

# ANÁLISIS COMPARATIVO REALIZADO SOBRE TRES MATERIALES DEGRADADOS POR LA RADIACIÓN SOLAR UV EN SALTA-ARGENTINA

Cadena, Carlos- cadenacinenco@gmail.com

Delicia Acosta- acostadely@gmail.com

INENCO-INIQUI; Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150 Argentina

**Resumen.** En este trabajo se presenta una caracterización comparativa de tres materiales que por sus usos y propiedades, están permanentemente expuestos a la radiación solar UV. El objetivo es poder establecer un parámetro común de degradación y estrategias de análisis para evaluar su funcionamiento. Las partes bajo estudio tienen que ver la generación rural de electricidad (deterioro del EVA de los módulos FV), cultivos protegidos (vejez de plásticos LLDT de cubiertas de invernaderos) y condiciones de seguridad laboral para quienes por su tipo de actividad se encuentran muy expuestas al sol (cremas protectoras antiuv). La región comprendida en este análisis, está caracterizada por radiaciones solares en general altas, pero también con un índice UV elevado. Conviene destacar que la provincia de Salta está ubicada en la región noroeste (NOA) de la República Argentina, sobre el eje longitudinal del continente sudamericano. El Trópico de Capricornio atraviesa el territorio salteño por su parte septentrional. Sus coordenadas son las siguientes: punto extremo Norte 22° 00' de latitud Sur; punto extremo Sur 26° 23' de latitud Sur; punto extremo Este 62° 21' de longitud Oeste; punto extremo Oeste 68° 33' de longitud Oeste. Las condiciones de radiación solar en Salta en promedio, y a excepción de las zonas de altura, son tales que un material expuesto por diez años a la intemperie, recibe aproximadamente una radiación acumulada sobre el plano de trabajo de 3.759 MJ/m<sup>2</sup> y una radiación ultravioleta estimada en 188 MJ/m<sup>2</sup>. El estudio se llevó adelante, empleando diferentes ensayos espectroscópicos, rayos X y de transmitancia espectral. Se encontró en general cambios en la transparencia, propiedades protectoras y resistencia mecánica. Los resultados obtenidos permitieron obtener una curva de pérdida porcentual de la transmitancia o protección, en función de los tiempo de exposición y de este modo estimar la “durabilidad” de los diferentes materiales.

**Palabras clave:** degradación, Energía Solar, ultravioleta

## 1. INTRODUCCIÓN

Cubierta de Invernaderos: el tipo de cultivos protegidos en un invernadero corresponde a una práctica usual en la región, que está caracterizada por heladas frecuentes en época invernal. Un ejemplo típico se observa en la Fig. 1. Es sabido que estos films, expuestos a la radiación solar sufren daños en sus propiedades, al cabo de unos tres años, rápidamente se encuentran totalmente degradados y es necesario su recambio. Dado el costo por metro cuadrado de este material y las grandes extensiones a cubrir, el valor total de reposición de la cubierta, representa un esfuerzo económico significativo. En este trabajo, la cubierta analizada es un film de polietileno de 150 micrones de espesor, con tratamiento anti ultravioleta conocido comercialmente como “plástico para invernaderos”.



Figura 1- Foto de un invernadero de altura



Figura 2- Foto de un conjunto de paneles

Para el caso de los módulos fotovoltaicos, se sabe que están conformados por una estructura tipo “sándwich” y compuestos por una capa protectora superior, que en este caso se trata de un vidrio, un gel siliconado resistente a la radiación ultravioleta y con una alta transparencia. Para estos módulos, se trata de etileno acetato de vinilo (EVA), la celda fotovoltaica propiamente dicha, el gel siliconado y una capa protectora posterior conformada por una lámina TEDLAR. En este trabajo se presentan algunas consecuencias provocadas por la degradación de un panel fotovoltaico luego de varios años de exposición al sol. A tal fin se analiza dicho material encapsulante. Una instalación rural aislada típica de los '80, luego de 10 años de funcionamiento, se muestra en la Fig. 2. Se analizan y comparan los parámetros eléctricos, antes y

después de su exposición, como así también la pérdida de transparencia del encapsulante. Las medidas eléctricas se realizaron empleando una carga resistiva variable y de alta velocidad.

Un caso particularmente especial es de las cremas protectoras solares, ya que desde hace muchos años, se emplean con el fin de proteger la piel del daño producido por el sol. Los fotoprotectores tópicos o productos antisolares son preparados farmacéuticos que tienen la propiedad de reflejar, absorber o refractar la radiación ultravioleta de origen solar o de fuentes artificiales, atenuando la acción perjudicial de los rayos solares. Entre ellos, el óxido de zinc se usó en forma tópica desde hace más de un siglo como protector de la piel. Los primeros fotoprotectores que se desarrollaron, hace más de 40 años, contenían sólo filtros UVB y estaban creados para prevenir el eritema. Actualmente se encuentran fórmulas, que contienen compuestos inorgánicos como el óxido de titanio, con combinaciones que protegen de una gran parte del abanico de radiación UV e Infrarrojos. Su acción específica es variada y objeto de controversias. Para la acción específica del bloqueante se tiene en cuenta además las características físicas del grupo de personas (color, piel, cabello, ojos, etc.) que permiten establecer su grado de sensibilidad al sol y su capacidad de bronceado (SERNAC, 2003). El concepto de fotoestabilidad es muy importante en el campo de la protección solar. Las sustancias “fotoestables” mantienen el FPS y protegen la piel de exposiciones prolongadas al sol. Las “fotolábiles” pierden el FPS, pudiendo producir fotoalergia. La fotoestabilidad de las cremas se puede estudiar por análisis de transmitancia y posterior cálculo de UPF de muestras sin degradar y degradadas, ya sea en cámaras de simulación solar, como también expuestas directamente a la acción de los rayos solares. Otra técnica que brinda información complementaria es el estudio en paralelo de las mismas por espectroscopia FTIR y ambas en conjunto permiten determinar el rango de estabilidad del material para estimar tiempo de reposición. Conviene destacar que las condiciones de radiación solar en Salta en promedio, son tales que un material expuesto por diez años a la intemperie, recibe aproximadamente una radiación acumulada sobre el plano de trabajo de  $3.759 \text{ MJ/m}^2$  y una radiación ultravioleta estimada en  $188 \text{ MJ/m}^2$ . En zonas de altura los valores son muy superiores

## 2. EXPERIMENTAL

**Materiales Estudiados:** se analizó la degradación de films de polietileno, del tipo Agrotileno, producido comercialmente por la firma IPESA. Este material llega a tener hasta un 5% de EVA (copolímero de etileno- acetato de vinilo) como aditivo, además de cargas de minerales y otros aditivos anti UV del tipo comercial. Se obtiene por coextrusión, y está conformado por tres capas, aunque las caras del film no difieren mayormente una de otra. El espesor del mismo es de  $150 \mu\text{m}$ . También el material encapsulante que constituye el contacto entre las celdas y el vidrio de los módulos FV de silicio, que corresponde a un copolímero denominado EVA (etileno vinil acetato), y finalmente cremas protectoras comerciales de diferentes factores de protección (Dermaglos 8, 15, 30, 60).

**Estudios de Caracterización:** *Estudios de transmitancia  $T_\lambda$ :* Para las cubiertas de Invernadero resulta de particular interés la variación de la transmitancia en el rango comprendido entre los 650 a 700nm, dado que en esas zonas se producen efectos relacionados con la fotomorfogénesis [Andrady et al, 1993]. Se dispone de un láser de He-Neón, que emite en los 638nm que se hace incidir sobre la muestra de plástico, y se empleó como detector una celda de silicio de  $100\mu\text{A/W}$ . En el caso de los paneles fotovoltaicos se obtuvieron una serie de curvas de transmitancia, ensayando las muestras con un espectrofotómetro LICOR 1800, y con un medidor de radiación global LICOR 250. En el caso de las Cremas Protectoras la respuesta espectral se mide directamente mediante un equipo analizador de transmitancia ultravioleta especialmente diseñado para este fin en intervalos variables de longitud de onda (1nm, 5nm, etc.) en cada uno de los cuales el valor estimado es un promedio para ese intervalo.

Para medir la radiación UVA, UVB y visible, se utilizó un equipo, “Optical Spectrometer (OSM) de Newport”, que opera en el rango 250 nm a 550 nm. El OSM consta básicamente, del cuerpo del espectrofotómetro propiamente dicho (Model OSM-100-UV), una fuente de radiación (Model LSM-DT-S) con emisores de deuterio (UV) y/o tungsteno (visible < 550 nm), interfase RS 232, cables de fibra óptica y CuvetteHolder. Las muestras de cremas son irradiadas con radiación ultravioleta, después de la muestra un detector recoge la radiación perpendicular que la atraviesa. Desde la PC y usando el software OSM Analyst, se pueden obtener los espectros de transmitancia y operar las distintas funciones del mismo. La cámara porta muestra que se utiliza para las medidas espectrométricas de cremas es la OSM CuvetteHolder, aislada de radiaciones externas.

*Difracción de Rayos X (DRX):* Las muestras se analizaron empleando un Difractómetro de Polvos marca Rigaku D-MaxIC con radiación  $K\alpha$  de Cu y filtro de Niquel. Los films de igual espesor se montaron en placas de idénticas áreas de irradiación con una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$  y una tensión de 40kV a una intensidad de 20mA.

*Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR):* Los espectros de IR fueron realizados en un equipo FT IR BRÜCKER, siguiendo la técnica MIR (Múltiple Internal Reflection). Los mismos permiten detectar la presencia de productos de degradación en las muestras analizadas. En el caso de las cremas fotoprotectoras se utilizó la técnica FTIR/HATR (espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier utilizando un accesorio horizontal de Reflexión Total Atenuada). Los espectros se registraron en un equipo FTIR- Spectrum GX de Perkin Elmer, que contiene una celda horizontal de

seleniuro de potasio. El porta muestra consta de una placa de 2cm.x 10cm. que contiene una capa de crema de 4µm de espesor y se registra el espectro de absorbancia en el rango comprendido entre 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>.

**Cámara de Degradación:** Como los materiales a estudiar poseen tiempos de durabilidad muy distintos resulta necesario simular en forma acelerada el proceso de degradación para lo cual se someten los materiales a la exposición en una cámara de degradación en condiciones adaptadas para cada tipo. En el caso de los paneles no resulta necesario este proceso porque ya se cuenta con el material degradado. La provisión de radiación en el rango de interés (UVR), que simule la que provee el sol, se logra con la utilización de una lámpara OSRAM Ultra-Vitalux. Para el análisis de las cremas foto protectoras estas se distribuyen en un porta muestras, de manera uniforme y en una cantidad estandarizada de 2 mg/ cm<sup>2</sup>. El porta muestras es una placa de cuarzo de 1cm x 5 cm. El espectro de transmitancia se obtiene utilizando un espectrofotómetro OSM y Cuvette Holder, tal como lo plantea Suárez, et al, 2008.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1 Cubiertas Protectoras

*Transmitancia espectral:* En la Fig.3 se muestran las transmitancias espectrales globales del polietileno nuevo, del expuesto al sol por tres años y de otro polietileno irradiado durante 51 días en la cámara de ensayos (TUV) mencionada en la introducción. Es conveniente aclarar que el polietileno irradiado 51 días en la cámara ya se encuentra totalmente degradado, con rajaduras observables a simple vista, y se eligieron zonas representativas para el ensayo. Se observa que la transmitancia en la región del UV es mayor en el polietileno irradiado que en el nuevo; lo contrario sucede en la región del visible y en la región del infrarrojo cercano es prácticamente la misma para ambos. La razón por la cual la transmitancia sea mayor en los polietilenos degradados que en el nuevo, se debe a que el material degradado tiene menor capacidad de absorber radiación UV por destrucción de los aditivos anti UV. Si bien la transmitancia global de las cubiertas, nueva y expuesta 3 años no ha variado significativamente, la resistencia mecánica a la tracción ha disminuido considerablemente en los materiales degradados.

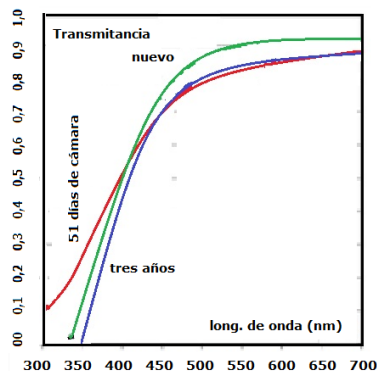


Figura 3- Transmitancia espectral global del polietileno

*Análisis por difracción de Rayos X:* En la Fig.4 se presentan los resultados obtenidos para la muestra sin exposición (P0) y la que estuvo expuesta tres años en un invernadero en la ciudad de Salta (P3) donde los dos picos cristalinos, centrados a 21.324° y 23.560° de 2θ, corresponden respectivamente a los planos de reflexión (110) y (200) de las formas ortorrómbicas del polietileno. El valor de 2θ aumenta cuando las muestras se exponen a radiación, lo cual es indicativo de un proceso que ocasiona la disminución en las dimensiones de la celdilla unidad.

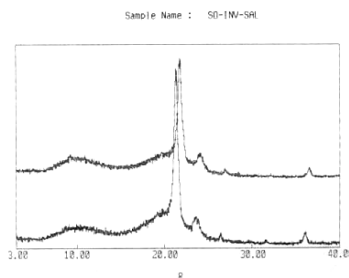


Figura 4- Difractogramas de Rayos-X

En la Tabla 1 se resumen los cálculos de las distancias interplanares para la reflexión (200) que se calculan directamente a partir de la ecuación de Bragg:  $d = \lambda / 2 \sin \theta$ .

**Tabla1:** Parámetros cristalinicos obtenidos de DRX de las muestras

Muestra	2θ	d	Plano	% Cristalinidad	D
P0	21.320	4.164	110	11%	2.772
P3	21.760	4.081	110	19	2.702
P0	23.560	3.773	200		2.370
P3	24.120	3.687	200		2.154

Un valor menor de **d** implica, un perfeccionamiento del cristal. Existen argumentos similares en la bibliografía (Guadagno et al, 2001) que indican que el perfeccionamiento cristalinico puede deberse a la expulsión de partes de la cadena que constituían las ramificaciones de la cadena principal del polímero. De los resultados obtenidos se infiere que el proceso de irradiación solar favorece la cristalización secundaria de las cubiertas expuestas a radiación.

*Análisis con FTIR (infrarrojo con transformada de Fourier):* Es usual usar las técnicas de FTIR para seguir los efectos de degradación por la exposición a la radiación UV producidos en diversos materiales (Guadagno et al, 2001). Pero, a diferencia de la metodología que se sigue normalmente, esto es obtener los espectros de absorción (o transmisión) de las muestras, en este trabajo se optó por usar la técnica MIR (Multiple Internal Reflection), por dos razones fundamentales. En primer lugar, el considerable espesor del film conduce a espectros muy concentrados, perdiéndose definición en los picos. Por otra parte, los daños causados por la irradiación UV, tienen principalmente un efecto superficial, por lo que al utilizar la técnica de reflexión en la superficie, todas las alteraciones que haya sufrido el material se maximizan dada su mayor concentración.

En la Fig. 5 se muestran los espectros en el intervalo de frecuencias de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , registrados en absorción, de la muestra sin exponer (0) y las expuestas a los tiempos indicados (i, en días). La absorción de los grupos carbonilos aproximadamente  $1718 \text{ cm}^{-1}$ , se ensancha indicando procesos degradativos que se corroboran con la banda ancha, característica de los grupos -OH, que se sitúa en la zona de  $3300 \text{ cm}^{-1}$ . La presencia de la señal de carbonilos en la cubierta se debe al contenido de EVA (Co-polimero etilen vinil acetato) como aditivo anti UV. La banda de  $1460 \text{ cm}^{-1}$  cambia su tamaño indicando la variación de la concentración de los metilos terminales, debido a la rotura de las cadenas. Las señales en  $720$  y  $730 \text{ cm}^{-1}$  aparece siempre que existan más de cuatro grupos metilenos seguidos y se asocian a líquidos la primera y a sólidos la segunda. El seguimiento de ambas señales es muy interesante de analizar porque cuando se presenta, como en este caso en un polímero semicristalino, se pueden asociar uno de ellos (el de  $720 \text{ cm}^{-1}$ ) a la zona amorfa y el otro a la zona cristalina. La variación en la altura relativa de los picos, brinda información sobre los cambios de la relación amorfo – cristalinico del polímero con el grado de exposición del material y corrobora lo observado en Difracción de Rayos -X.

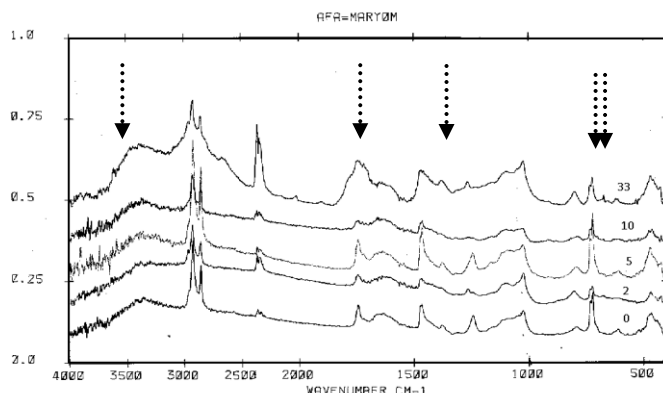


Figura5- Espectros MIR de absorción

Como una manera de cuantificar este efecto, se hace la relación de la altura media del doblete de  $720 \text{ cm}^{-1}$ , con la altura del pico de  $1460 \text{ cm}^{-1}$ . A medida que aumenta el tiempo de exposición se observa un crecimiento en la señal de  $730 \text{ cm}^{-1}$ , componente cristalinico, confirmando que uno de los efectos de la degradación es la rotura de las cadenas.

*Daño en las propiedades mecánicas del film:* El film de polietileno utilizado en los invernaderos se rompe al cabo de unos pocos años, debido a la degradación provocada principalmente por la radiación UV contenida en la radiación que recibe del sol. La función obtenida en base a ensayos de tracción hasta la rotura del film irradiado en la cámara de ensayos (Tilca, et al 2000) se representa en Eq. (1):

$$R(\%) = 99,9 * e^{-0,05 * t_c} \tag{1}$$

Esta función nos dice como disminuye la resistencia del material en función del tiempo de exposición, “tc” en días, en la cámara de ensayos. Los cocientes entre las energías (de la radiación UV que interviene en la degradación del polietileno) de la cámara y de los lugares de interés en este trabajo son de 51 días para la ciudad de Salta. De aquí se deduce la relación que proporciona la disminución de la resistencia del film para la ciudad de Salta es:  $R(\%) = 99.9 e^{-0.00116 \cdot ts}$ , donde “ts” corresponde a la exposición a la intemperie.

### 3.2 Paneles Fotovoltaicos

**Características eléctricas:** Se realizaron ensayos al módulo no expuesto y al expuesto y se le trazaron las curvas características I-V obteniéndose los resultados que se presentan en la Fig. 6. Se puede observar que existe una marcada diferencia entre ambas, para la primera de ellas, la corriente de cortocircuito del panel nuevo es un 15,6% mayor que la del panel expuesto, variando también la tensión de circuito abierto aunque en menor proporción, y los parámetros de la curva en general. La potencia máxima entregada por el panel expuesto fue un 32% menor que la del panel sin exponer.

**Análisis de la cubierta transparente de las celdas. Características ópticas: Determinación de la transmitancia espectral del EVA:** Con los valores obtenidos del espectrofotómetro, se construyeron las curvas de transmitancia de las muestras de EVA. Las medidas se realizaron en diferentes horas del día mostrándose solo dos de ellas a modo ilustrativo, el espectrofotómetro se colocó sobre un plano horizontal

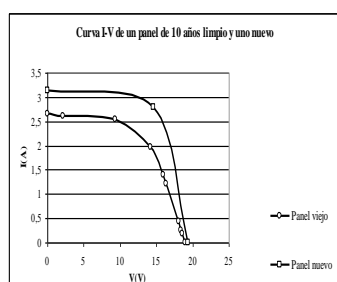


Figura 6- Curvas I-V de módulos

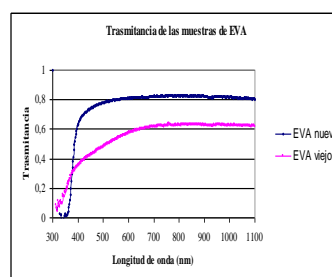


Figura 7- Transmitancia de las muestras de EVA

En la Fig. 7, se observa que la transmitancia es pequeña en bajas longitudes de onda, creciendo casi linealmente hasta los 700nm, para luego hacerse prácticamente constante. Conviene resaltar el hecho, que en esta zona del espectro, el aporte de la radiación al efecto fotovoltaico, es mucho menor que las zonas de longitudes de onda mayor

**Análisis por Difracción de Rayos-X:** Los difractogramas de los materiales nuevo y expuesto resultan ambos amorfos, por lo que se concluye que cualquier efecto que pudiera ocasionar la radiación no está vinculado a un cambio morfológico ni un desarrollo cristalino en el material. **Análisis por Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT IR):** Al igual que en el caso de las cubiertas de invernadero se optó por usar la técnica MIR (Multiple Internal Reflection), por las mismas razones que se argumentaron. En la Fig. 8 se hacen evidentes algunos cambios que denotan la presencia de los productos de degradación. La banda correspondiente a la absorción de los grupos carbonilos se ensancha, indicando al igual que en las cubiertas de invernadero, que aparecen otros productos de una degradación, como ser la de los grupos ácidos, a frecuencias más bajas

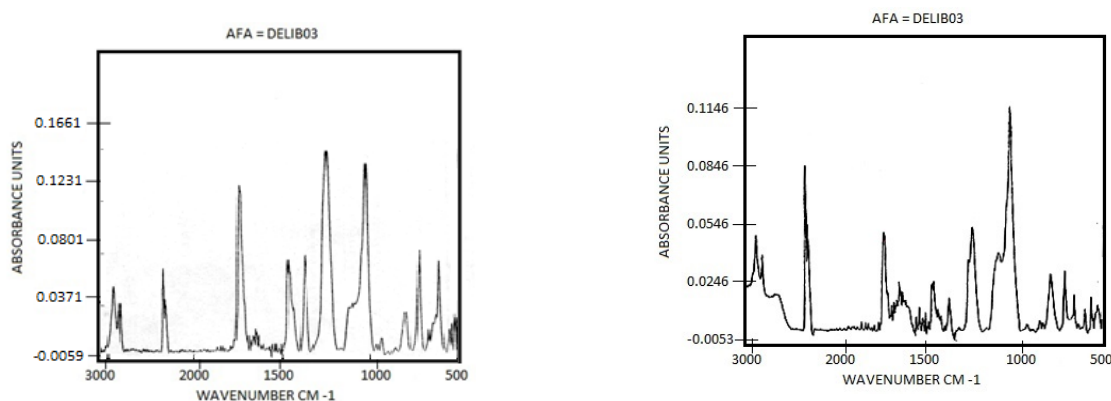


Figura 8- Espectros Infrarrojos (MIR) de la muestra sin exponer y de la muestra expuesta

(aproximadamente  $1718 \text{ cm}^{-1}$ ). La aparición de los grupos ácidos se confirma con la banda ancha, característica de los grupos  $\text{-OH}$ , que se sitúa en la zona de  $3300 \text{ cm}^{-1}$ .

Por otra parte los picos intensos en la región de los  $1200-1020\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los estiramientos del grupo éster ( $\text{CO-OCH}_3$ ) se modifican perdiendo resolución, lo que es coherente con lo manifestado en la región del carbonilo. Además la banda de  $1460\text{ cm}^{-1}$  cambia su tamaño indicando la variación de la concentración de los metilos terminales, probablemente debido a la rotura de las cadenas.

**Pérdida de Potencia:** Como primera observación, analizando los resultados presentados, se deduce que dentro de ciertos rangos, la transmitancia global del EVA no varía con la variación del ángulo cenital (Fig. 9). La misma se mantiene prácticamente constante en un valor aproximado al 60%; cantidad que coincide con los valores de la espectral, medidos con el espectrofotómetro y graficados en la (Fig. 7). En la Fig. 9 se incluyen los resultados expuestos en la Fig. 7 y la respuesta espectral relativa de un típico módulo fotovoltaico de Si, con el propósito de comparar las del EVA, frente a la curva de conversión fotovoltaica.

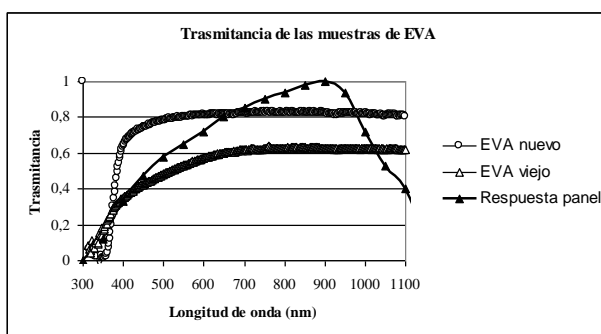


Figura 9- Transmitancia espectral comparativa

De acuerdo con estas consideraciones, se tiene que la respuesta de la célula solar de Si ensayada, se extiende desde longitudes de onda de aproximadamente 400 nm a 1100 nm, con un máximo alrededor de 850 nm. Se deduce en consecuencia, que la máxima corriente que puede producir un panel se obtiene para radiaciones incidentes con longitud de onda cercana a los 850 nm, valor este que coincide con el rango de longitudes de onda característico del EVA no deteriorado. En la Fig. 9 además, se puede observar que la mayor pérdida de la transparencia del EVA deteriorado se produce en la zona visible (350 nm a 650 nm) donde la conversión fotovoltaica es menor. Esta es la razón por la cual la pérdida de potencia es menor de lo que podría esperarse.

### 3.3 Cremas Protectoras

**Estudio por transmitancia:** El factor UPF se determina mediante un analizador espectrométrico de transmisividad UVB y UVA. El espectro CIE de acción eritémico (enrojecimiento de la piel) se emplea como un peso para la irradiancia espectral UV. De este modo integrando sobre todas las longitudes de onda se puede encontrar la irradiancia biológica efectiva real. La Fig. 10 muestra la radiación UV incidente sobre una muestra de crema y los espectros eritémico incidente y transmitido por el espectrofotómetro (OSM-100-UV de Newport) en el laboratorio.

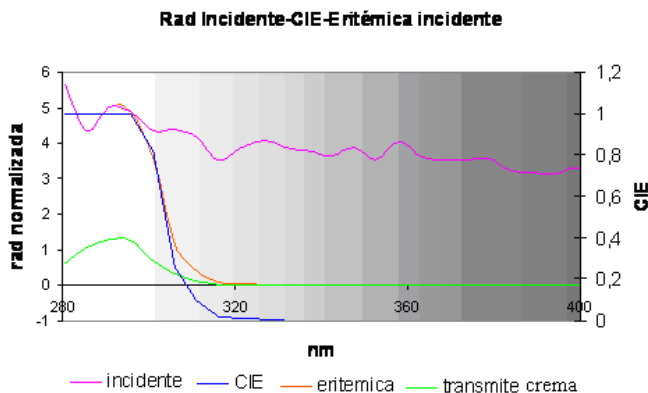


Figura 10- Irradiancia incidente normalizada, eritémica, espectro CIE e Irradiancia eritémica

El UPF se define como la razón entre la radiación UV eritémica media transmitida a través del aire y la radiación UV eritémica media transmitida a través de la crema. Para cremas protectoras de una misma marca comercial, pero de diferente factor de protección se realizaron en simultáneo ensayos de transmitancia y mediciones del espectro de infrarrojo. En la Fig.

11 se observan los espectros de radiación transmitidas para cremas de la marca Dermaglós® con distintos FPS (8, 15, 30 y 65).

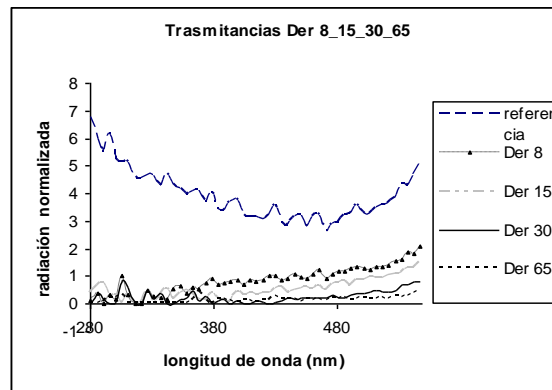


Figura 11- Espectros de radiación incidente / transmitido para Dermaglós® de diferentes SPF

Los valores calculados de UPF muestran un buen acuerdo con los rotulados; para Dermaglós® (D)8 (UPF= 8,25), Dermaglós® 15 (UPF=13,17), Dermaglós® 30 (UPF=33,29) y para Dermaglós® 65 (UPF= 66,34). La protección contra el foto envejecimiento prematuro, debido a los UVA, queda de manifiesto por sus porcentajes de radiación transmitida que va desde 12,8% para D 8 hasta el 1,81 para D 65. O por sus UPF A que es pequeño para D 8 (UPF A= 5,16) hasta alto apantallamiento solar para D 65 (UPF A=52,24).

*Estudios de Fotoestabilidad por Degradación:* En ensayos simultáneos, se expusieron a la radiación UV en la cámara de degradación una cantidad idéntica de muestras. Si bien el estudio se realizó para todos los factores de protección, para ejemplificar los cálculos y análisis se exponen a continuación los casos de degradación Dermaglós® FPS 8 y FPS 65 porque representan las situaciones extremas de protección. El tiempo total de exposición de las muestras fue de 215 min. Las cremas que tienen bajo FPS, como la D 8 no contienen aditivos para protección en el rango UVA. Se observa que la transmitancia de estas cremas en el UVA en poco tiempo incrementa su valor desde un 12% a un 30% aproximadamente. Esto confirma la clasificación de las mismas como bronceadoras, es decir permiten el paso del UVA. La transmitancia en el visible también crece desde un 27% hasta un 48%. Con los diferentes UPF calculados durante la degradación y sus correspondientes tiempos se encuentra una correlación polinómica de grado 2 y un coeficiente de correlación bueno. Esta correlación, que se muestra en la Fig.12 resulta válida en el rango para los que se realizó el ensayo y también coincide con las recomendaciones del fabricante en cuanto al período de utilidad de una aplicación.

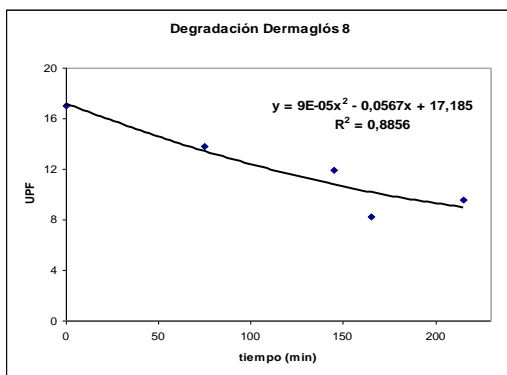


Figura 12- Degradación Dermaglós® 8

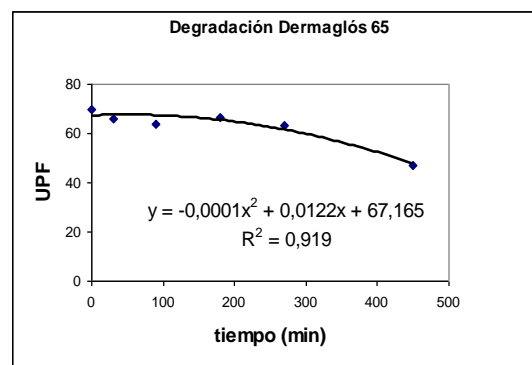


Figura 13- Degradación Dermaglós® 65

La crema Dermaglós® 65 se rotula como Pantalla Total y se recomienda para piel extremadamente sensible con intolerancia solar. Ambas cremas en su formulación contienen protector físico (Oxido de Titanio) presuponiendo una mayor fotoestabilidad que los bronceadores, ya que estos no lo poseen. Del análisis de transmitancias para períodos de exposición al sol próximos a los 500 minutos y posterior cálculo de UPF, se realiza una regresión polinómica con un coeficiente de correlación bueno, según se muestra en la fig.13. Se puede observar que la crema Dermaglós® 65 es muy estable hasta los 300 minutos. Luego su UPF decrece pero manteniéndose en el rango de excelente protector.

*Estudios FTIR:* Se realizaron estudios por espectroscopia infrarroja a toda la serie de cremas que fueron tratadas a diferentes tiempos, tanto en degradación por acción solar como a las correspondientes a degradación en cámara UV. Para muestras de

factor de protección alto, como FPS 65, los espectros seriados a diferentes tiempos de exposición, tanto solar como en cámara, no muestran grandes variaciones a tiempos cortos.

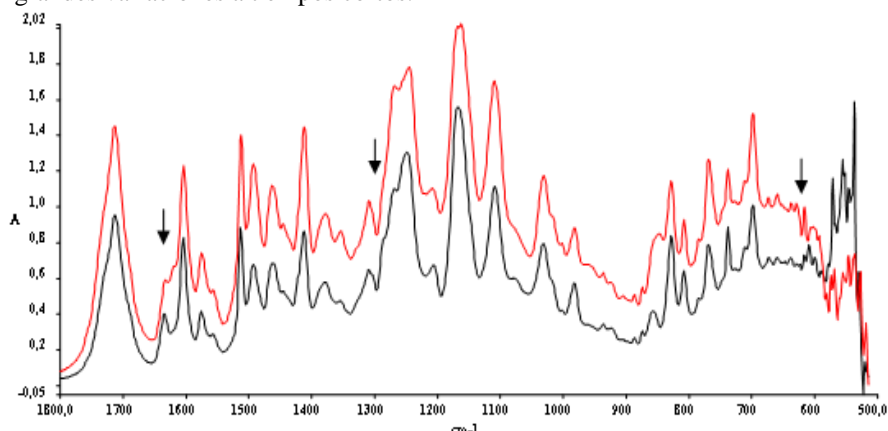


Figura 14- Espectros FT-IR/HATR de cremas FPS 65

Recién al cabo de ocho horas se manifiestan cambios (Fig.14) que se detallan a continuación. Se producen modificaciones en la señal a  $1620\text{ cm}^{-1}$  la cual aparece como una nueva señal (un hombro) en el producto luego de expuesto al sol. Esta modificación se asocia a un cambio en el enlace conjugado del éster que están presentes tanto en el Octocrileno como en el Parsol MCX y que constituyen, clásicamente, los sitios sensibles a modificaciones fotoquímicas. Otro indicio de modificación producida por la exposición al sol se produce en la señal a  $1284\text{ cm}^{-1}$ , la cual desaparece en el espectro expuesto. Finalmente la señal en los  $600\text{ cm}^{-1}$ , para las cremas de mayor protección, evidencia la existencia de  $\text{TiO}_2$  por la elevación de la línea de base con una curvatura ancha y se confirmó con un ensayo independiente, en el que la crema se calcinó a  $700^\circ\text{C}$  para destruir los componentes orgánicos.

En el caso de la crema de FPS 08, que fue expuesta conjuntamente y durante el mismo lapso de tiempo que la de máxima protección estudiada (FPS 65) a la acción del sol, los cambios son más notorios. Teniendo en cuenta que en la composición FPS 08 no posee  $\text{TiO}_2$ , cuya absorción se superpone en esta región y por lo tanto no enmascara los cambios, como ocurre en la de FPS 65. Las modificaciones señaladas se pueden observar en la Fig.15.

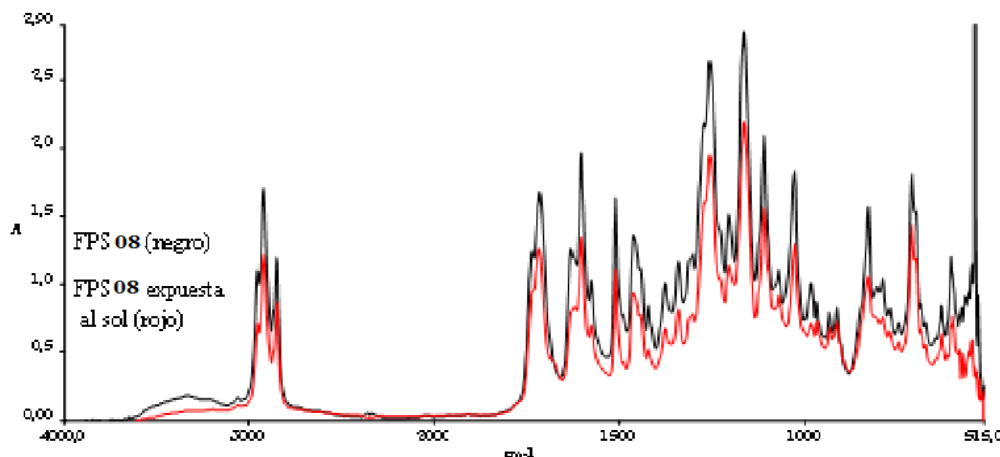


Figura 15- Espectros FT-IR/HATR de cremas FPS 08 sin exposición (color negro) y expuesta al sol (color rojo)

A partir de los resultados obtenidos en los estudios de degradación de los tres materiales expuestos a la radiación solar UV (ya sea en cámara o expuestas a la intemperie) se puede construir una curva de pérdida porcentual de transmitancia en función del tiempo de exposición al UV, como se observa en la Fig.16. Realizando un ajuste por regresión es posible estimar el tiempo de “durabilidad” de los materiales determinando de esta manera una frecuencia de reposición aconsejada en minutos para las cremas de protección personal, tres años para las cubiertas de invernadero y diez años para los módulos fotovoltaicos.



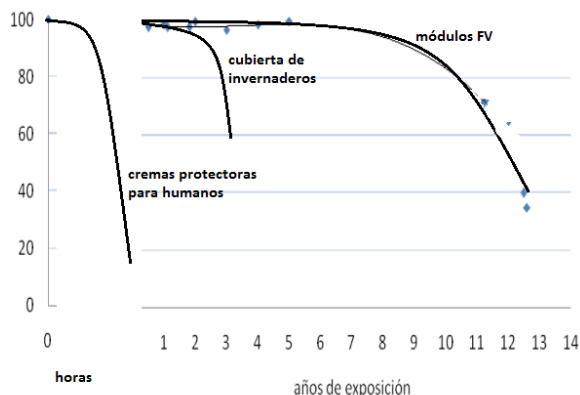


Figura 16- Curvas de pérdida de transmitancia

Los ensayos realizados a estos tres materiales en Salta-Argentina permiten inferir respecto a la durabilidad, lo siguiente: para las cubiertas de invernaderos la pérdida de transmitancia no representa el factor determinante en la durabilidad sino su deterioro mecánico. Así, un tratamiento en la cámara UV permite simular con alto grado de certeza el comportamiento del mismo material expuesto a la intemperie y estimar un tiempo de vida medio de unos 50 días en la cámara, en equivalencia a tres años de intemperie para la ciudad de Salta. En los módulos fotovoltaicos la pérdida de potencia asociada a daños en el polímero EVA se estima que es muy importante cuando la exposición es mayor a los 10 años. Finalmente las cremas protectoras de alto índice FPS (Dermaglós® 65) conservan su capacidad protectora hasta 300 minutos desde su aplicación, constituyéndose en las recomendadas (de alto valor de FPS) para su utilización en operarios expuestos a radiación solar.

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados presentados, se puede afirmar que los polímeros de estructura similar al Agrotileno® (tipo LLDPE) experimentan efectos degradativos y cambios estructurales cuando son expuestos a radiación UV, ya sea artificialmente (en la cámara de ensayos) o al ambiente (invernaderos). El proceso conduce principalmente a un aumento en la proporción cristalina del material (como se concluye de DRX). En principio, este aumento se asocia a un proceso de ruptura fotooxidativo que degrada las cadenas del polímero para posteriormente recombinarse (como se confirma por FTIR).

La consecuencia más notable se manifiesta en el descenso en los valores de transmitancia que se vinculan a un cambio estructural que modifica sus propiedades físicas, mecánicas y ópticas. La transmitancia en la región del UV es mayor en el polietileno irradiado que en el nuevo, sin embargo a partir de 425 nm y a mayores longitudes de onda, es prácticamente la misma para ambos. Esto puede atribuirse a que el material degradado tiene menor capacidad de absorber radiación UV por destrucción de los aditivos anti UV. Si bien la transmitancia global de las cubiertas, nueva y expuesta 3 años no ha variado significativamente, la resistencia mecánica a la tracción ha disminuido considerablemente en los materiales degradados. Es importante destacar que la pérdida en la capacidad de transmitancia del material no es mayor del 12%, aún después de varias semanas de exposición en la cámara, ni superior al 16% para los expuestos al ambiente por tres años. Si bien esta pérdida no es significativa (16%) para las aplicaciones agrícolas, desde el punto de vista mecánico es inaceptable. Para el caso de los módulos FV, la prolongada exposición a la intemperie provoca efectos degradativos en las propiedades de los materiales que los componen, manifestándose en una progresiva pérdida en su rendimiento. La principal causa de la pérdida de potencia de los paneles se debe a la degradación del material encapsulante (pese a que se podría suponer que el vidrio actúa como un mecanismo de protección). Esto provoca una disminución de un 20% en su transmitancia en la zona del infrarrojo cercano y en del visible, varía aproximadamente entre un 40% en longitudes de onda cercanas a los 400 nm y un 20% en longitudes de onda cercanas a los 700 nm. Esta disminución de la transmitancia, trae como consecuencia una disminución en la fotocorriente generada debido a que está directamente relacionada con la radiación que llega a la célula productora de energía eléctrica. La pérdida de potencia que sufren los módulos, en términos generales, debido a este efecto, es de aproximadamente un 30%. El estudio por Infrarrojo (FTIR), muestra que existen productos de degradación, provenientes de la ruptura de cadenas del polímero, los cuales generan ácidos que pueden contribuir a la oxidación de los contactos, y el análisis empleando DRX, demuestra que el material continúa siendo amorfo aún después de la degradación. Las características fotoprotectoras de diferentes formulaciones de cremas, pueden ser determinadas por medio del método de transmitancia UV y por ensayos FTIR. La técnica ATR-FTIR representa un estudio eficaz y preciso para determinar en forma rápida la presencia de los componentes activos indicados en las formulaciones. Esta técnica resulta también adecuada para realizar un seguimiento de la foto estabilidad del material cuando se expone a radiación, directa o simulada

en cámara. Se obtuvieron curvas de degradación por regresión polinómica que confirman una mayor fotoestabilidad en cremas de FPS alto, mientras que son menos estables las de FPS bajo. Las cremas con FPS 30 y 65 clasifican como de “buena estabilidad”, mientras que las de FPS 8 y 15 son clasificadas como de “baja estabilidad”. Las cremas con pobre estabilidad deberían aplicarse nuevamente antes de las dos horas indicadas por el fabricante. En síntesis, los materiales poliméricos empleados tanto en cubiertas de invernadero, como en paneles fotovoltaicos presentan efectos asociados a degradaciones de tipo ruptura radicalaria en las cadenas constitutivas, mientras que las cremas de FPS superior a 30, empleadas como protectores, utilizan ingredientes inorgánicos más resistentes a la degradación UV.

## REFERENCIAS

- Andrady A.L., Pegram J.E., Tropsha Y. 1993. “Changes in carbonyl index and average molecular weight on embrittlement of enhanced photodegradable polyethylene”. Journal of environmental degradation of polymers 1,171-179.
- Cadena, C; Montero, M; 2005. “Estudios de degradación de materiales transparentes empleados en equipos solares”. ERMA N° 16, pp 47. (ISSN 0328 932X).
- Guadagno y otros, “Modificaciones químicas y morfológicas de polietileno lineal de baja densidad”. Polymer Degradation and Stability, 72, (2001), 175-186).
- MacKie, R.M. (2000). Effects of ultraviolet radiation on human health. Radiation Protection Dosimetry 91(1-3), 15-18.
- McKinlay, A.F.; Diffey, B.L. (1987). A reference action spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin. CIE Journal 6, 17.
- Montero, M; Cadena, C. Farfán, R. 2008. “Caracterización de la degradación de los parámetros de módulos fotovoltaicos cristalinos expuestos”. ERMA N° 22, pp 69-79. Latindex (ISSN 0328 932X).
- Pern, F : Glick, S. 2000 “Photo thermal stability of encapsulated Si solar cells and encapsulation materials upon accelerated exposures”. ELSEVIER.
- Quintana, M.; King, D. 2000. “Diagnostic analysis of silicon photovoltaic modules after 20 years field exposure”. IEEE.
- Suárez, H; Acosta, D; y Cadena, C. 2009. “Caracterización de productos de protección personal por radiación UV, e índice UV.ERMA N° 23, año, pp 41-51. Latindex (ISSN 0328 932X).
- Tilca, F; D; Cadena, C.; Vicente, M.; 2000 “Ensayos de films de polietileno de baja densidad para invernaderos expuestos a altas dosis de radiación uv”, Revista de la ASADES (Asociación Argentina de Energía Solar), Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente., ISSN 0329-5184

## COMPARATIVE ANALYSIS PERFORMED ON THREE MATERIALS DEGRADED BY SOLAR UV RADIATION IN SALTA- ARGENTINA

**Abstract.** *In this paper a comparative characterization of three materials for their uses and properties that are permanently exposed to solar UV radiation is presented. The goal is to establish common parameter degradation and analysis strategies to evaluate their performance. The objects under study have to do rural electricity generation (EVA degradation of PV modules) , protected crops (age LLDT plastic covered greenhouses) and safe working conditions for those by type of activity are highly exposed the sun (sunscreens antiUV) . The region covered by this analysis, is characterized by high solar radiation in general, but also with a high UV index. It should be noted that the province of Salta is located in the northwestern region (NOA) of Argentina. The conditions of solar radiation in Salta on average , with the exception of the offshore areas are such that a material exposed for ten years outdoors , receives about cumulative radiation on the worktable 3,759 MJ/m<sup>2</sup> and ultraviolet radiation estimated 188 MJ/m<sup>2</sup> . The study was carried out using various spectroscopic and X -ray spectral transmittance tests. It was found in general changes in transparency, barrier properties and mechanical strength. The results led to obtain a curve of percentage loss of transmittance or protection, according to the exposure time and therefore estimate the “durability “of the different materials.*

**Keywords:** Degradation, Solar Energy, UV