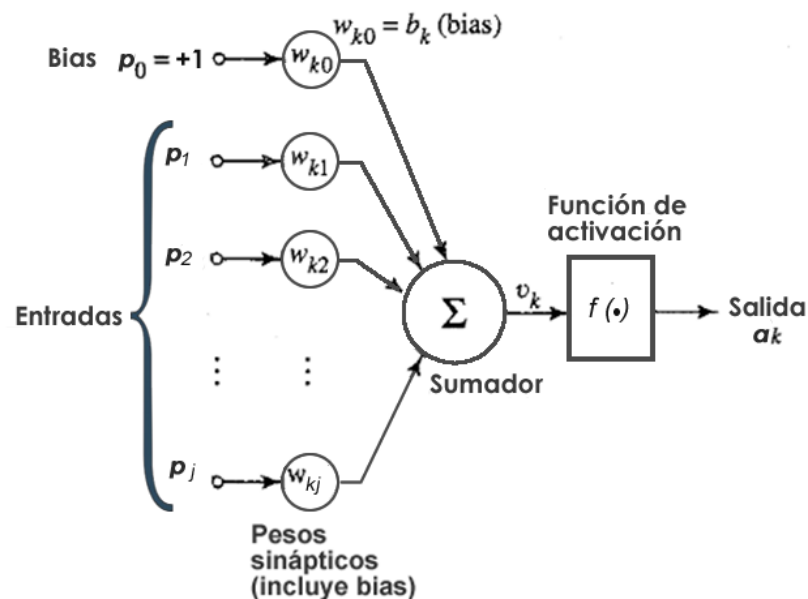


Figura D-1. Modelo de una neurona [38].

c) **Sumador o Net (Σ):** En esta parte de la neurona se suman los componentes de las señales de entrada multiplicadas por w_{kj} , que son las respectivas sinapsis de la neurona. Específicamente, una señal p_j en la entrada de la sinapsis j es conectada a una neurona k la cual es multiplicada por el peso sináptico w_{kj} [92], como lo muestra la siguiente ecuación

$$Net = \sum_{j=1}^m w_{kj} p_j \quad (D.1)$$

d) **Función de activación $f(\bullet)$:** Es un componente esencial de las RNA, su objetivo es limitar el rango de salida de la neurona a partir de los valores que recibe (señales de entrada de una neurona) [93], define la salida de la neurona en función del potencial de activación, v_k [90]

$$a_k = f(Net + b_k) \quad (D.2)$$

$$v_k = Net + b_k \quad (D.3)$$

Donde $f(\bullet)$ es la función de activación, b_k es el bias o umbral que tiene el efecto de aplicar una transformación afín a la salida Net del modelo neuronal de la Figura D.1, en donde incrementa o decrementa la entrada de la red de la función de activación, es decir, desplaza la entrada, dependiendo si es positiva o negativa, respectivamente. El bias se encuentra en la Ecuación (D.2) y es posible considerarla como parte de las señales de entrada y, a_k es la señal de la salida de la neurona. Algunas funciones de activación mas utilizadas son [68]: lineal, logarítmica sigmoidea, limitador de fuente, limitador simétrico, entre otras.

D.2 El perceptrón multicapa para aproximación de funciones

Entre los diversos modelos que existen de RNA, el más utilizado como aproximador y clasificador universal de funciones es el perceptrón multicapa asociado al algoritmo de aprendizaje propagación del error hacia atrás o retropropagación, también denominado método de gradiente decreciente [94]. El algoritmo de aprendizaje es el mecanismo con el que se van adaptando y modificando los pesos de la red [93].

La aproximación de funciones se basa en los modelos de regresión, los cuales estudian la relación entre una serie de variables, denominadas independientes p_j y otras variables dependientes o respuesta que se denotan como a_k . El objetivo es predecir los valores de a_k . en función de los valores de p_j [94].

Topológicamente, un perceptrón multicapa está compuesto por una capa de entrada, una de salida y una o más capas ocultas; en la Figura D-2 se puede observar una red de este tipo.

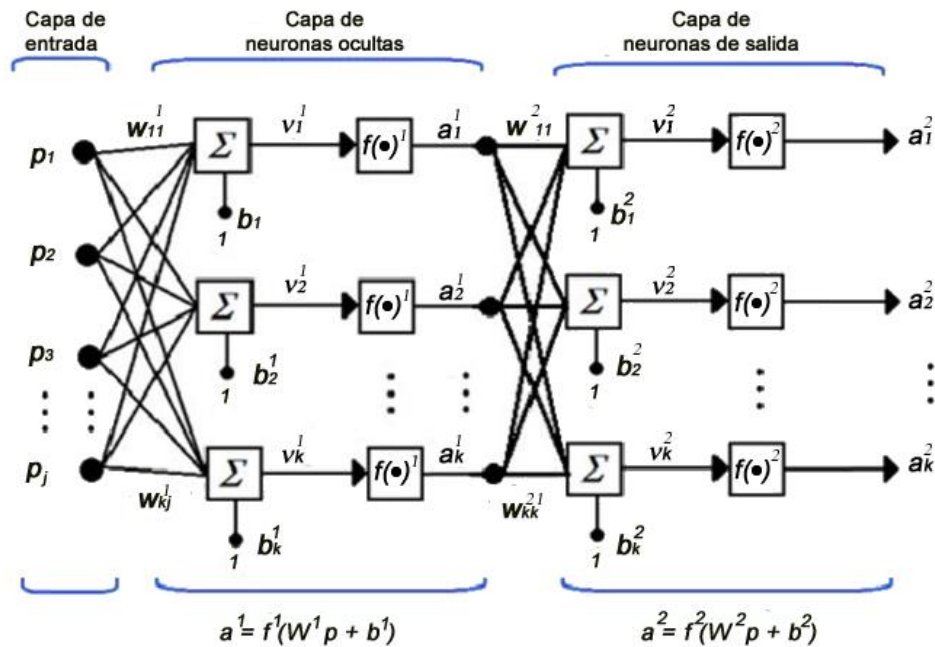


Figura D-2. Representación de una RNA de tres capas alimentada por un vector de entrada P [82].

La salida de la primera capa es la entrada de la segunda capa, y la salida de la segunda capa es la entrada de la tercera capa. Cada capa puede tener diferente número de neuronas e incluso diferentes funciones de transferencia. Los superíndices se usan como identificadores del número de capa. De tal manera que la matriz de pesos de la primera capa es escrita como W^1 y para la capa 2 como W^2 . La salida se denota por a^1 y a^2 para las capas 1 y 2, respectivamente [94].

Un modelo de red neuronal origina dos etapas fundamentales: entrenamiento o aprendizaje y generalización o prueba que se describen en las siguientes secciones.

D.2.1 Entrenamiento o aprendizaje

El entrenamiento es el proceso en el que la RNA modifica sus pesos en respuesta a una información de entrada, para aprender a calcular la salida correcta para cada vector de entrada en el conjunto de patrones. Los cambios que se producen son el incremento o decremento de los valores de los pesos entre las neuronas [95].

El conjunto de datos sobre el cual este proceso se basa es llamado: conjunto de datos de entrenamiento. Los algoritmos de entrenamiento, en general, pueden clasificarse en dos tipos [96]:

- **Supervisados:** Estos algoritmos disponen de “un maestro”, el cual guía la red en cada etapa del aprendizaje, indicándole el resultado correcto. El algoritmo ajusta los pesos de la red de manera tal, que dado un conjunto de entradas, las salidas proporcionadas por la red deberán

coincidir lo más posible con las salidas especificadas en el patrón de entrenamiento. Ejemplo: Algoritmo de retropropagación.

- **No Supervisados:** En estos algoritmos, los pesos son modificados únicamente en respuesta a las entradas de la red, no están disponibles las salidas. La mayoría de estos algoritmos realizan algún tipo de agrupamiento, en el que categoriza los patrones de entrada en un número finito de grupos [94].

Previo a la etapa de aprendizaje, los datos deben ser normalizados, proceso que consiste en la transformación de un conjunto de datos a otro, el objetivo de este paso es acelerar tiempos de entrenamiento, de tal forma que el proceso de cálculo mantenga propiedades de estabilidad [97]. Un tipo de normalización de datos más comunes es la sigmoidea, la cual coloca los datos normalizados de 0 a 1, de esta manera las entradas como las salidas se concentran en un rango de longitud aceptable, por lo que el tratamiento de los datos es mejor. La ecuación es definida por

$$x'_i = \frac{1}{1 + e^{-\left(\frac{x_i - \mu}{\sigma}\right)}} \quad (\text{D.4})$$

donde:

x'_i = entrada normalizada del índice i

x_i = entrada del índice i

μ = media de las entradas

σ = desviación típica de las entradas

El algoritmo más utilizado para realizar el aprendizaje en contexto supervisado de la red multicapa es el de retropropagación, debe su nombre a la forma en que se propagan la señal a través de la red para la actualización del valor de los pesos en cada iteración. Está basado en una técnica de descenso por gradiente hasta encontrar el valor deseado en la etapa de entrenamiento, de manera que coincida la salida de la red con la salida esperada por el usuario ante la presentación de un determinado patrón y utiliza la minimización del error cuadrático medio (E) mediante un proceso iterativo [98]. La señal de error o error instantáneo de la neurona de salida k en la iteración n (por ejemplo presentado en el n ésimo patrón de entrenamiento) es definida por [90]:

$$e(n) = t_k(n) - a_k(n) \quad (\text{D.5})$$

donde $t_k(n)$ es la salida deseada para el patrón n , y a_k es la salida proporcionada por el patrón evaluado.

El error cuadrático medio o función de error es obtenido sumando $e(n)$ de todas las iteraciones n y del total de patrones N contenidos en el conjunto de entrenamiento, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e(n) \quad (\text{D.6})$$

El error instantáneo $e(n)$, y el error promedio E , son función de los parámetros libres (pesos sinápticos y bias de la red). El objetivo del proceso de aprendizaje es ajustar los parámetros libres de la red para minimizar E [90]. De este modo, si los parámetros libres son un mínimo de la función de error E , en dicho punto el error es próximo a cero, lo cual implica que la salida de la red es próxima a la salida deseada, alcanzando así la meta de la regla de aprendizaje [93].

El proceso de aprendizaje del perceptrón multicapa para aproximación de funciones es el siguiente [94]:

1. Se inicializan los pesos y bias de la red. Generalmente, esta inicialización es aleatoria y con valores alrededor de cero.
2. Se toma un patrón n del conjunto de entrenamiento en forma aleatoria.
3. Se propaga el patrón hacia adelante de la red, en donde la salida de la primera capa es la entrada de la segunda. La operación que describe lo anterior es:

$$a^{m+1} = f^{m+1}(W^{m+1} a^m + b^{m+1}) \quad \text{para } m = 0, 1, \dots, M-1 \quad (\text{D.7})$$

donde M es el número de capas en la red y m es el número de capa. Las neuronas en la primera capa se reciben de entradas del exterior: $a^0 = x_m$, la cual provee el punto de entrada para la Ecuación (D.7). Se obtiene la respuesta de la red, que corresponde a las salidas de las neuronas de la última capa:

$$a_k = a^M. \quad (\text{D-8})$$

4. Calcular el error de la Ecuación (D.5) para el patrón n y después propagar la señal hacia atrás de la red, actualizando los pesos partiendo de la capa de salida a la oculta. Para ello son necesarias las derivadas de las funciones de transferencia $\dot{F}^1(n)$ y $\dot{F}^2(n)$. Para la segunda capa:

$$\dot{F}^2(n) = \frac{d}{dn}(n) = 1 \quad (\text{D.9})$$

Para la capa oculta, la derivada es:

$$\dot{F}^1(n) = \frac{d}{dn} \left(\frac{1}{1+e^{-n}} \right) = \frac{e^{-n}}{(1+e^{-n})^2} = \left(1 - \frac{1}{1+e^{-n}} \right) \left(\frac{1}{1+e^{-n}} \right) = (1-a^1)(a^1) \quad (\text{D.10})$$

En este punto se puede iniciar la retropropagación en la segunda capa, la señal es:

$$s^M = -2\dot{F}^M(n^M) (t_k(n) - a_k(n)) \quad (D.11)$$

Para la capa oculta, la señal es para $m = M-1, \dots, 2, 1$

$$s^m = -2\dot{F}^m(n^m) (W^{m+1})^T s^{m+1}, \quad (D.12)$$

La salida de error se propaga hacia atrás, partiendo de la capa de salida, hacia todas las neuronas de la capa oculta, en donde solo reciben una fracción de la señal total del error, basándose aproximadamente en la contribución relativa que haya aportado cada neurona a la salida original.

5. Se modifican los pesos y los bias de ambas capas utilizando la regla del gradiente descendente

$$W^m(k+1) = W^m(k) - \alpha_L s^m (a^{m-1})^T \quad (D.13)$$

$$b^m(k+1) = b^m(k) - \alpha_L s^m \quad (D.14)$$

donde β_L es la tasa de aprendizaje, un valor constante pequeño que controla el tamaño de cambio de los pesos en cada iteración [97].

6. Se repiten los pasos 2, 3, 4 y 5 para todos los patrones de entrenamiento, completando así un ciclo de aprendizaje o iteración.
7. Se evalúa el error total E cometido por la red (ver Ecuación D.6).

D.2.2 Generalización

Una red neuronal correctamente entrenada, generalizará, lo que significa que ha aprendido adecuadamente no sólo de los patrones presentados, sino que responderá correctamente ante patrones nunca vistos con anterioridad [92], por lo que se generan nuevos patrones con las variables utilizadas en la etapa de entrenamiento y con los valores requeridos para hacer la estimación, los cuales se utilizan junto con los pesos y bias óptimos calculados por la red en la etapa anterior, para hacer las estimaciones correspondientes a esos valores.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Panda, A., Singh, R.K., Mishra, R.K, *Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products--A world prospective* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**: p. 233-248
- [2] Wunsch, J.R., *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications*, United Kingdom: RAPRA TECHNOLOGY LTD, 2000.
- [3] Parres, F., Sánchez, L., Balart, R., López, J, *Determination of the photo-degradation level of high impact polystyrene (HIPS) using pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006. **78**: p. 250-256.
- [4] Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S, *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*. Biotechnology Advances, 2008. **26**: p. 246–265.
- [5] Mohsen, R.A.A.A., *Investigation of Reinforced Polystyrene Foam Waste with Natural or Synthetic Fibers*, Tesis de Maestría, The American University in Cairo, Cairo. 2014.
- [6] Huang, K., Tang, L.h., Zhu, Z.b., Ying, W.y, *Continuous distribution kinetics for degradation of polystyrene in sub- and supercritical toluene*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006. **76**: p. 186-190.
- [7] Kannan, P., J; Biernacki, J.J., Visco, J.D.P., Lambert, W, *Kinetics of thermal decomposition of expandable polystyrene in different gaseous environments*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **84**: p. 139-144.
- [8] White, R.L., *THERMAL ANALYSIS BY DIFFUSE REFLECTANCE FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY-MASS SPECTROMETRY*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1991. **18**: p. 325-339.
- [9] Nagai, N., Matsunobe, T., Imai, T, *Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **88**: p. 224-233.
- [10] Bottino, F., Cinquegrani, AR., Pasquale, GD., Leonardi, L., Pollicino, A *Chemical modifications, mechanical properties and surface photo-oxidation of films of polystyrene (PS)*. Polymer Testing, 2004. **23**: p. 405-411.
- [11] Al Ani, K.E., Ramadhan, A.E, *Kinetic Study of the Effect of Plasticization on Photodegradation of Polystyrene Solid Films*. Materials Sciences and Applications, 2015(6): p. 617-633.
- [12] Martínez-García, A., Furlong, C., Barrientos, B., Pryputniewicz, R. J, *Emerging Challenges for Experimental Mechanics in Energy and Environmental Applications, Proceedings of the 5th International Symposium on Experimental Mechanics and 9th Symposium on Optics in Industry (ISEM-SOI)*. Springer, 2016: p. 295-299.
- [13] Aldabe, S., Bonazzola, C., Aramendía, P., Lacreu, L, *Química 2 química en acción*. 1era. ed, Buenos Aires, Argentina: Colihue, 2004.
- [14] Halim, H.S., *Handbook of Polymer Degradation* New York, NY: Marcel Dekker, Inc, 2000.
- [15] Manrique, J., *Energía Solar. Fundamentos y aplicaciones fototérmicas*, México: Harla, 1984.
- [16] Duffie, J.A., Beckman, W, *Solar Engineering of Thermal Processes*, New York: Wiley - Interscience Publication, 1980.
- [17] Dolores, D.G.M., *Trazado de rayos para el estudio de concentradores solares del tipo CPC*, Ingeniero Mecánico, UAEM, 1997.
- [18] Valeriano, R.H., *Apuntes del curso de solarimetría de la XXXVIII semana nacional de energía solar. Asociación Nacional de la Energía Solar*.

- [19] Yousif, E., Haddad, R *Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review*. SpringerPlus, 2013. **2**: p. 1-32.
- [20] Vignola, F., Michalsky, Joseph., Stoffel, Thomas, *SOLAR AND INFRARED RADIATION MEASUREMENTS*, New York, 2012.
- [21] Sánchez-Juárez, A., *Tecnología Fotovoltaica Aplicada al Bombeo de Agua*. SAGARPA.
- [22] Wypych, G., *Handbook of Material Weathering* 4th. ed: ChemTec Publishing, 2008.
- [23] Tapia, S.S., del Río P, J.A *Concentrador parabólico compuesto: una descripción opto-geométrica*. 2009, Revista Mexicana de Física. p. 141-153.
- [24] Li, X., Dai, Y.J., Li, Y., Wang, R.Z, *Comparative study on two novel intermediate temperature CPC solar collectors with the U-Shape evacuated tubular absorber*. Solar Energy, 2013. **93**: p. 220-234.
- [25] Wypych, G., *Handbook of UV Degradation and Stabilization*: ChemTec Publishing, 2011.
- [26] Almanza, R., Muñoz, G, *Ingeniería de la Energía Solar*: Cromocolor, 2003.
- [27] Hesse, M.M., Herbert; Zeeh, Bernd, *Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica*, España, 2005.
- [28] Kalogirou, S.A., *Solar thermal collectors and applications*. Progress in Energy and Combustion Science, 2004. **3**: p. 231–295.
- [29] *La Jornada El impacto de los plásticos en el ambiente*, 2013. [Online].
- [30] Rubin, I., *Materiales Plásticos. Propiedades y Aplicaciones*. 3 ed ed, México, 2001.
- [31] Peacock, A.J., Calhoun, Allison, *Polymer Chemistry - Properties and Applications*: Hanser Publishers, 2006.
- [32] Ferdinand, R., *Principios de sistemas de polímeros*, México D.F, 1982.
- [33] Baljit, S., Nisha, Sharma, *Mechanistic implications of plastic degradation*. 2007. **93**: p. 561-584.
- [34] Mehrenberger, M.U.V.P.Y., *Los Polímeros - Síntesis, Caracterización, Degradación y Reología*. Primera ed, México, 1996.
- [35] Callister, W., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, España: Reverté, 2003.
- [36] Askeland, D.R.F., P.P; Wendelein, J.W, México, D.F: CENGAGE Learning, 2011.
- [37] Rabek, J., *Polymer Photodegradation. Mechanisms and experimental methods*, 1995.
- [38] Whitten, K.W., Gaikey, K.D., Davis, R.E, *Química General*. 10a ed: México, 2014.
- [39] Cheremisinoff, N.P., *Handbook of Polymer Science and Technology*: CRC Press, 1989.
- [40] Mejía-Torres I.S., C.-O., E., Olayo, M.G., Martínez, I.G., Sánchez, M., González-Salgado, F, Cruz, G.J, *Carbonization, hydrogenation and oxidation inthe thermal degradation of expanden polystyrene*. Journal of Materials Science, 2017. DOI 10.1007/s10853-017-1649-6.
- [41] CENSOLAR, *LA ENERGIA SOLAR APLICACIONES PRACTICAS*, España: Artes Gráficas Gala, 2005.
- [42] Ahmad, A.Q.S., Hand, R.J., Wieckert, C, *Use of concentrared radiation for solar powered glass melting experiments*. Solar Energy, 2014. **109**: p. 174-182.
- [43] Leonas, K.L., Gorden, R.W, *An Accelerated Laboratory Study Evaluating the Disintegration Rates of Plastics Films in Simulated Aquatic Environments*. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1993. **1**: p. 45-51.
- [44] González, E., Sánchez, M, *Desarrollo de un concentrador solar para la degradación acelerada de polímeros de desecho*. Ideas en Ciencia, 2014. **41**: p. 47-58.
- [45] Rincón, E., A., *Estado del arte de la investigación de la energía solar en México*. Cuadernos Fica, 1999. **México, D.F.**
- [46] Herna, C.G., González, R.H., Soto J.J., Rosales, I, *Photo-Oxidation of Polystyrene Film Irradiated With UV-B*, in *Emerging Challenges for Experimental Mechanics in Ebergry and*

- Enviromental Applications, Proceedings of the 5th International symposium on Experimental Mechanics and 9th Synposium on Optics in Industry.* 2016. p. 295-299.
- [47] Pinzón, J.E., Martínez J.H., Espinosa, A., Pérez, A., Narváez, Pc, *Polimerización de ácido (DL) láctico mediante policondensación por fusión directa. Estudio cinético de la etapa de oligomerización.* Revista Colombiana de Química, 2006. **35**: p. 124-34.
- [48] Zhao, X., Li, Z., Chen, L., Shi, L., Yongfa, Z, *Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation.* Journal of Molecular Catalysis 2007. **268**: p. 101–106.
- [49] Gurman, J.L.B., L; Levin, B, *Polystyrenes: A Review of the Literature on the Products of Thermal Decomposition ad Toxicity.* Fire and Materials, 1987. **11**: p. 109-130.
- [50] Chumbhale, V.R., Kim, J.S., Lee, S.B., Choi, M.J, *Catalytic degradation of expandable polystyrene waste (EPSW) over mordenite and modified mordenities.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **222**: p. 133-141.
- [51] Chauhan, R.S., Gopinath, S., Razdan, P., Delattre, C., Nirmala, G.S., Natarajan, R, *Thermal decomposition of expanded polystyrene in a pebble bed reactor to get higher liquid fraction yield at low temperatures.* Waste Management, 2008. **28**: p. 2140-2145.
- [52] Karaduman, A., Simsek, E.H., Burhanettin, C., Bilgesü, A.Y., *Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002. **62**: p. 273-280.
- [53] Botelho, G., Queirós, A., Machado, A., Frangiosa, P., Ferreira, J, *Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification.* Polymer Degradation and Stability, 2004. **86**: p. 493-497.
- [54] Kannan, P., Biernacki, J.J., Visco, J. D.P, *A review of physical and kinetic models of thermal degradation of expanded polystyrene foam and their application to the lost foam casting process.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **78**: p. 162-171.
- [55] Pfaffli, P.Z., A; Vainio, H, *Thermal degradation products of homopolymer polystyrene in air.* Scand. J. of Work, Environ. & Health, 1978. **4**: p. 22-7.
- [56] Madorsky, S.L.S., S, *Pyrolysis of some polyvinyl polymers at temperatures up to 1,200° C.* J.Res.Nat.Bur.Stand, 1962. **66A**: p. 401-6.
- [57] Michal, J., *Combustion products of polymeric materials.* Fire and Materials, 1983. **7**: p. 163-168.
- [58] Morikawa, T., *Effects of water vapor on evolution of carbon monoxide in combustio and pyrolysis.* J. Comb. Tox, 1982. **9**: p. 85-96.
- [59] Watanabe, C., Tsuge, S., Ohtani, H, *Development of new pyrolysis-GC/MS system incorporated with on-line micro-ultraviolet irradiation for rapid evaluation of photo, thermal, and oxidative degradation of polymers.* Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**: p. 1467-72.
- [60] Yuzawa, T., Watanabe, C., Nemoto, N., Ohtani, H, *Rapid evaluation of photo, thermal and oxidative degradation of high impact polystyrene by a xenon lamp-based online ultraviolet irradiation-pyrolysis-GC/MS system.* Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**: p. 671-676.
- [61] Pinto, L., Goi, BE., Schmitt, CC., Neumann, MG *Photodegradation of Polystyrene Films Containing UV-Visible Sensitizers.* Journal of Research Updates in Polymer Science, 2013. **2**: p. 39-47.
- [62] Stevenson, W., White, J. R. , *Photo-sensitivity of recycled photo-degraded polystyrene.* Journal of Materials Science, 2002. **37**: p. 1091 – 1100.

- [63] Ayako, T., Hiroshi S, *Photodegradation of Polystyrene: Effect of polymer structure on the formation of degradation products*. The Arabian Journal for Science and Engineering, 2002. **27**: p. 11-24.
- [64] Shyichuk , A., White, JR, *Analysis of Chain-Scissions and Crosslinking Rates in the photo-oxidation of polystyrene*. Applied Polymer Science, 2000. **Vol. 77**: p. 3015-3023.
- [65] Montgomery, D.C., *Diseño y análisis de experimentos*, México: Limusa Weley
- [66] *Q-LAB Technical Manual LU-8047 - TM. QUV Accelerated Weathering Tester*, 2011.
- [67] Cruz, G.J., Gómez, L.M., González, M., González Salgado, F., Basurto, R., Colín, E., Palacios, J.C., Olayo, M.G, *Polymerization mechanisms in plasma polyallylamine*. Journal of Materials Science, 2016. **52**: p. 1005–1013.
- [68] Tzuc, O.d.J.M., Modelación de un sistema de concentradores solares de canal parabólico empleando redes neuronales artificiales, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida. 2016.
- [69] Hernández, S.R., Fernández, C.C., Baptista, L.P, *Metodología de la investigación*. 6ta. ed, México, 2016.
- [70] Hedayati, A.M., Sargolzaei, J.M., Haghihi, A., Derakhshanfard.F, *Effect of Different Parameters on WEPS Production and Thermal Behavior Prediction Using Artificial Neural Network (ANN)*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2012. **51**: p. 480-486.
- [71] Fesseden, J.R., Fesseden, J.S, *QUÍMICA ORGÁNICA*. 2nd. ed, México, D.F, 1983.
- [72] González-Torres, M., Olayo, M. G., Cruz, G.J., Gómez, L.M., Sánchez-Mendieta, V., González-Salgado, F, *XPS study of the chemical structure of plasma biocopolymers of pyrrole and ethylene glycol*. Advances in Chemistry, 2014. **2014**: p. 1-8.
- [73] Olayo, M.G., Zúñiga, R., González-Salgado, F., Gómez, L. M., González-Torres, M., Basurto, R., Cruz, G. J, *Structure and morphology of plasma polyfuran particles*. Polym Bull. doi: 10.1007/s00289-016-1730-3, 2016.
- [74] Papadopoulos, A.M., *State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments*. Energy and Buildings, 2005. **37**: p. 77-86.
- [75] González-Salgado, F., Olayo, M.G., Cruz, G.J., Gómez, L.M, *Synthesis of titanium oxide nanoparticles by plasma*. Superficies y Vacío, 2012. **25**: p. 56-59.
- [76] Waldman, W.R., De Paoli, M.A, *Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene - butadiene - styrene compatibilisation effect*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**: p. 273-280.
- [77] Kuzina, S., Mikhailov, AI, *Photo-oxidation of polymers 4. The dual mechanism of polystyrene photo-oxidation: a hydroperoxide and photochain one*. European Polymer Journal, 2001. **37**: p. 2119-2325.
- [78] Anwar, H.M., Azlan, H.M., Mjalli, M.F, *Hybrid modelling and kinetic estimation for polystyrene batch reactor using Artificial Neural Network (ANN) approach*. ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 2011. **6**: p. 274-287.
- [79] *ENERGÍA SOLAR DISPONIBLE Universidad Nacional Autónoma de México*, Diciembre 2017. [Online]. Available: http://www.geofisica.unam.mx/radiacion_solar/archivos/energia_solar1.pdf.
- [80] Klein, S.A., *Calculation of monthly average insolation on tilted surfaces*. Solar Energy, 1977. **19**: p. 325-329.
- [81] Muneer, T., *Solar Radiation and Daylight Models*, Burlington, MA, 2004.
- [82] Moldovan, A., Patachia, S., Buican, R., Tieran., M.H, *Characterization of polyolefins wastes by FTIR spectroscopy*. Engineering Sciences, 2012. **5**: p. 65-72.

- [83] Chen, K., Vyazovkin, S, *Mechanistic Differences in Degradation of Polystyrene and Polystyrene-Clay Nanocomposite: Thermal and Thermo-Oxidative Degradation*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006. **207**: p. 587-595.
- [84] Barbes, L., Radulescu, C., Stihl, C, *ATR-FTIR SPECTROMETRY CHARACTERISATION OF POLYMERIC MATERIALS*. Romanian Reports in Physics. **66**: p. 765–777.
- [85] Zúñiga, R., Cruz, G.J., Olayo, M.G., Sánchez-Mendieta, V., Gómez, L.M., González-Torres, M., González-Salgado, F., Morales, J, *Synthesis and superficial characterization of plasma polyfuran thin films*. Polymer Bulletin, 2015. **72(4)**: p. 839-850.
- [86] Skoog, D., Holler, James, Nieman, Timothy, *Principios de Análisis instrumental*. 5ta. ed, España: Mc Graw Hill, 1992.
- [87] Watts, J.F., Woltstenholme, J, *An Introduction to SURFACE ANALYSIS by XPS and AES*, Great Britain, 2003.
- [88] Sherwood, P.M.A., *Analysis of the X-ray photoelectron spectra of transition metal compounds using approximate molecular orbital theories*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transitions 2: Molecular and Chemical Physics, 1976. **72**: p. 1791-1804.
- [89] Azadeh, A., Babazadeh, R., Asadzadeh, S, *Optimum estimation and forecasting of renewable energy consumption by artificial neural networks*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **27**: p. 605–612.
- [90] Haykin, S., *Neural Networks*. 3ra. ed, New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2008.
- [91] Kalogirou, S.A., *Artificial Neural Networks in Renewable Energy Systems Applications: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2001. **5**: p. 373-401.
- [92] Del Brio, M., Sanz M, A, *Redes Neuronales y Sistemas Difusos*. 3era. ed, Madrid, España: Alfaomega, 2006.
- [93] Viñuela, I.P., Galván, L., M, I, *Redes de Neuronas Artificiales. Un Enfoque Práctico*, Madrid, España: Pearson Prentice Hall, 2004.
- [94] Hagan, M., Demuth, H., Beale, M, *Neural network design*. 2nd. ed, USA, 2014.
- [95] KASABOV, N., *Foundations of Neural Networks, Fuzzy Systems, and Knowledge Engineering*, Massachusetts Institute of Technology, 1998.
- [96] Colina, E., Rivas, F, *Introducción a la inteligencia artificial*, Mérida, Venezuela, 1998.
- [97] Rosas, R.M.V., *Técnicas de Submuestreo, Toma de Decisiones y Análisis de Diversidad en Aprendizaje Supervisado con Sistemas Múltiples de Clasificación*, PhD Tesis, Universitat Jaume I, Castelló de la Plana. 2006.
- [98] Eleuterio, R.A., *Análisis del error en redes neuronales: Corrección de los datos y distribuciones no balanceadas*, PhD Tesis, Universitat Jaume I. Department de Llenguatges I Sistemes Informàtics, Castellón. 2010.