

María Concepción Peñalosa García

Avances en determinación de
propiedades termofísicas de
materiales de cambio de fase:
búsqueda y análisis de nuevos
materiales PCM-TES de bajo
coste

Departamento
Ingeniería Mecánica

Director/es
Zalba Nonay, Belén
Lázaro Fernández, Ana

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

**AVANCES EN DETERMINACIÓN DE
PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE
MATERIALES DE CAMBIO DE FASE:
BÚSQUEDA Y ANÁLISIS DE NUEVOS
MATERIALES PCM-TES DE BAJO
COSTE**

Autor

María Concepción Peñalosa García

Director/es

Zalba Nonay, Belén

Lázaro Fernández, Ana

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Mecánica

2015



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

Avances en determinación de propiedades termofísicas de materiales de cambio de fase. Búsqueda y análisis de nuevos materiales PCM- TES de bajo coste

Autora

M^a Concepción Peñalosa García

Directoras

Belén Zalba Nonay
Ana Lázaro Fernández

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2015

Avances en determinación de propiedades
termofísicas de materiales de cambio de fase.
Búsqueda y análisis de nuevos materiales
PCM-TES de bajo coste

M^a Concepción Peñalosa García
(Licenciada en Ciencias Químicas)

SEPTIEMBRE 2015

Directoras:

M^a Belén Zalba Nonay, Dra. en Ingeniería Industrial
Ana Lázaro Fernández, Dra. por la Universidad de Zaragoza

Departamento de Ingeniería Mecánica,
Universidad de Zaragoza

Dña. MARÍA BELÉN ZALBA NONAY, profesora Titular y Dña. ANA LÁZARO FERNANDEZ, profesora Contratada Doctora, ambas del Departamento de Ingeniería Mecánica, Área de Máquinas y Motores Térmicos de la Universidad de Zaragoza.

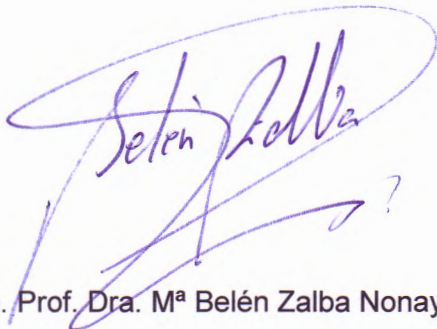
INFORMAN

Que el presente trabajo de investigación titulado:

“Avances en determinación de propiedades termofísicas de materiales de cambio de fase. Búsqueda y análisis de nuevos materiales PCM-TES de bajo coste”.

Constituye la Memoria que presenta la Licenciada en Ciencias Químicas Dña. María Concepción Peñalosa García para aspirar al grado de Doctora, habiendo sido realizada en el Departamento de Ingeniería Mecánica bajo nuestra dirección y conforme a la Memoria del Proyecto de tesis presentada en Comisión Permanente del Departamento el 3 de diciembre de 2010.

Y para que así conste, firman este certificado en Zaragoza a 8 de septiembre de 2015



Fdo. Prof. Dra. M^a Belén Zalba Nonay



Fdo. Prof. Dra. Ana Lázaro Fernández

A mis padres:

José Luis y Conchita

Esta tesis ha sido posible gracias a la financiación del proyecto Consorcio Solar ConSOLida del programa Cenit y del Proyecto de Plan Nacional de I+D+i “Mejora de la eficiencia energética en edificios mediante el almacenamiento de energía térmica”. Tampoco habría sido posible sin la aportación desinteresada de muestras por parte de distintas empresas e instituciones: RLESA-Repsol, Universidade Estadual de Campinas, Bioware, Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza y otras empresas citadas de forma codificada.

El funcionamiento habitual del laboratorio, primordial en la elaboración de esta tesis, ha sido posible gracias a los proyectos de Plan Nacional de I+D+i: “Contribución del almacenamiento de energía térmica a la eficiencia energética en edificios y en aplicaciones industriales” y “Mejora de la eficiencia energética en edificios mediante el almacenamiento de energía térmica”. Además, gracias a los servicios de apoyo a la investigación de la Universidad de Zaragoza.

Durante todo el proceso de realización de la tesis muchas personas han aportado su grano de arena para que al final se haya materializado, por eso no puedo dejar de dar millones de gracias.

A mis directoras de tesis, Belén y Ana, por brindarme esta oportunidad y porque no sólo han sido un referente técnico. Han supuesto un apoyo emocional en los momentos más bajos y las mejores receptoras de buenas noticias.

A María, sin ella nada de ésto habría comenzado.

A mis compañeros del GITSE en especial: Mónica D., compañera en el laboratorio y en los viajes, por las risas y el apoyo. Pablo, por el soporte anglosajón e informático. Además, por ser un referente de buen carácter. A Javi, por su ayuda donde mis conocimientos matemáticos no han llegado. A Mateo, por ser compañero de fatigas sobre todo en la última fase. A Inés por su compañía en el laboratorio. A José Mari, por los consejos técnicos y prácticos así como por sus frases de ánimo siempre certeras. A Luis, por ser ejemplo de tesón. A Mónica C. por su cariño, primero en la cercanía y luego en la lejanía. A todos ellos y a Nuria, Sergio, Gemma y Marisa, por los buenos momentos que han acompañado a esta tesis: cafés, cenas, comidas y salidas. No sólo de ciencia se alimenta una tesis.

A los técnicos de las marcas Netzsch: Ramón Arauz, TA Instruments: Carlos Gracia y Mettler Toledo: Francesc Catalá, por su paciencia y su ayuda en la resolución de dudas de cada uno de los equipos.

A mi familia y amigos: en primer lugar a mi hermana Marisa, por ser tanto para mí que necesitaría otra tesis para plasmarlo. A mi sobrina Julia por ser mi alegría con mayúsculas. A mi cuñado Fernando, que cuida de mí como un hermano. A mis sobrinas Lara y Emma, por no tenerme en cuenta lo abandonadas que las he tenido todo este tiempo. A mi abuela Chenón por haber escuchado penas y alegrías. A Mari, por mimarme siempre. A Marisa y Héctor por estar siempre ahí aunque nos veamos menos de lo que quisiéramos. A Tina, profesora y amiga, por sembrar en mí el amor por la ciencia. A Pilar y Sonia por haber tolerado mis silencios y por ser un insustituible, incondicional e imparcial apoyo. A los tíos y primos que han entendido mis periodos de ausencia y que han escuchado y aguantado mis “rollos” todo este largo periodo.

Por último, a Horacio: compañero de vida, amigo, amor, todo. Gracias por ser mi soporte y apoyo en los malos momentos y la mejor compañía en los buenos.

	Página
Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Introducción	3
1.2 Contexto de la tesis.....	5
1.3 Planteamiento y justificación de la tesis	6
Capítulo 2: Estado del arte.....	9
2.1 Introducción y justificación	11
2.2 Determinación de propiedades: caracterización termofísica	15
2.2.1 Curva entalpía-temperatura y capacidad calorífica específica	17
2.2.1.1 DSC	17
2.2.1.2 T-History.....	22
2.2.1.3 Calorimetría adiabática.....	28
2.2.1.4 Otras técnicas.....	30
2.2.2 Densidad.....	33
2.2.2.1 Determinación de densidad.....	33
2.2.2.2 Determinación de variación dimensional.....	35
2.2.3 Conductividad térmica.....	47
2.2.3.1 Determinación directa.....	48
2.2.3.2 Determinación indirecta: cálculo a partir de capacidad calorífica específica, difusividad térmica y densidad	49
2.2.4 Comportamiento reológico: viscosidad.....	56
2.3 Búsqueda de materiales de bajo coste.....	65
2.4 Conclusiones.....	75
2.4.1 Curva entalpía-temperatura.....	75
2.4.2 Capacidad calorífica específica.....	76
2.4.3 Densidad.....	76
2.4.4 Conductividad térmica/difusividad térmica.....	77
2.4.5 Comportamiento reológico: viscosidad.....	77
2.4.6 Materiales de bajo coste.....	78

	Página
Capítulo 3: Objetivos.....	81
3.1 Objetivos generales.....	83
3.2 Objetivos específicos.....	83
3.2.1 Determinación de propiedades.....	84
3.2.2 Búsqueda de materiales de bajo coste.....	84
Capítulo 4: Determinación de propiedades.....	85
4.1 Introducción.....	87
4.2 Determinación de curva entalpía- temperatura y capacidad calorífica.....	89
específica en sólido y líquido	
4.2.1 Preparación de la muestra.....	91
4.2.2 Determinación de curva entalpía- temperatura.....	93
4.2.3 Determinación de capacidad calorífica específica.....	100
4.3 Determinación de densidad.....	102
4.3.1 Puesta en marcha.....	103
4.3.1.1 Densímetro.....	103
4.3.1.2 Analizador termomecánico (TMA)	108
4.3.2 Comparación entre densímetro y TMA.....	116
4.4 Determinación de difusividad térmica.....	121
4.4.1 Preparación de la muestra.....	122
4.4.2 Preparación del equipo.....	125
4.5 Determinación de conductividad térmica.....	130
4.6 Determinación de viscosidad.....	132
4.6.1 Descripción del equipo.....	132
4.6.2 Tipos de medidas.....	134
4.7 Conclusiones: Procedimientos de medida.....	137
4.7.1 Curva entalpía-temperatura en DSC.....	137
4.7.2 Capacidad calorífica específica.....	139
4.7.3 Densidad.....	139
4.7.4 Difusividad térmica.....	142
4.7.5 Viscosidad.....	144

	Página
Capítulo 5: Búsqueda y análisis de nuevos materiales PCM-TES de bajo coste	147
5.1 Introducción.....	149
5.2 Descripción de la metodología.....	152
5.2.1 Búsqueda de candidatos.....	156
5.2.2 Ensayos previos.....	158
5.2.3 Determinación de propiedades.....	158
5.3 Aplicación de la metodología.....	159
5.3.1 Ensayos previos y primeras medidas.....	162
5.3.1.1 Parafinas.....	162
5.3.1.2 Subproductos de fibras.....	164
5.3.1.3 Productos naturales.....	169
5.3.1.4 Polímeros.....	172
5.3.1.5 Residuos.....	175
5.3.1.6 D-Glucosa.....	178
5.3.1.7 Azufre.....	180
5.3.1.8 Acetato de sodio trihidratado (SAT).....	181
5.3.2 Caracterización completa.....	185
5.3.2.1 Curva entalpía-temperatura.....	185
5.3.2.2 Resistencia a los ciclados.....	191
5.3.2.3 Conductividad térmica (c_p , ρ y α).....	194
5.3.2.4 Viscosidad.....	206
5.4 Conclusiones y comparación con materiales comerciales.....	209
Capítulo 6: Conclusiones.....	219
6.1 Aportaciones.....	221
6.1.1 Avance en determinación de propiedades.....	221
6.1.2 Búsqueda de materiales de bajo coste.....	223
6.2 Participación en congresos y publicaciones en revistas.....	224
6.2.1 Participación en congresos.....	224
6.2.2 Publicaciones en revistas.....	225
6.3 Líneas de futuro.....	225
Referencias bibliográficas.....	227

NOMENCLATURA

Letras latinas:

Bi: número de Biot [-]

c_p : Capacidad calorífica específica [J/g K]

D: Diámetro [mm]

G': Módulo elástico [Pa]

G'': Módulo viscoso o de pérdidas [Pa]

h_t : Altura de la muestra medida como L [en mm] por el TMA.

h_{cf} : Entalpía de cambio de fase [J/g]

K: Constante de la celda de medición del densímetro [g/s²]

L: Longitud [mm]

dL: Variación de longitud producida en la muestra como consecuencia de la variación de temperatura dT [mm]

L_0 : Longitud inicial, normalmente a temperatura ambiente (25°C) [mm]

m: Masa [g]

P: Periodo de vibración dentro de la celda del densímetro [s]

\dot{Q} : Calor absorbido o cedido por la muestra en el ensayo de DSC [W]

r: Radio del portamuestras para líquidos en TMA [cm]

R: Resistencia térmica en ambos crisoles en DSC [W/K]

T: Temperatura [°C]

Vc: Volumen de corrección del portamuestras de líquido usado en TMA [cm³]

v_c : Volumen de la muestra que corresponde a la capacidad de la celda de medición en densímetro. [cm³]

v: velocidad de medida, de calentamiento o de enfriamiento (K/min)

Subíndices:

l: Referente a la fase líquida

s: Referente a la fase sólida

st: Referente a un material estándar

máx: Máximo

cf: Referente al cambio de fase

c: Referente a la celda de medición en el densímetro

m: Referente a la muestra

amb: Ambiente

A: Referente a los valores del aire seco en el densímetro

w: Referente a los valores del agua en el densímetro

H: Referente al horno del DSC

R: Referente al crisol de referencia en el DSC

M: referente al crisol de la muestra en el DSC

LB: Referente a la línea base

Símbolos:

α : Difusividad térmica [m^2/s]

η : Viscosidad absoluta o dinámica [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

τ : Esfuerzo de corte o de cizalla [N/m^2]

$\dot{\gamma}$: Velocidad de corte o de cizalla [s^{-1}]

ν : Viscosidad cinemática [m^2/s]

η : Viscosidad absoluta o dinámica. [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

ρ : Densidad del fluido [kg/m^3]

λ : Conductividad térmica [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]

λ : Conductividad térmica de la fase sólida [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]

ω : Frecuencia de oscilación [rad/s]

Abreviaturas de materiales:

Ac: Acetato: CH_3COO^-

C14: Tetradecano: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$

C15: Pentadecano: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$

C16: Hexadecano: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$

C22: Docosano: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$

C26: Hexacosano: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CH}_3$

EtOH: Alcohol etílico: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$

HDPE: Polietileno de alta densidad (del inglés High Density Polyethylene)

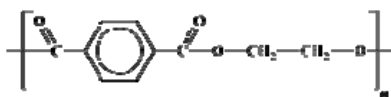
NaAc $3\text{H}_2\text{O}$: Acetato de sodio trihidratado o SAT (del inglés sodium acetate trihydrate).

PE: Polietileno: $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$

PEG: Polietilenglicol: $\text{H}-\text{[O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-\text{OH}$

PP: Polipropileno: $-\text{[CH}_2-\text{CH}]\text{-}_n$

CH_3



PET: Polietilenterftalato:

SAT: Acetato de sodio trihidratado, del inglés Sodium Acetate Trihydrate

Siglas:

DMA: Análisis mecánico dinámico (Dynamic Mechanical Analysis)

DSC: Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry)

DTA: Análisis térmico diferencial (Differential Thermal Analysis)

EGA: Análisis de la evolución de los gases (Evolved Gas Analysis)

HPSM: Material con alto potencial de almacenamiento (del inglés High Potential Storage Material).

LFA: Laser flash

LVDT: del inglés transformador diferencial de variación lineal

LPSM: Material con bajo potencial de almacenamiento (del inglés Low Potential Storage Material).

MC: Medidores de conductividad

NPSM: Material con nulo potencial de almacenamiento (del inglés Null Potential Storage Material).

PCM: Material de cambio de fase (del inglés Phase Change Material)

PSM: Material con potencial de almacenamiento (del inglés Potential Storage Material).

RM: Reómetro

TES: Almacenamiento térmico de energía (del inglés: Thermal Energy Storage)

TGA: Análisis termogravimétrico (ThermoGravimetric Analysis)

TMA: Análisis termomecánico (ThermoMechanical Analysis)

TOA: Análisis termo óptico (ThermoOptical Analysis)

Capítulo 1: Introducción

En este capítulo, por un lado se enmarca la tesis en el entorno en el que ha sido desarrollada y por otro se justifica la necesidad del trabajo desarrollado en cada una de las partes: la determinación de propiedades y la búsqueda de materiales de bajo coste. En primer lugar se introduce el tema a tratar relacionándolo con el contexto global. Después se explica el contexto más local en el que se ha desarrollado la tesis, es decir, los proyectos del grupo de investigación en los que se enmarca la tesis. Por último, se explica de forma general el planteamiento de la tesis.

Contenido del capítulo:

1.1 Introducción

1.2 Contexto de la tesis

1.3 Planteamiento y justificación de la tesis

1.1 Introducción

Las políticas energéticas tanto de la Unión Europea como del resto del mundo tienen como objetivo principal el aprovechamiento a gran escala de fuentes de energía renovables que ayuden a minimizar el uso de energías poco sostenibles y mitigar el cambio climático. La disponibilidad de estas fuentes es generalmente intermitente y se produce un desfase temporal entre la generación y la demanda en el punto de consumo. Este desfase es uno de sus principales escollos a solucionar en este tipo de energías. Los sistemas de almacenamiento térmico de energía (de ahora en adelante TES, del inglés Thermal Energy Storage) correctamente diseñados pueden eliminar o paliar este problema.

Pero además, los sistemas TES pueden contribuir a la reducción del pico de demanda, el consumo de energía y las emisiones de CO₂ mejorando la eficiencia energética de la aplicación en la que se incorporan. Por lo tanto, el TES puede contribuir a la búsqueda de un modelo energético más sostenible [IRENA 2013]

Existen distintas formas de almacenamiento térmico de energía y la clasificación más habitual es la basada en la naturaleza del fenómeno involucrado en el almacenamiento. En la figura 1.1 puede verse dicha clasificación. Se muestra más en detalle la clasificación correspondiente a la forma de almacenamiento en energía latente porque es en la que se centra la presente tesis.

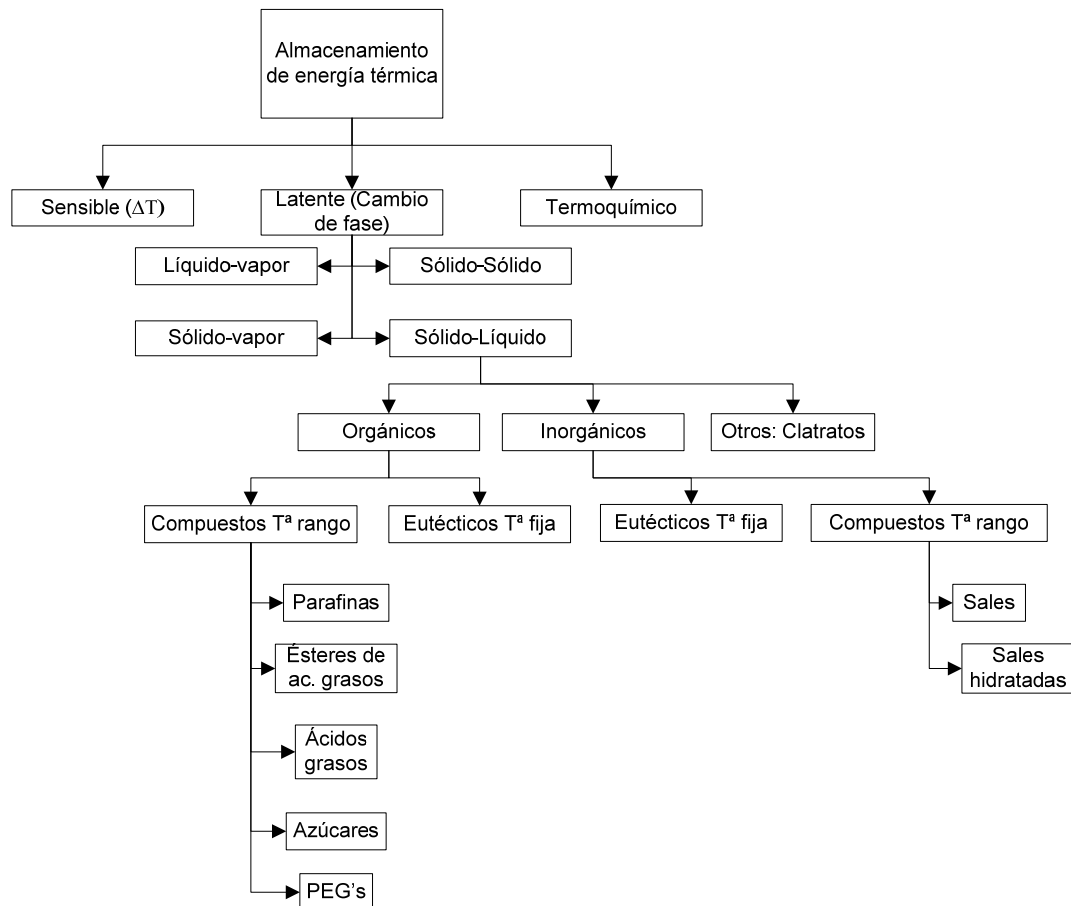


Figura 1.1: Clasificación de los materiales utilizados para almacenamiento térmico de energía (Abhat 1983, Mehling/Cabeza 2008)

- Almacenamiento termoquímico: se aprovecha la energía puesta en juego al producirse una reacción reversible. Ejemplos: Almacenamiento en $Mg(OH)_2$ para formar MgO y agua recuperando energía en la reacción inversa.
- Almacenamiento en forma de energía sensible: se aprovecha la energía puesta en juego al modificar la temperatura de un material. Ejemplo: Almacenamiento en tanques de agua caliente.
- Almacenamiento en forma de energía latente: se basa en la absorción y cesión de energía que se produce cuando una sustancia cambia de fase. Ejemplo: Almacenamiento en hielo.

Este trabajo está centrado en el almacenamiento térmico de energía en forma de energía latente y en concreto en el cambio de fase sólido-líquido y sólido-sólido. Las transformaciones líquido-vapor y sólido-vapor se descartan en este trabajo por el gran cambio de volumen que se produce y que las hace menos viables para las aplicaciones de almacenamiento. Los materiales de almacenamiento basados en el cambio de fase sólido-líquido son los denominados materiales de cambio de fase o PCM (del inglés Phase Change Material).

1.2 Contexto de la tesis

En la Universidad de Zaragoza trabaja el Grupo de Ingeniería Térmica y Sistemas Energéticos, en adelante GITSE, perteneciente a la división de procesos y reciclado del Instituto de Ingeniería de Aragón (I3A), grupo reconocido por el Gobierno de Aragón como consolidado. Las líneas de investigación del GITSE se detallan a continuación.

- Almacenamiento térmico de energía
- Climatización
- Energías renovables
- Modelado, simulación y diseño de equipos térmicos y sistemas energéticos
- Termoeconomía y ecoeficiencia
- Flujos bifásicos
- Determinación de propiedades

Esta tesis forma parte de una línea de investigación en almacenamiento térmico de energía mediante materiales de cambio de fase sólido-líquido (PCM, phase change material). Dicha línea de investigación, existente en el GITSE, fue iniciada con la tesis doctoral de la Dra. Belén Zalba (codirectora de este trabajo) y consolidada con las tesis de la Dra. Ana Lázaro Fernández (codirectora de esta tesis), del Dr. Pablo Dolado Bielsa y la Dra. Mónica Delgado Gracia. Además en el momento de redacción de la presente tesis, Javier Mazo Olarte se encuentra en proceso de finalización de su tesis doctoral sobre PCM en materiales de construcción.

Esta tesis se ha desarrollado en el marco de los siguientes proyectos:

- “Contribución del almacenamiento de energía térmica a la eficiencia energética en edificios y en aplicaciones industriales” y “Mejora de la eficiencia energética en edificios mediante el almacenamiento de energía térmica”. Ambos del Programa Nacional de proyectos de Investigación Fundamental en el marco del Programa Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación.
- “Consorcio Solar de I+D, ConSOLida” del Programa Cenit. Participación en la tarea correspondiente a caracterización de materiales para el almacenamiento en plantas solares.
- “Next generation cost effective phase change materials for increased energy efficiency in renewable energy systems in buildings (NeCoE-PCM)” COST Action TU0802 del programa eCOST, de la Unión Europea dentro del 7º Programa Marco.

- “Compact Thermal Energy Storage – Material Development for System Integration” Task 42-Annex 29 y Task 42-Annex 24. Grupo de trabajo dependiente de la agencia internacional de la energía.

La relación con los citados proyectos es en todos los casos en el marco de la determinación de propiedades. La colaboración en el proyecto de Task 42-Annex 29 y su predecesor Task 42-Annex 24, así como en la COST Action TU0802, se plasma más en detalle en el capítulo 4 cuando se describen los avances en determinación de propiedades. En este proyecto se está tratando de obtener procedimientos estandarizados para la caracterización de propiedades termofísicas de materiales de cambio de fase.

Además de los proyectos descritos, desde el punto de vista nacional, el grupo GITSE forma parte del equipo fundador de la Red Temática de Almacenamiento de Energía Térmica y en la actualidad coordina a través de la Dra. Ana Lázaro el subgrupo de almacenamiento térmico del grupo de trabajo de interplataformas de almacenamiento energético. Este grupo de trabajo de interplataformas se ha creado a propuesta del Ministerio de Economía y Competitividad y reúne a administraciones públicas, empresas y centros tecnológicos del sector y plataformas tecnológicas involucradas.

1.3 Planteamiento y justificación de la tesis

En los análisis de viabilidad realizados a las aplicaciones de almacenamiento térmico de energía se obtienen entre sus puntos críticos:

- Garantizar la estabilidad de las prestaciones del material y el encapsulado durante la vida útil del equipo
- La necesidad de conocer las propiedades termofísicas de los materiales en función de la temperatura para su correcta selección y uso en los modelos numéricos con los que se simule el funcionamiento de los mismos
- El precio de los materiales.

La presente tesis se centra sobre todo en avanzar en el segundo y el tercero de los citados puntos críticos aunque también se tiene en cuenta el primero de ellos.

El conocimiento de las propiedades termofísicas de los materiales (entalpía de cambio de fase, conductividad térmica del estado sólido y del estado líquido, viscosidad y densidad en función de la temperatura) resulta imprescindible tanto para el correcto diseño de los sistemas de almacenamiento térmico de energía como para su simulación. La importancia de conocer las propiedades termofísicas de los materiales en función de la temperatura es mayor cuanto menor es el intervalo útil para el almacenamiento en la aplicación que se proponga [Lázaro 2008]. Como ejemplo, si se mejora la determinación de la temperatura de cambio de fase de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ a una incertidumbre de $\pm 0,25^{\circ}\text{C}$, se consigue mejorar en un 25% la incertidumbre de la determinación de la respuesta en el intercambio PCM-aire [Dolado 2011].

Desde el punto de vista experimental, los materiales de cambio de fase presentan fenómenos que dificultan la determinación de propiedades con métodos convencionales. Algunos de estos fenómenos son: subenfriamiento, histéresis, problemas de cristalización por tamaño de muestra o amplio intervalo de temperatura de cambio de fase. En algunos casos esto puede ser debido a que los materiales de cambio de fase utilizados no suelen ser sustancias puras. Además se pueden encontrar diferencias de resultados entre distintas técnicas o incluso entre distintas condiciones de ensayo en una misma técnica (distinta velocidad de enfriamiento o calentamiento por ejemplo). En el caso de materiales de cambio de fase a alta temperatura se pueden encontrar dificultades añadidas como degradaciones y reacciones cruzadas. Todos estos problemas experimentales encontrados hacen que los métodos convencionales utilizados para el resto de sustancias no sean totalmente adecuados.

A esta problemática se añade otra conocida: no se dispone de métodos estandarizados de medida y el método utilizado para la determinación de propiedades puede hacer variar el resultado. Por ejemplo, en las primeras medidas realizadas en el ámbito del proyecto de la Task 42-Annex 29, al llevarse a cabo por diferentes laboratorios con distintas metodologías, los resultados obtenidos en cada institución participante son distintos, tal y como puede verse en la figura 1.2.

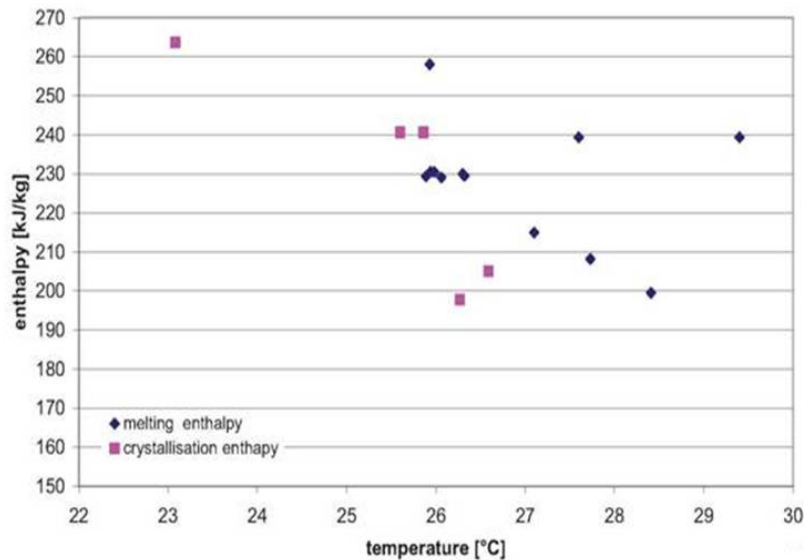


Figura 1.2: Discrepancias encontradas para la caracterización de una misma sustancia por los diferentes laboratorios [Gschwander 2010]

Cada punto mostrado en la figura corresponde al resultado obtenido por una institución participante. Cada una de las instituciones realizó la medida de una misma sustancia en DSC (Differential Scanning Calorimetry, en adelante DSC) en unas condiciones distintas de velocidad y tamaño de muestra por lo que los resultados, como puede verse, difieren entre sí tanto en temperatura como en entalpía de cambio de fase.

Respecto a la búsqueda de materiales de bajo coste, los trabajos realizados hasta el momento en el grupo GITSE respecto al almacenamiento térmico de energía mediante materiales de cambio de fase, demuestran que es viable técnicamente para ciertas aplicaciones. Sin embargo, el elevado precio del sistema en algunas ocasiones debido a los materiales hace que su explotación comercial a gran escala todavía no se haya producido [Lázaro 2009]. Por tanto, partiendo de la idea del impedimento que puede suponer el precio del PCM (Phase Change Material) para la explotación comercial a gran escala del almacenamiento térmico de energía con materiales de cambio de fases, se plantea la idea de encontrar PCM de bajo coste a partir de residuos, subproductos o productos naturales. Debido a que es posible encontrar aplicaciones en las que utilizar los materiales de almacenamiento en un amplio rango de temperatura, desde -25°C hasta 400°C o más [Zalba 2003], la probabilidad de encontrar un material adecuado para el almacenamiento térmico de energía y que no sea posible su aplicación es muy baja. Se trata de modificar el sentido de búsqueda del material. Partiendo de un material, en función de sus propiedades termofísicas, se determina si puede ser usado o no en almacenamiento térmico de energía y tras esta decisión se busca aplicación para él.

Capítulo 2: Estado del arte

Para la definición de los objetivos de esta tesis, en este capítulo se detalla el estado de la cuestión. En primer lugar, se realiza una revisión de las distintas técnicas utilizadas para la determinación de las propiedades y que se consideran importantes para la correcta caracterización termofísica de los materiales empleados en los sistemas de almacenamiento térmico de energía. En la segunda parte, se detalla la información sobre costes y materiales de bajo coste encontrada en la bibliografía y de la que se parte para centrar la búsqueda posterior.

Contenido del capítulo:

2.1 Introducción y justificación

2.2 Determinación de propiedades: caracterización termofísica

2.2.1 Curva entalpía – temperatura y capacidad calorífica específica

2.2.1.1 DSC

2.2.1.2 T-History

2.2.1.3 Calorimetría adiabática

2.2.1.4 Otras técnicas

2.2.2 Densidad

2.2.2.1 Determinación de densidad

2.2.2.2 Determinación de variación dimensional

2.2.3 Conductividad térmica

2.2.3.1 Determinación directa

2.2.3.2 Determinación indirecta: cálculo a partir de capacidad calorífica específica, difusividad térmica y densidad

2.2.4 Comportamiento reológico: viscosidad

2.3. Búsqueda de materiales de bajo coste

2.4 Conclusiones

2.4.1 Curva entalpía-temperatura

2.4.2 Capacidad calorífica específica

2.4.3 Densidad

2.4.4 Conductividad térmica/ Difusividad térmica

2.4.5 Comportamiento reológico: viscosidad

2.4.6 Materiales de bajo coste

2.1 Introducción y justificación

Las propiedades que se consideran imprescindibles para el diseño y simulación de las aplicaciones de almacenamiento térmico de energía son la energía almacenada, la capacidad calorífica, la densidad, la conductividad térmica y la viscosidad. Además estas propiedades es necesario determinarlas en función de la temperatura porque no son constantes en todo el rango de temperatura de trabajo.

En el caso de la energía almacenada lo idóneo es disponer de la curva entalpía frente a la temperatura porque de esta forma se puede diseñar la aplicación utilizando todo el rango de temperatura de cambio de fase o solo una parte. Si se dispone solo del valor de energía almacenada en todo el rango de temperatura el dato es menos útil.

El valor de la densidad en función de la temperatura es imprescindible para poder conocer la expansión térmica del material en todo el rango de temperatura deseado pero sobre todo el cambio de volumen que se produce entre los estados sólido y líquido. Además esta magnitud se utiliza en el cálculo de la conductividad térmica del material.

La capacidad calorífica específica también es un parámetro importante para el diseño y además, como en el caso de la densidad y la difusividad térmica, para poder calcular la conductividad térmica.

Los métodos convencionales de determinación de propiedades no son siempre válidos para los materiales de cambio de fase. En primer lugar, por el propio cambio de fase que dificulta en algunos casos el confinamiento de la muestra en el equipo de medida. Una de las principales dificultades es conseguir asegurar la medida de cada propiedad a la temperatura de la muestra. Como se ha indicado, la caracterización se debe realizar en función de la temperatura y no todas las técnicas permiten asegurar la determinación de la propiedad a la temperatura de muestra. Además, los fenómenos que presentan estos materiales como el subenfriamiento o la dificultad de cristalización en muestras pequeñas hacen aún más complicado el uso de técnicas y procedimientos convencionales.

Las discrepancias encontradas en la bibliografía respecto a la caracterización de los materiales de cambio de fase pueden verse en las figuras 2.1 y 2.2. Se han seleccionado los valores de energía almacenada en el cambio de fase y de temperatura de cambio de fase por ser las principales magnitudes para la selección de los materiales y por ello más estudiadas. Se ha tratado de seleccionar materiales de cada una de las familias de PCM más utilizados: parafinas, ácidos grasos y sales. Además se han tomado materiales comerciales como el RT5 y STL47 y no comerciales.

En la figura 2.1, los símbolos huecos corresponden a valores recogidos en la bibliografía como calor latente. En cambio, los símbolos con relleno corresponden a valores recogidos como calor de fusión por lo que contienen ambas componentes (latente y sensible).

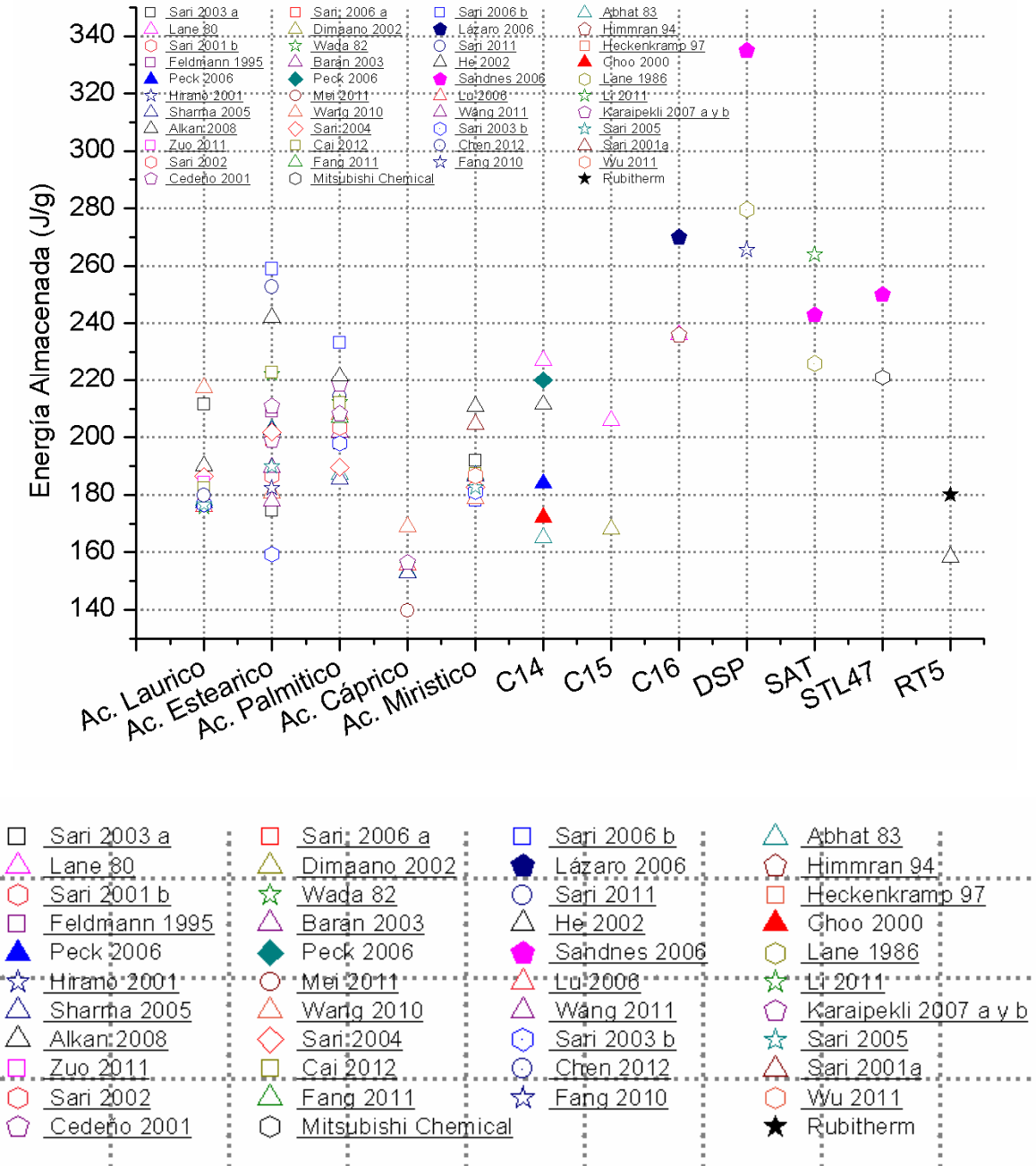


Figura 2.1: Dispersión de resultados encontrados en la bibliografía para la energía almacenada.

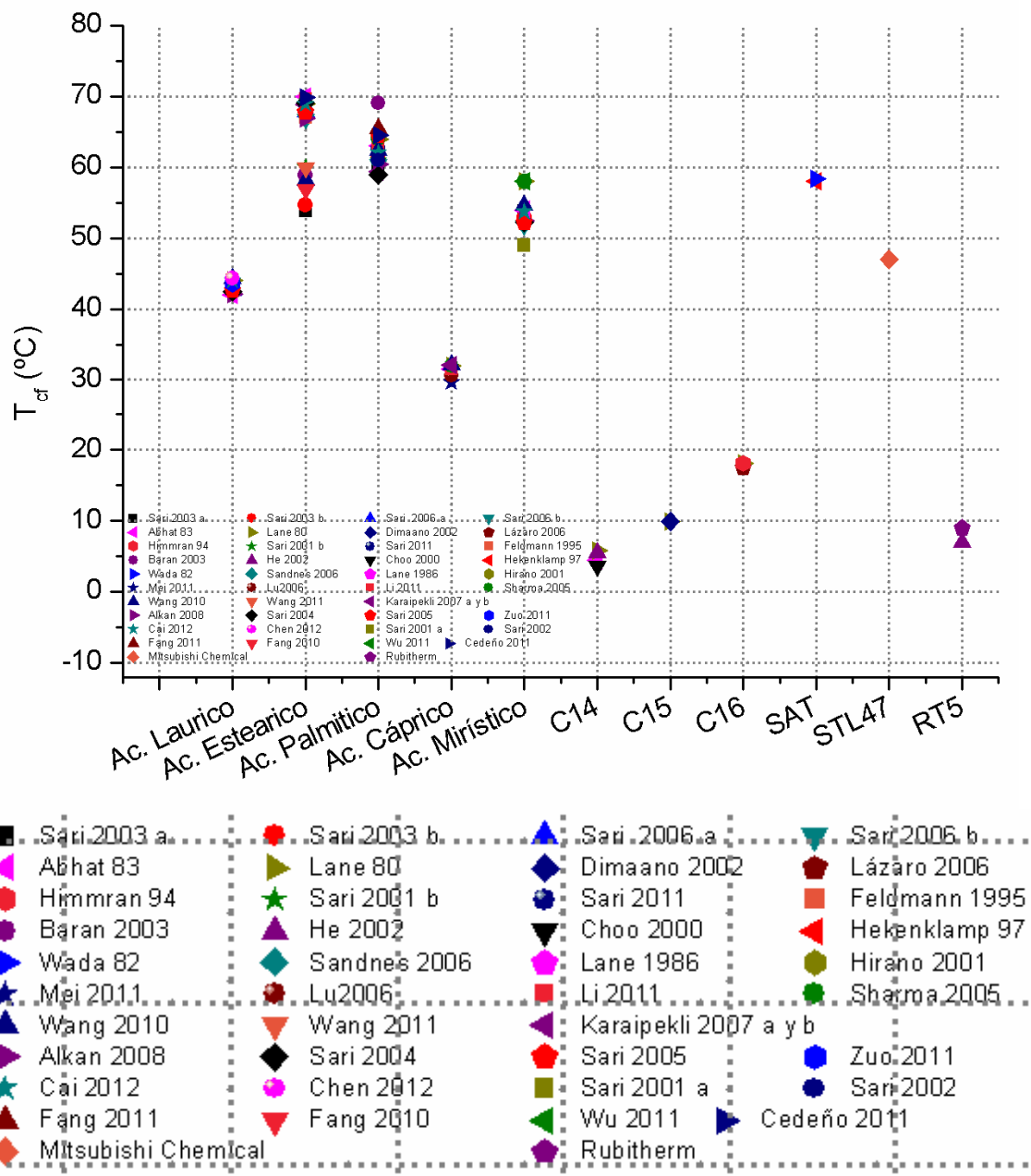


Figura 2.2: Dispersión de resultados encontrados en la bibliografía para T_{cf}.

Las diferencias encontradas en la energía almacenada están entre el 13% del material STL47 y el 62% del ácido esteárico. En el caso de la temperatura de cambio de fase, las diferencias encontradas alcanzan el 32% para el ácido esteárico aunque también se encuentran valores más similares como el ácido láurico o el alcano hexadecano. Estas diferencias pueden ser debidas a diferencias en la composición de la muestra, ya que en algunos casos se trata de materiales del 95% de pureza y en otras materiales de laboratorio con un 98% de pureza o más. Aunque también se encuentran diferencias entre resultados sobre muestras de la misma pureza. Por lo que las diferencias no pueden ser debidas sólo a la muestra. En las diferentes referencias se citan distintas condiciones de medida o incluso ni se describen estas condiciones.

En la figura 2.3 se muestran las diferencias que pueden obtenerse en la curva entalpía- temperatura si se mide en distintas condiciones de velocidad y el error que esto ocasiona al determinar la capacidad de almacenamiento del material en un intervalo de temperatura dado. [Lázaro 2008].

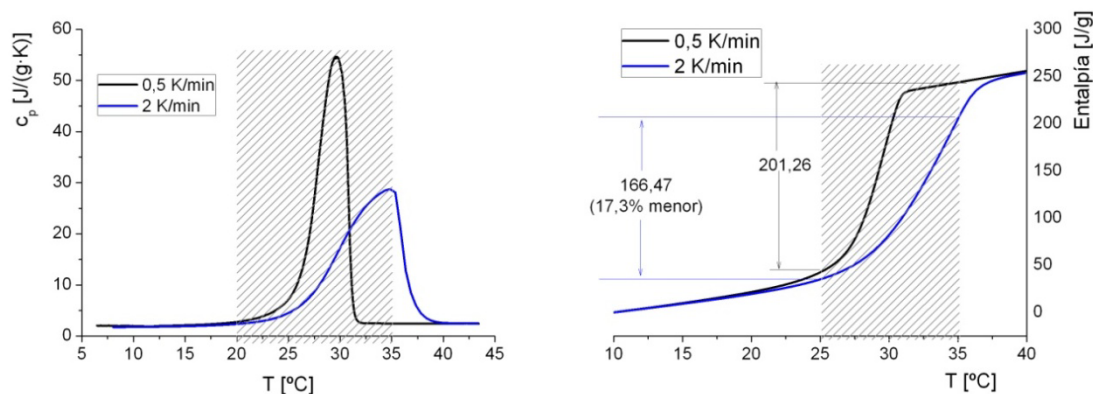


Figura 2.3: Influencia de las condiciones de ensayo en la medida [Lázaro 2008]

En el caso de la energía almacenada, puede verse en la figura 2.1, que aunque sería de esperar que todos los valores dados como sólo entalpía sensible fuesen menores que los referenciados como entalpía sensible más latente, no es así en todos los casos.

Por tanto, se considera imprescindible disponer de métodos estandarizados de medida para este tipo de materiales y de consenso en la forma de publicar los resultados obtenidos. Por esta razón, dentro del grupo de trabajo “Test and Characterization” de la Task 42-24 y su extensión 42-29 se está tratando de alcanzar estos objetivos.

Desde el punto de vista de los materiales de bajo coste, como ya se ha indicado, en los trabajos realizados en el grupo se ha llegado a la conclusión de que en algunas aplicaciones es necesario buscar materiales más económicos para que su uso sea viable.

El volumen de bibliografía encontrado respecto a ambos aspectos de la tesis ha sido muy desigual y esto provoca que los correspondientes estados del arte estén descompensados. La determinación de propiedades es un asunto ampliamente tratado en la bibliografía y el hecho de no centrarse en una única propiedad sino en varias, hace que la disponibilidad de bibliografía sea mayor. La bibliografía sobre el coste de materiales no es muy extensa, en muchas ocasiones se cita la problemática asociada con el precio pero no se llega a cuantificar, probablemente por la dificultad de obtener precios oficiales y en firme de muchos de los materiales.

2.2.- Determinación de propiedades: Caracterización termofísica

La definición más reciente de la Confederación Internacional de Análisis Térmico (ICTAC International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) dice que el análisis térmico es un grupo de técnicas que estudian la relación entre las propiedades de la muestra y la temperatura. [Wagner 2009].

Ejemplos de diferentes técnicas instrumentales de análisis térmico son:

- DSC: Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry): Permite determinar la energía absorbida o cedida por una muestra en un rango de temperatura. Descrito en detalle en el apartado 2.2.1.1.
- DTA: Análisis térmico diferencial (Differential Thermal Analysis) Permite obtener la diferencia de temperatura entre la muestra y una sustancia de referencia frente a la temperatura.
- TGA: Análisis termo gravimétrico (Thermo Gravimetric Analysis): Permite determinar la masa de la muestra en función de la temperatura y por tanto realizar estudios de estabilidad térmica.
- TMA: Análisis termo mecánico (Thermomechanical análisis): Se miden deformaciones y cambios en las dimensiones de la muestra en función de la temperatura. La muestra se somete a una fuerza constante, creciente o modulada a diferencia de la técnica de dilatometría en la que a la muestra se le aplica la menor fuerza posible. Descrito en detalle en el apartado 2.2.2.2.
- DMA: Análisis mecánico dinámico (Dynamic Mechanical Analysis): La muestra es sometida a esfuerzo mecánico y se mide la deformación.
- TOA: Análisis termo óptico (Thermo-optical Analysis): La muestra se observa visualmente o se mide por transmisión óptica (microscopios térmicos). Suele usarse para la investigación de fusión y cristalización o para transiciones polimórficas.
- EGA: Análisis de la evolución de gases (Evolved Gas Analysis): Incluye distintas técnicas de detección de gases que provienen de la muestra al someterla a un programa de temperatura. Incluyen técnicas como la espectrometría de masas o de infrarrojos y suelen acoplarse a otras técnicas como TGA.
- RM: Reómetro permite estudiar el comportamiento ante la deformación de las sustancias en función de la temperatura. Descrito en detalle en el apartado 2.2.4.
- LFA: Laser flash. Técnica que a partir de la aplicación de un pulso de energía en una cara de la muestra permite conocer el comportamiento térmico de la misma por medida de la temperatura en la cara contraria. Permite medir difusividad térmica en función de la temperatura. Descrito en detalle en el apartado 2.2.3.2.
- MC: Medidores de conductividad. Conjunto de distintos equipos y técnicas que permiten medir la conductividad térmica en función de la temperatura. Estos equipos se describen con más detalle en el apartado 2.2.3.

En la tabla 2.1 se recogen las citadas técnicas instrumentales disponibles comercialmente de análisis térmico y su aplicación. Además se detalla el grado de adecuación de cada técnica a cada una de las aplicaciones citadas.

Propiedad /aplicación	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA	TOA	EGA	RM	LFA	MC
Capacidad calorífica	***	*							*	*
Cambios de entalpía	***	*								
Entalpía de fusión, cristalinidad	***	*								
Punto de fusión, comportamiento en la fusión	***	*		*1		***				
Pureza cristalina de polímeros	***		***			*				
Subenfriamiento	***	*				***				
Vaporización, sublimación, desorción	***	*	***			***	***			
Transiciones sólido-sólido, polimorfismos	***	***		*		***				
Transición vítrea, ablandamiento amorfo	***	*		***	***	*				
Descomposición térmica, pirólisis, despolimerización, degradación	*	*	***	*		*	***			
Estabilidad con la temperatura	*	*	***	*		*	***			
Reacciones químicas (p.e. polimerización)	***	*	*							
Investigación de cinética de reacción y cinética aplicada (predicción)	***	*	***				*			
Degradación oxidativa	***	***	***	*						
Análisis de composición	***		***				***			
Comparación de diferentes lotes de productos	***	*	***	*	*	***	***			
Coefficiente de expansión lineal				***						
Módulo elástico				*	***			***		
Módulo de cizalla					***			***		
Comportamiento viscoelástico				*	***			***		
Conductividad térmica									***	***
Cambios dimensionales				***1						

*** Muy adecuado, * Menos adecuado 1: Muy adecuado usando portamuestras específico

Tabla 2.1: Algunas técnicas instrumentales de análisis térmico [Elaboración propia a partir de la información obtenida en Wagner 2009, Barnes 1989, Barnes 2000 y www.netzsch.com]

En la tabla 2.1 aparecen sombreadas las técnicas y las propiedades que se describen en la tesis. Como puede verse el DSC es una de las técnicas más versátiles porque está altamente recomendada para numerosas aplicaciones. Esta es una de las razones de su gran implantación en los laboratorios.

En los siguientes apartados se trata de realizar una revisión de las distintas técnicas utilizadas en la bibliografía, alguna de las cuales son utilizadas en las medidas realizadas en la presente tesis para la caracterización de PCM.

2.2.1 Entalpía de cambio de fase y capacidad calorífica específica

La forma de medir la entalpía de cambio de fase es siempre a través de medidas calorimétricas. Se trata de medir la energía puesta en juego en un proceso, en este caso durante el cambio de fase. En este tipo de medidas destacan: DSC (calorimetría diferencial de barrido), el T-History y los calorímetros adiabáticos.

La capacidad calorífica es una medida puntual a una temperatura determinada que puede obtenerse de la pendiente de la curva de entalpía frente a temperatura. La curva entalpía-temperatura se obtiene a partir de medidas en continuo. Por esta razón la medida de la curva entalpía-temperatura no es una determinación sencilla por métodos convencionales porque se debe asegurar la medida de la temperatura de la muestra en cada uno de los puntos de la curva.

2.2.1.1 DSC

Esta técnica se basa en realizar variaciones de temperatura en un horno de temperatura controlada en el que el calentamiento se produce por una resistencia eléctrica y el enfriamiento por un baño termostático o por un sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido según el modelo o configuración del equipo. Para evitar los errores que pudieran cometerse por desviaciones entre la temperatura del horno y la muestra o falta de uniformidad en el perfil de temperaturas con el tiempo, se utiliza una celda o crisol exactamente igual a la que contiene la muestra pero vacía. Esta celda se denomina de referencia.

Existen dos tipos de DSC, de flujo de calor y de potencia compensada. En el DSC de potencia compensada los dos crisoles se calientan en cámaras separadas. La diferencia de temperatura entre ambas es siempre la misma y se varía el flujo de calor aportado para que sea así. En el DSC de flujo de calor tanto la muestra como el crisol vacío se encuentran en la misma cámara. Se somete a ambas al mismo flujo de calor y se determina la diferencia de temperatura entre ellas. Esta diferencia de temperatura está relacionada con la energía absorbida o cedida por la muestra. En el mercado únicamente una marca (Perkin Elmer) desarrolla DSC de potencia compensada. De aquí en adelante se hará referencia a DSC como DSC de flujo de calor porque es el más extendido.

En la figura 2.4 puede verse un esquema de un equipo DSC en el que se aprecia la posición del horno con las celdas en su interior y el sistema de enfriamiento que puede ser un baño termostático o nitrógeno líquido.

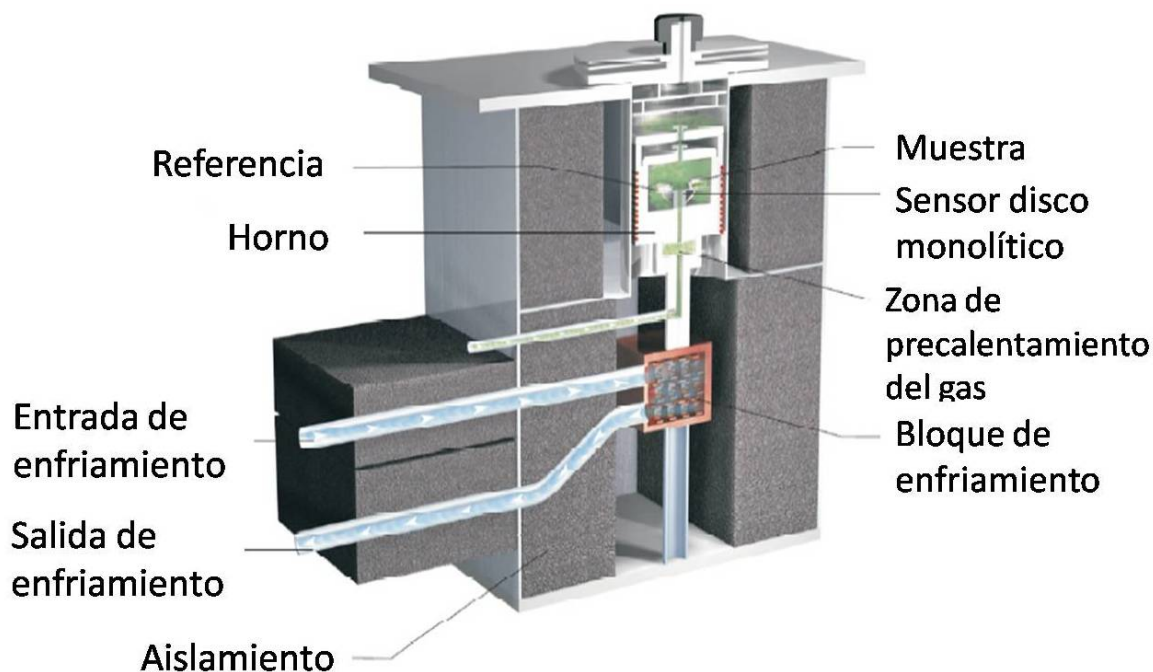


Figura 2.4: Esquema de un DSC [<http://www.netzsch-thermal-analysis.com>]

Los aspectos más importantes a tener en cuenta en el diseño del equipo y en la realización de las medidas son:

- Homogeneidad en la temperatura del horno para lo que se necesita que el horno tenga un diseño simétrico y lo más pequeño posible.
- Buen contacto térmico tanto entre la base y la celda o crisol como entre la muestra y la celda o crisol.
- Aislamiento adecuado que no permita el intercambio de energía entre el horno y el exterior.
- Posibilidad de utilizar distintas atmósferas, aunque en el caso de los ensayos con materiales de cambio de fase se suele utilizar atmósfera inerte para que la muestra sólo se vea afectada por los cambios de temperatura.
- Uso de celda de referencia igual a la de la muestra.

En la figura 2.5 puede verse un esquema del horno de un DSC con las dos celdas en su interior, la posición de los sensores de temperatura y la representación de los flujos de calor que se producen.

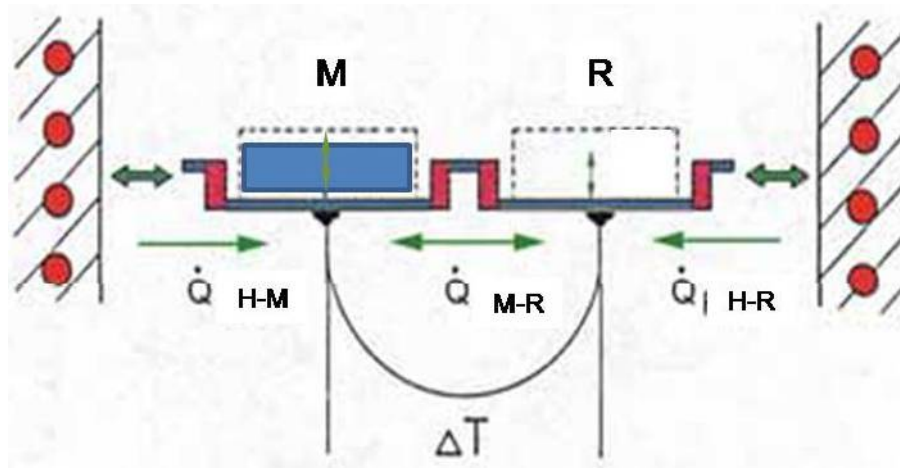


Figura 2.5: Esquema de horno de DSC [<http://www.netzsch-thermal-analysis.com>]

El calor absorbido o cedido por cada uno de los crisoles depende de la diferencia de temperatura entre el horno y el crisol y es inversamente proporcional a la resistencia térmica del crisol.

$$\dot{Q} = \frac{T_H - T_R}{R_R} - \frac{T_H - T_M}{R_M} = \frac{T_M - T_R}{R} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

\dot{Q} es la velocidad de absorción o cesión de calor por la muestra [W]

T_H es la temperatura del horno [°C]

T_R temperatura del crisol referencia [°C]

T_M temperatura del crisol de la muestra [°C]

R es la resistencia térmica en ambos crisoles [W/°C]. Esta resistencia se supone idéntica debido a un correcto diseño del horno y a que los crisoles son idénticos. Por eso es tan importante la homogeneidad en la temperatura del horno y que ambos crisoles sean iguales.

En la figura 2.6 se muestran los perfiles de temperatura que se obtienen durante la medida. Estos perfiles no se observan porque el propio programa realiza el cálculo y el resultado es el termograma formado a partir de estos perfiles.

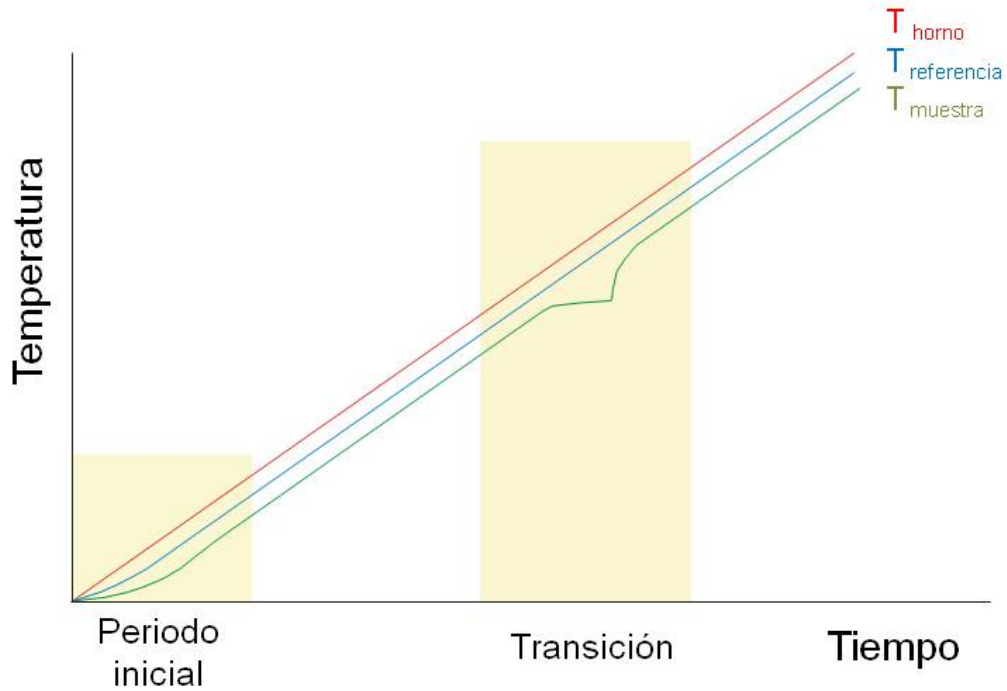


Figura 2.6: Perfiles de temperatura en la medida [http://www.netzsch-thermal-analysis.com]

El termograma se va formando a partir de las diferencias entre las temperaturas de la muestra y la referencia tal y como se muestra en la figura 2.7.

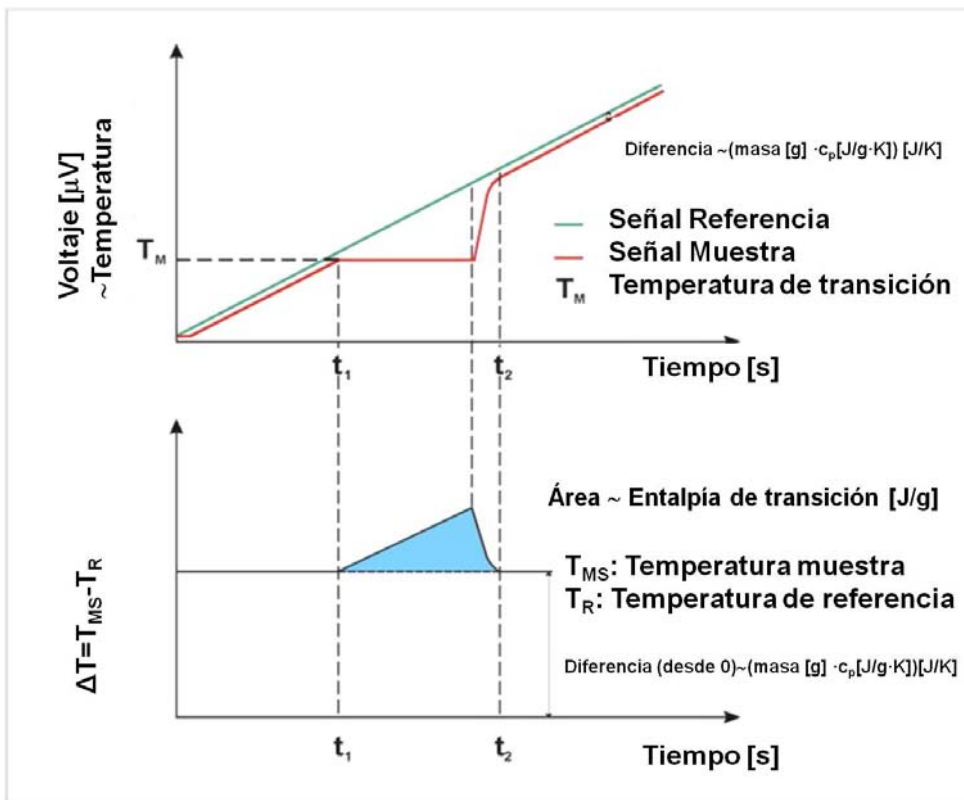


Figura: 2.7 Perfil de temperatura y generación del termograma [http://www.netzsch-thermal-analysis.com]

Por tanto, como puede verse en la figura 2.7, como resultado de un análisis con un DSC se obtiene una representación gráfica de la energía absorbida/cedida por la muestra frente al tiempo denominada termograma. Se observa una línea base y picos hacia arriba o hacia abajo según sean absorciones o cesiones de energía. Las transiciones endotérmicas, se representan hacia abajo o hacia arriba en función del criterio que se elija.

Este termograma se analiza buscando el inicio y el final del pico que indicará el comienzo y final del cambio de fase. La integral del pico indica la energía puesta en juego en la transición. En la figura 2.8 puede verse la imagen de un termograma y el análisis que se puede realizar con el programa del propio equipo. Con el programa del DSC se obtiene el valor de calor latente en la transición. El objetivo es obtener la suma de calor latente y sensible de esta transición y la curva entalpía temperatura. Para ello, se utiliza otro método que se detalla en el apartado 4.1. Uno de los problemas que se encuentran en las medidas de materiales de cambio de fase en DSC es que los estándares que se utilizan son para entalpía de cambio de fase o para capacidad calorífica pero no para la evaluación de entalpía total, como suma de la contribución latente más sensible.

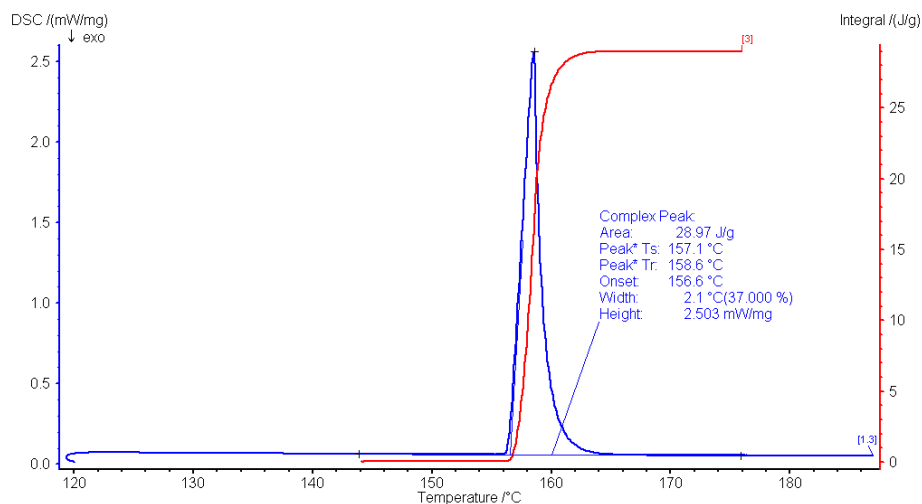


Figura 2.8: Ejemplo de termograma y análisis del pico realizado con el software del equipo (Proteus ®).

Lo descrito corresponde al modo convencional de DSC en el que las medidas se realizan en una rampa de temperatura de calentamiento o enfriamiento constante en todo el ensayo. El principal problema de las medidas en modo convencional, es el ya descrito de los diferentes resultados que se obtienen en distintas condiciones de medida (velocidad de medida y tamaño de muestra). Esto se produce cuando las medidas se realizan sin equilibrio térmico en la muestra. Existen otras técnicas en las que no se mide a velocidad constante. En ellas se mide con distintos perfiles de temperatura y son las técnicas de temperatura modulada y por escalones.

En la técnica de temperatura modulada, el perfil de temperatura de diente de sierra se obtiene aplicando un programa de temperatura tipo sinusoidal [Divi 2006, Nicola 1996]. Permite distinguir transiciones reversibles de las irreversibles [Genovese 2006]. Esto puede resultar útil para entender la cristalización de algunos materiales aunque en el caso de los materiales de cambio de fase sólo resultará útil en el caso de materiales que presenten varias formas de cristalización.

Si se aplican calentamientos o enfriamientos constantes interrumpidos por isotermas, se obtiene el perfil de temperatura en escalones. La altura del escalón viene definida por el salto de temperatura. Si las isotermas tienen una duración suficiente, se alcanza el equilibrio a la temperatura de la isoterma antes de comenzar el siguiente escalón. Cada escalón de temperatura genera un pico en la señal de la muestra. El área de cada pico es proporcional a la energía absorbida o cedida por la muestra y la curva entalpía-temperatura se obtiene por la suma de las áreas de cada pico generado [Günther 2009]. La ventaja de este método es que se mide en equilibrio y por tanto la medida de la energía intercambiada en cada escalón de temperatura está bien determinada. Aunque presenta el problema de que la energía intercambiada en cada escalón se asocia a una temperatura, la de la isoterma, pero en realidad corresponde al escalón por lo que se pierde precisión en la asociación de la entalpía a cada temperatura.

En general en todas las técnicas en las que se usa DSC presentan el problema de la representatividad de la muestra y dificultad en la cristalización ambas debidas al tamaño de muestra. Los tamaños de muestra son como máximo de 25 μ l o 40 μ l en función del portamuestras utilizado.

2.2.1.2 T-History

Este método es un ejemplo de cómo pueden determinarse de forma sencilla y económica, la entalpía de cambio de fase, la capacidad calorífica específica y la conductividad térmica. No es un método desarrollado comercialmente sino que cada institución o grupo de investigación construye el suyo con las especificaciones más adecuadas a su rango de aplicación. En este apartado se describe la forma de obtener la entalpía de cambio de fase.

Además este método permite resolver uno de los principales problemas ya citados en el DSC: la representatividad de la muestra y problemas de cristalización por el tamaño de muestra. Debido a que la cantidad de muestra utilizada en el T-History es mayor (aproximadamente 10 ml frente a los aproximadamente 25 μ l utilizados en el DSC) la muestra puede ser más representativa y el comienzo de la cristalización es más probable. Con este método además puede analizarse el subenfriamiento en las curvas entalpía-temperatura presente en algunas muestras.

En la figura 2.9 puede verse el esquema de la instalación T-History [Marín 2003], como puede verse consiste en una cámara de temperatura controlada en la que se introducen las muestras para realizar el ensayo y un sistema de almacenamiento y tratamiento de datos.

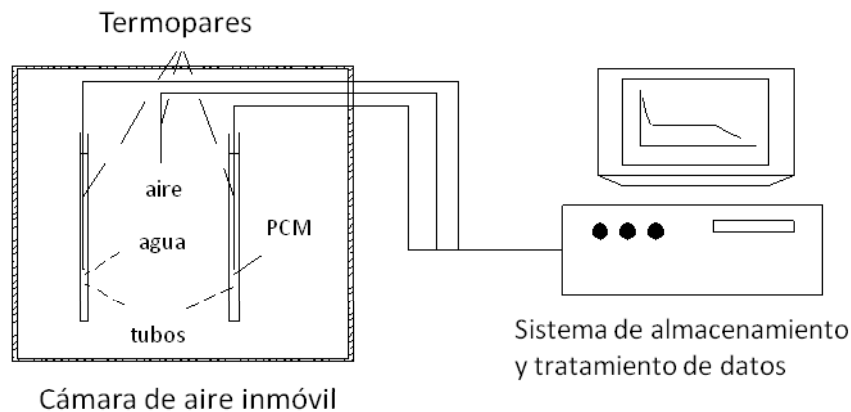


Figura 2.9: Esquema de instalación T-History [Marin 2003]

El método, propuesto por Zhang en 1999, consiste en registrar la evolución de las temperaturas de dos tubos, inicialmente a la misma temperatura, de idénticas dimensiones uno con una sustancia de referencia de la de que se conoce su capacidad calorífica y otro con la muestra. Además se registra la temperatura del ambiente al que se enfrentan ambos tubos. En el método original propuesto por Zhang se produce el enfriamiento al aire y en la instalación descrita por Marín en 2003 pueden ser calentamientos o enfriamientos porque el ensayo se realiza en una cámara de temperatura controlada.

Este método se basa en las siguientes hipótesis, descritas en el trabajo de Zhang et al. 1999:

- Transferencia de calor unidimensional en dirección radial.
- Si se cumple $Bi \ll 1$ (a efectos prácticos $Bi < 0.1$), los tubos son sistema de capacidad y por tanto se puede decir que en ellos la distribución de la temperatura es uniforme en todo el espacio y sólo cambia con el tiempo.
- Transferencia de calor desde los recipientes que contienen el PCM y la sustancia de referencia hacia el aire ambiente se realiza fundamentalmente por convección natural.

Una vez obtenidas las curvas temperatura-tiempo del PCM y de la sustancia de referencia, se pueden tratar estos datos para estimar las propiedades termofísicas. En el artículo de Zhang de 1999 se detalla el procedimiento para obtener la capacidad calorífica en fase sólida y líquida así como la variación de entalpía entre los dos estados.

Una mejora del método fue introducida por Marín en 2003. Se basa en emplear el mismo fundamento, pero realizando un análisis diferencial de las curvas de forma que el resultado es directamente la curva entalpía-temperatura. Además, tal y como puede verse en el esquema de la figura 2.9, se introdujo el uso de cámara a temperatura controlada para realizar los ensayos en lugar de hacerlo al ambiente como en el método propuesto por Zhang. Las ventajas introducidas por Marín en 2003 son las siguientes:

- Permite tener en cuenta variaciones en los calores específicos de las sustancias que se están empleando (como el agua o el vidrio) al variar la temperatura.
- Al suponer el coeficiente de convección constante sólo en el intervalo de temperaturas diferencial (inferior a 0,5 K), se comete un error menor, ya que realmente en convección natural tiene una dependencia con la temperatura del orden de $T^{1/4}$.
- Es posible a partir de la curva entalpía – temperatura, obtener los calores específicos en estado sólido y líquido (c_{ps} y c_{pl}) a cada temperatura, hallando la pendiente de la curva a dicha temperatura.
- Estas curvas adquieren un valor especial al ser utilizadas para elegir una sustancia acumuladora de energía mediante cambio de fase, de forma sencilla, permiten calcular la cantidad de calor (sensible y latente) absorbida por la sustancia entre las temperaturas máxima y mínima que pueden ser alcanzadas en el sistema.

Otros autores han implementado esta metodología aislando los tubos de forma que la conducción en el aislante sea la resistencia dominante a la transferencia de calor [Chui 2012].

La disposición de los cilindros más empleada en la bibliografía es vertical [Zhang 1999, Marín 2003 y Chiu 2012]. Sin embargo, la doctora Lázaro [Lázaro 2008] propuso situarlos de forma horizontal. Se supone la transferencia de calor unidimensional en sentido radial, pero si se colocan los tubos verticalmente, se producirá un pequeño gradiente de temperaturas en sentido longitudinal puesto que la diferencia de densidades del PCM sólido y del líquido, provoca un desplazamiento del sólido hacia la parte inferior. Además, debido a este desplazamiento del sólido en el tubo, la zona donde se sitúa el sensor, estará detectando cambios de fase más largos si se sitúa en la parte inferior y más cortos si se sitúa en la parte superior.

La geometría de los recipientes contenedores serán tubos cilíndricos puesto que se trata de geometría simétrica respecto del eje, de fácil construcción, de elevada área de contacto y ampliamente estudiada como geometría de intercambio de calor.

En la figura 2.10 puede verse la instalación completa y en la figura 2.11 el interior de la cámara con las probetas.

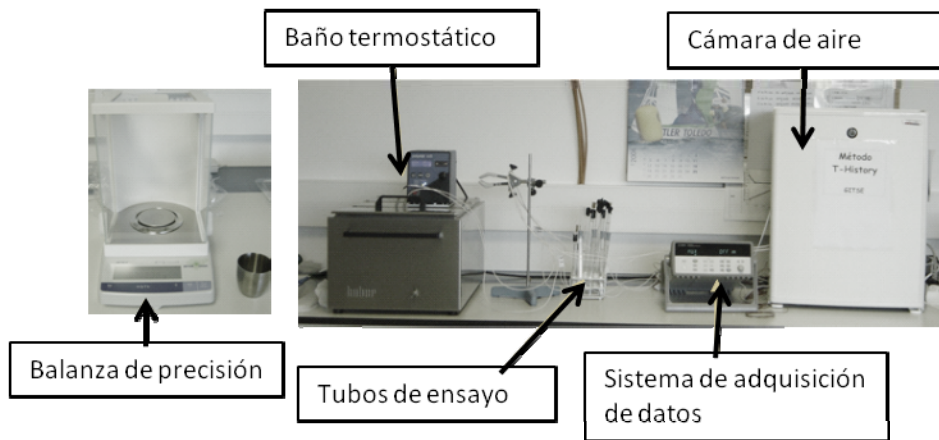


Figura 2.10 Instalación método T-History [Lázaro 2008]

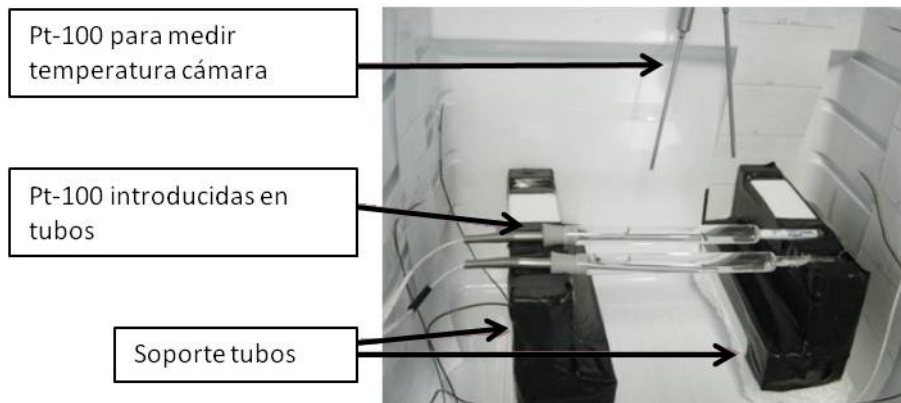


Figura 2.11 Interior de la cámara [Lázaro 2008].

La instalación descrita tiene un intervalo de medida de entre -10°C a 50°C .

En la tabla 2.2 pueden verse ejemplos de instalaciones de T-History encontradas en la bibliografía: [Solé 2013, Rathgebart 2012, Chiu 2012]. Se han detallado las características más relevantes de cada una de ellas.

Localización de la instalación	Rango de temperatura	Muestras medidas	Descripción montaje	Referencia
Universidad de Tsinghua (China)	No indicado. Por ensayos realizados: 20°C-90°C	Ácidos grasos (cáprico, laúrico y mirístico), hexacosano, NaAc 3H ₂ O, sales hidratadas Desviación respecto a valores de la bibliografía: <10%	Tubos en vertical y sin aislar Ensayos al aire ambiente Medida de temperatura en el interior	Zhang 1999
Universidad de Zaragoza (Laboratorio GITSE)	Equipo 1: 5°C hasta 40°C	Parafina C ₁₆ , aleación moleculares de alcanos C ₁₆ y C ₁₈ Error máximo: 10-15% frente a valores de la bibliografía	Tubos en horizontal y sin aislar . Ensayos en cámara de temperatura controlada Medida de temperatura en el interior	Marín 2003 y Lázaro 2008
	Equipo 2: T _{amb} hasta 300°C**	En proceso de puesta en marcha	Ensayos en cámara de temperatura controlada Medida de temperatura en el interior	En proceso de puesta en marcha
Universidad Kyung Hee (Corea)	No lo indica	NaAc 3H ₂ O, Parafina C ₂₂ , ácido laúrico Diferencias con DSC: 4%	Tubos en horizontal y sin aislar Ensayos al aire ambiente	Peck 2006 Hong 2003 y Hong 2004
ZAE Bayern (Alemania)	Equipo 1: -20°C a 65°C [Lázaro 2006] Equipo 2: -5°C a 80°C [Günter 2006 y Günter 2009]	RT27, TH29, Ga, hexadecano, NaAc 3H ₂ O + grafito Error <12% frente a valores de la bibliografía	Tubos aislados y en horizontal . Ensayos en cámara de temperatura controlada	Günter 2006 y Günter 2009 Lázaro 2006
	Equipo 3: 50°C a 200°C [Rathgebart 2012]	HDPE y PCM (sin indicar cuál) Diferencia con DSC: entre 10% y 15%	Tubos aislados y en horizontal . Ensayos en cámara de temperatura controlada	Rathgebart 2012
Universidad de Oslo (Noruega)	No indicado	NaAc 3H ₂ O, STL-47, Na ₂ HPO ₄ 12H ₂ O Error: 10% frente a valores de la bibliografía	Tubos en vertical sin aislar . Ensayos al aire ambiente Medida de temperatura en el interior	Sandness 2006

Localización de la instalación	Rango de temperatura	Muestras medidas	Descripción montaje	Referencia
Heroon Polytheniou (Grecia)	-30°C a 120°C	Parafina del mercado griego, EtOH, RT20, RT27, RT58, SP25A8	Tubos en vertical sin aislar Ensayos en cámara aislada de temperatura controlada	Kravvaritis 2010 Kravvaritis 2011
Universidad de Londres (Inglaterra)	-10°C a 100°C	RT21	Tubos sin aislar y en vertical. Ensayos en cámara de temperatura controlada Medida de temperatura en el interior	Stankovic 2012
Royal Institute of Technology, KTH, (Sweden)	No se indica el rango máximo de medida en la instalación Rango máximo en el ensayo: 0°C-40°C	Sal hidratada y parafina (no indica cuales) Incertidumbre de la medida:<10%	Tubos aislados y en vertical . Ensayos en cámara climática con las muestras apantalladas Medida de temperatura en el interior	Chiu 2012

* Laboratorio en el que se ha desarrollado la presente tesis

** Ampliación en proceso de puesta en marcha

Tabla 2.2: Instalaciones de T-History encontradas en la bibliografía [Solé 2013, Rathgebart 2012, Chiu 2012].

Se han encontrado diferentes formas de abordar la validación del método, se han comparado los resultados con los obtenidos con DSC, obtenidos por otros autores y con valores encontrados en la bibliografía de sustancias patrón. En el caso de la comparación con DSC, no se describe el procedimiento de medida utilizado. Habría que realizar la comparación con medidas en DSC cuyo procedimiento de medida asegure el equilibrio térmico para dar por válidas las medidas como referencia. En otros casos se compara con valores dados por otros autores y en el mejor de los casos se comparan los resultados obtenidos con la instalación descrita con valores publicados para sustancias patrón. Además excepto en el caso del acetato de sodio trihidratado ($\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) que se mide en dos de las instalaciones obteniéndose diferencias de hasta 15%, el resto de materiales medidos son distintos. Por lo que no puede realizarse una comparación más amplia. En general se declaran desviaciones o errores entre el 4% y el 15%.

En el marco del test interlaboratorio se ha comenzado a realizar medidas en las distintas instituciones.

2.2.1.3 Calorimetría adiabática

La técnica de calorimetría adiabática sigue el procedimiento de estudiar la evolución de la temperatura ante un aporte o una cesión de calor para estudiar la energía que se intercambian en diferentes procesos (cambios de fase, reacciones químicas, polimerizaciones, etc.). Se mide el incremento/descenso de temperatura en función del tiempo, a diferencia del DSC donde se mide una diferencia de temperatura entre muestra y referencia. Otra diferencia del calorímetro adiabático con el DSC es que en el caso del adiabático las medidas se realizan entre estados de equilibrio. Las diferencias más importantes están en el tamaño de muestra que en el calorímetro adiabático son del orden de gramos frente a las muestras del orden de miligramos usadas en el DSC y en la velocidad de medida que en el caso del calorímetro adiabático es del orden de mK por minuto frente a las medidas en DSC que se realizan a velocidades del orden de K por minuto. El mayor tamaño de muestra, tal y como se ha descrito, mejora los problemas de representatividad de la muestra y de dificultad de cristalización. La velocidad más lenta asegura medir en equilibrio térmico.

En la figura 2.12 se muestra un esquema básico de un calorímetro adiabático. Está basado en el calorímetro adiabático descrito por la Dra. Tocado del Instituto de Materiales de Aragón (ICMA).

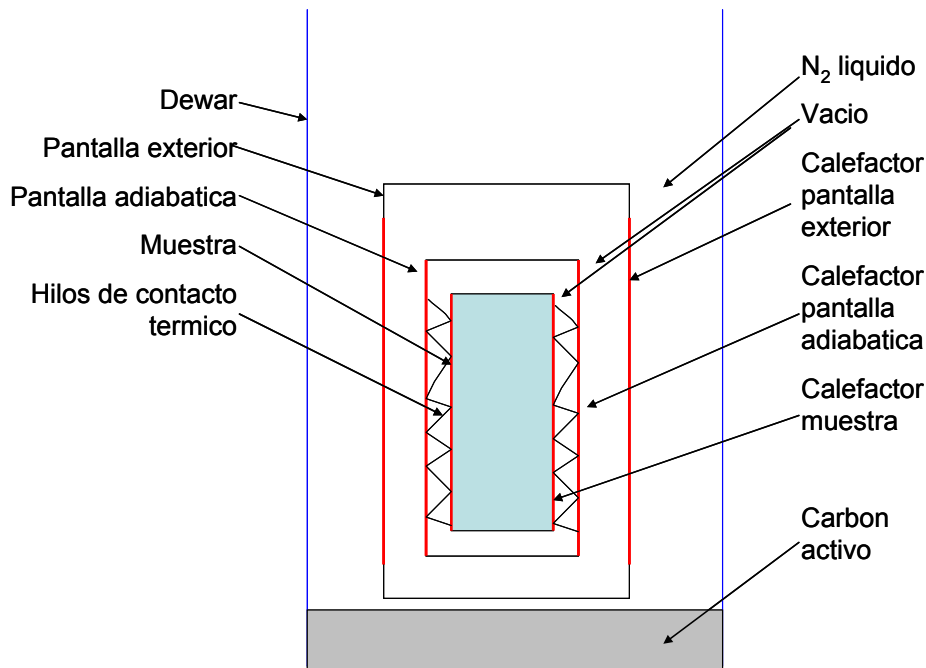


Figura 2.12: Esquema de un calorímetro adiabático [Lázaro 2008]

Según Miltenburg et al. [Miltenburg 1987] para el correcto diseño de un equipo de calorimetría adiabática se deben considerar los siguientes puntos críticos.

- Volumen de muestra: se debe optimizar en función de las velocidades de calentamiento y enfriamiento, la sensibilidad y el gradiente térmico que se puede ocasionar. Si el volumen es grande se debe introducir agitador teniendo en cuenta que se introduce una fuente de error.
- Dimensionado de horno y celda de la muestra: debe permitir maximizar la uniformidad de la temperatura en el horno, en la celda y en el entorno.
- Aislamiento del horno: debe permitir lograr máxima adiabaticidad del sistema.
- Sensores de temperatura: se selecciona según intervalo de temperaturas de trabajo, precisión, así como la posición y la cantidad de los mismos.
- Medidas de energía suministrada: voltímetros y medidores de intensidad de corriente.
- Medio de transmisión de calor: elección en función de velocidad de calentamiento y enfriamiento y del intervalo de temperaturas de trabajo.
- Tratamiento de datos: balances de energía temporales.

Se pueden realizar dos tipos de medidas de capacidad calorífica específica: las medidas estáticas y las dinámicas (o termogramas).

- Medidas estáticas

Partiendo de la muestra en equilibrio, se calienta aportando una cantidad de energía durante un tiempo determinado. Se apaga el calefactor y se mide la temperatura cuando la muestra alcanza el equilibrio. La capacidad calorífica puede obtenerse a partir de la ecuación 2.2

$$C_{pm} = \frac{Q}{\Delta T \cdot m_m} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde c_{pm} es la capacidad calorífica de la muestra en J/g·K, m_m es la masa de la muestra en g y ΔT es la diferencia de temperatura entre los dos estados de equilibrio en K. De esta forma se obtienen los diferentes valores de capacidad calorífica específica a diferentes temperaturas (en equilibrio).

- Medidas dinámicas o termogramas:

En este caso lo que se mantiene es un gradiente constante de temperatura entre la muestra y la pantalla adiabática. De esta forma existe una transferencia de calor entre ambas por conducción y radiación. La capacidad calorífica se determina por cociente entre la energía intercambiada y la diferencia de temperatura entre ambos a partir de las ecuaciones 2.3 y 2.4

$$\frac{\delta Q}{dt} = C_{pm} \frac{dT}{dt} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$C_{pm} = \frac{c_p \text{ muestra}}{m_{\text{muestra}}} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde $\delta Q/dt$ es la energía intercambiada en W, dT/dt la diferencia de temperatura en el tiempo que dura el ensayo en °C/s, c_{pm} es la capacidad calorífica de la muestra en J/K, m_m es la masa de la muestra en g y c_p es la capacidad calorífica específica de la muestra en J/g·K.

A partir de los valores de capacidad calorífica específica en función de la temperatura, se obtiene la curva entalpía-temperatura.

El principal inconveniente es que la mayoría de los calorímetros adiabáticos localizados en la bibliografía son de construcción propia o con un elevado coste económico.

2.2.1.4 Otras técnicas:

En la bibliografía se han encontrado otros métodos de medida de entalpía. Sus características se muestran en la tabla 2.3.

Referencia	Descripción	Sustancias medidas	Validación	Magnitudes medidas
Vlasov 1980	Registro de T (con 7 termopares) dentro de la muestra mientras funde completamente, calentada por una resistencia eléctrica. 1º: homogeneización de $T < T_{cf}$, 2º: cambio de fase 3º: homogeneización $T > T_{cf}$. Tratamiento de datos como problema de una dimensión.	Acido palmítico, Acido benzoico, PMMA.	Se compara h_{cf} de los ácidos con los valores de la bibliografía: Diferencia menor del 10% Se compara la difusividad térmica en líquido con los valores de la bibliografía de PMMA y acido palmítico. Diferencia menor del 1%.	α_s , α_l , λ_s , λ_l , h_{cf}
Demirel y Paksol 1993	Se calientan dos baños idénticos con una resistencia eléctrica. Se miden y se comparan las pérdidas en los dos baños. Uno de los baños trabaja con la muestra en tubos de pirex, el otro baño trabaja con líquido de trabajo (agua, PEG o aceite de silicona en función de la temperatura de trabajo). Se realizan dos tipos de experimentos: 1: En un baño la muestra y en el segundo sólo el líquido de trabajo y ambos calentados simultáneamente. 2: Material de referencia con idéntico encapsulado en el segundo baño. Se registran temperaturas y se asume que toda la energía eléctrica se transforma en calor. Se calcula la potencia introducida en los baños.	Parafina y HDPE	Validado con medidas realizadas en DSC a 10K/min. Las diferencias encontradas son menores de 3%	Curvas $h(T)$ de calentamiento y enfriamiento, c_p
Palomo 2011	Se introduce una muestra en un cilindro metálico y este dentro de un horno para someterlo a calentamientos y enfriamientos controlados. Se registra la respuesta térmica de la muestra usando termopar en el centro de la muestra y otro entre la muestra y el portamuestras. Los cálculos se realizan por resolución de un problema de transferencia de calor en una dimensión. La principal ventaja de este método respecto al DSC es el tamaño de muestra es mayor.	Material compuesto $KNO_3/NaNO_3$ (50% mol)+grafito	Validado por comparación con técnicas experimentales estándar: c_{ps} , c_{pl} , h_{cf} , T_{cf} con DSC, λ con plato caliente y densidad con densitometría y pesada. Las diferencias encontradas son: 2% en c_p , 1,8% en T_{cf} , 0,5% en λ y 4% en h_{cf}	c_{ps} , c_{pl} , T_{cf} , λ , h_{cf}

Tabla 2.3: Otras técnicas por las que puede determinarse la entalpía de cambio de fase encontradas en la bibliografía.

Estos métodos al ser de construcción propia suelen presentar el problema de que están menos contrastados que los métodos convencionales.

Estas técnicas se validan con medidas realizadas por métodos convencionales. Las diferencias encontradas son menores del 5% aunque se debe tener en cuenta si estos valores con los que se compara son correctos. En el caso del método de los dos baños [Denimel 1993] se compara con medidas realizadas en DSC a 10K/min que como se verá más adelante no es muy adecuado para obtener buenos resultados. Además para poder realizar validaciones sería más recomendable comparar con medidas de sustancias patrón.

En la bibliografía se ha encontrado además un método para obtener la curva entalpía frente a temperatura. Se trata del método inverso [Franquet 2012, Gibout 2012 y Dumas 2014], aunque no se trata de una técnica de medida sino de una forma de obtener la curva entalpía frente a la temperatura a partir de un tratamiento matemático distinto. En él se utilizan las curvas de DSC para compararlas con el flujo de calor calculado a partir del método directo. El método indirecto consiste en calcular la curva por minimización de las diferencias entre ambas [Franquet 2012]. Se ha validado con sustancias de propiedades conocidas obteniéndose diferencias con los valores de la bibliografía menores del 3,5% en entalpía y en temperatura de cambio de fase.

La medida de capacidad calorífica se realiza en DSC en modo convencional con ayuda de una sustancia de capacidad calorífica conocida, en la mayor parte de los casos se utiliza zafiro como sustancia de referencia [Büttner 1998, Meshing 2012] aunque también se han encontrado trabajos que utilizan otras sustancias de capacidad calorífica específica conocida como el 1-butanol [Cerdeiriña 2000].

En primer lugar se realiza una medida de corrección con los dos crisoles vacíos, con esta corrección se mide tanto la sustancia de referencia como la muestra. De esta forma se corrigen posibles asimetrías dentro del horno. La medida con la La calibración en sensibilidad, necesaria para obtener valores de energía a partir de valores eléctricos medidos por el equipo, se realiza mediante la medida de una sustancia de capacidad calorífica conocida.

Además se ha encontrado en la bibliografía un método propuesto por Kousksou [Kousksou 2010] en el que se determina capacidad calorífica específica con DSC sin necesidad de realizar una medida adicional de corrección con las celdas vacías (llamada línea base) ni sustancia de referencia. El método está basado en la medida a distintas velocidades. Se compara con el método convencional de determinación de capacidad calorífica específica con zafiro y línea base en muestras de agua, tetradecano, hexadecano, octadecano, mercurio, etanol y zafiro. La diferencia encontrada entre el método propuesto y el convencional con zafiro y línea base es en todos los casos menor del 0,3% por lo que podría utilizarse como alternativa en caso de no disponer de muestra de zafiro.

Si se dispone de zafiro este método es más lento porque el número de medidas necesarias es mayor.

2.2.2 Densidad

La medida de densidad en función de la temperatura es importante por dos razones fundamentales. Por un lado a la hora de diseñar una aplicación es importante conocer la variación de volumen que va a experimentar el material durante el cambio de fase. Por otro lado, tal y como se ha indicado, la determinación de la conductividad térmica puede realizarse de forma indirecta por producto de capacidad calorífica específica, difusividad térmica y densidad. Por tanto si se desea determinar conductividad térmica en función de la temperatura, será necesario caracterizar en función de la temperatura las tres magnitudes.

Durante el periodo de elaboración de la presente tesis se adquirió el equipamiento para determinar densidad en función de la temperatura en el laboratorio del GITSE. Parte de la información que se describe a continuación fue recopilada durante el proceso de selección del equipamiento. En el capítulo 4 se detalla la puesta en marcha del equipamiento seleccionado.

Existen dos alternativas para su obtención: directamente midiendo densidad o midiendo variaciones dimensionales. A continuación se describen brevemente las principales técnicas.

2.2.2.1 Determinación de densidad

En la tabla 2.4 se describen las principales técnicas encontradas en la bibliografía.

Metodología [Fuente]	Descripción
Aerómetro [Creus 1989]	Medidor normalmente de vidrio que consta de un lastre en la parte inferior y un vástago graduado en la parte superior. Se introduce en el líquido hasta que su peso se equilibra con el líquido desalojado. El aerómetro se hunde más cuanto mayor es la densidad del líquido. La lectura de la densidad se realiza en el vástago graduado.
	Ventajas: Sencillo y económico Inconvenientes: Sólo para líquidos y para temperatura ambiente.
Picnómetro [Burns 2003]	Frasco normalmente de vidrio que permite conocer la densidad de un líquido a temperatura ambiente por comparación con otro líquido de densidad conocida (normalmente agua). El picnómetro usa el estándar: ASTM D-854.
	Ventajas: Sencillo y económico Inconveniente: Sólo para líquidos y para temperatura ambiente

Metodología [Fuente]	Descripción
Refractómetro [Creus 1989, www.mt.es]	Se basa en la incidencia de un rayo lumínico proveniente de una lámpara de tungsteno que incide en la muestra con un ángulo determinado de forma que la reflexión pasa a refracción. El ángulo de refracción puede relacionarse con la concentración de muestra y con la densidad. El rango de temperatura más habitual es temperatura ambiente aunque en la actualidad pueden encontrarse equipos más sofisticados con rangos de temperatura mayor (entre 0°C hasta 90°C-100°C)
	Ventaja: Manejo sencillo Inconveniente: Sólo para materiales líquidos o pastosos
Metodología [Fuente]	Descripción
Densímetro vibracional [www.mt.es, www.anton-paar.com]	Dispositivo en el que se hace vibrar un tubo de vidrio en U en el que se coloca la muestra que debe ser líquida. La frecuencia de vibración del sistema depende de la densidad de la muestra. El rango de temperaturas de medida suele estar entre 0°C y 90°C.
	Ventaja: Manejo sencillo Inconveniente: Sólo para materiales líquidos en el rango de medida del equipo
Picnómetro de helio [www.iesmat.com]	Este equipo basa su funcionamiento en la introducción en una celda de volumen conocido, una muestra de masa conocida. Se introduce en la celda helio a sobrepresión de forma que el gas ocupe todo el volumen de la celda que no está ocupado por la muestra. De esta forma, como el volumen de la celda es conocido se puede determinar el volumen real ocupado por la muestra. Dado que su masa es conocida, se determina la densidad real del material. Sólo permite obtener la densidad de sólidos, normalmente a temperatura ambiente aunque algunos modelos pueden acoplar baño termostático y aumentar el rango de temperatura hasta 50°C.
	Ventaja: Metodología sencilla Inconveniente: Sólo para materiales sólidos. Sólo para temperatura ambiente o hasta 50°C.

Tabla 2.4: Técnicas para determinar densidad [Elaboración propia a partir de la información obtenida en: Creus 1989, www.mt.es, www.anton-paar.com, Burns 2003, www.iesmat.com]

De los equipos mostrados, aerómetro y picnómetro sólo pueden usarse a temperatura ambiente por lo que no resultarán de utilidad. El picnómetro de helio podría usarse sólo para la fase sólida pero su rango de temperatura es más restringido ya que la mayoría miden a temperatura ambiente y sólo en algunos casos puede acoplarse un baño termostático que permite medir hasta 50°C. Únicamente el refractómetro y el densímetro podrían servir para determinar la densidad de los materiales de cambio de fase. Aunque sólo para determinar la densidad en distintas temperaturas en su fase líquida. De los dos, el densímetro es más sencillo porque permite obtener directamente la densidad a través de una calibración mientras que con el refractómetro se obtiene un valor de concentración que debe relacionarse con la densidad. En el caso de muestras alimentarias esta relación está muy estudiada pero en otros materiales no, por lo que será más recomendable el densímetro que el refractómetro.

2.2.2.2 Determinación de variación dimensional

Se trata de determinar la variación de longitud o de volumen de una muestra de densidad inicial conocida. Esta densidad inicial se determina por medidas de dimensiones y masa de la muestra al comienzo del ensayo. Si en el rango de temperatura en el que se mide no presenta ningún fenómeno que le haga variar su masa (descomposiciones, reacciones químicas o sublimaciones), se puede obtener la densidad en función de la temperatura.

- TMA: Analizador termomecánico

Se coloca la muestra sobre un soporte con una sonda de contacto que está conectada a un sensor de movimiento. Permite, en función de la sonda que se coloque, caracterizar una propiedad u otra: torsión, tensión, expansión, penetración. Estos equipos están ideados principalmente para sólidos. Algunas marcas (TA, Mettler Toledo) disponen de crisoles que se adaptan al TMA en los que se introduce un líquido y la muestra se introduce en el líquido. Mettler Toledo dispone de un portamuestras diseñado por ellos en el que se utiliza mercurio como líquido de relleno [nota técnica N° 3506 de TMA de Mettler Toledo]. Los dispositivos con líquidos de relleno se diseñaron para sólidos cuya expansión no es homogénea en todas las direcciones, la expansión del sólido provoca, el desalojo del líquido que es lo que detecta el sensor. Este tipo de solución puede presentar problemas en los PCM:

- Si se utiliza con líquido de relleno la selección del líquido no sería tarea fácil porque debería ser un líquido que no interaccione con la muestra, es decir en fase sólida la muestra no debe disolverse en el líquido y en fase líquida ambos deben ser totalmente inmiscibles. Si la muestra sólida es un polvo la muestra dentro del líquido se disgregará dificultando las medidas.
- Si se utiliza sin líquido de relleno hay que tener en cuenta la viscosidad de la muestra cuando pase a fase líquida porque pueden producirse fugas que invaliden las medidas.

Netzsch dispone de un portamuestras similar al utilizado para su dilatómetro de pistón pero en el que se coloca un pequeño disco sobre la muestra y la sonda se coloca en contacto con dicho disco. De esta forma se consigue disponer de una superficie más uniforme en el límite de la muestra. Aunque según el suministrador los problemas que se presentan en el dilatómetro y el portamuestras para polvo y pastas en muestras poco viscosas también se presentarán en este caso.

Mettler Toledo ha diseñado un portamuestras de borosilicato que permite visualizar la existencia de burbujas en la preparación de la muestra. El pistón que hace de tapa está en contacto con el palpador del TMA y transmite la expansión o compresión de la muestra.

La configuración de estos equipos es vertical, es decir el movimiento de la sonda es vertical.

- Dilatómetro de vástago de presión o de pistón:

La muestra se coloca en un portamuestras con pistón de forma que cuando esta se contrae o se expande se mueve el pistón que está en contacto con un sensor de desplazamiento (Linear Variable Differential Transformer). De esta forma se obtiene la variación de longitud de la muestra.

Dentro de este tipo de dilatómetros existen dos configuraciones: horizontal y vertical. La configuración vertical facilita el contacto del pistón con la muestra. La configuración vertical está disponible en las marcas Linseis y Anter/TA. Netzsch sólo dispone de la configuración horizontal. La configuración vertical de Netzsch está disponible en sus TMA.

Este tipo de equipos a priori parece el más adecuado porque la muestra se coloca en un portamuestras para polvo y materiales pastosos y por tanto sería posible medir la transición. Sin embargo se plantean distintos problemas:

- La muestra se coloca en polvo en el portamuestras y se aprieta para compactarla pero esa presión se realiza manualmente antes de introducir el portamuestras en el equipo. Esta presión no será siempre igual con lo que la muestra no estará siempre igualmente compactada y se medirán muestras con distinta cantidad de aire en su interior. Lógicamente la medida se realizará partiendo la muestra previamente fundida pero si el aire no ha sido capaz de salir del portamuestras tras esa primera fusión o si el pistón no se ha movido tras esa primera fusión se introducen errores adicionales en los resultados. Una solución podría ser partir de una pastilla de forma que además fuese más fácil realizar la determinación de la densidad.
- Cuando la muestra es líquida hay que tener en cuenta su viscosidad ya que si es de viscosidad similar al agua puede fugarse del portamuestras y por tanto las medidas no serán válidas.

Como en el caso del TMA, en el dilatómetro de pistón es necesario determinar la densidad inicial de la muestra al comienzo del ensayo.

La diferencia entre dilatómetro de pistón y TMA con configuración para medir expansión térmica es que en el caso del dilatómetro la fuerza que se aplica sobre la muestra es constante mientras que en el TMA la fuerza aplicada sobre la muestra es variable. En el caso de los materiales de cambio de fase la fuerza a aplicar será la mínima posible para evitar penetración en la muestra cuando el material es líquido. El hecho de que los TMA estén diseñados para aplicar fuerzas variables hace que su control sea más sencillo y fiable. Además la fuerza mínima que es posible aplicar con TMA suele ser menor que en el caso de los dilatómetros. Por lo tanto en el caso de los materiales de cambio de fase será más recomendable el uso de TMA que de dilatómetro tipo pistón.

- Dilatómetro láser:

Su principio de medición está basado en el interferómetro de Michelson que permite medir distancias con una resolución de 0,3nm. Debido a la configuración del equipo y a que no dispone de portamuestras en el que confinar la muestra, es sólo válido para muestras sólidas. Este equipo sólo lo fabrica Linseis bajo patente.

- Dilatómetro óptico:

Detecta ópticamente la posición final de la muestra en cada momento dando para cada temperatura el volumen de muestra y por tanto la densidad (introduciendo la masa al principio y teniendo en cuenta que la masa no varíe a lo largo del ensayo). Este equipo tiene los siguientes puntos débiles porque puede presentar las siguientes dificultades:

- Problemas con la condensación o cristales nublados
- Problemas para identificar el borde de una muestra sólida y el nivel de fluido en una transición de fase. Para evitar este problema, se suele colocar un fluido encima de la muestra. Con los fluidos disponibles hasta el momento se pueden alcanzar hasta 200°C y no se han probado en temperaturas negativas.
- Si se generan gases provenientes de la muestra en el programa de temperatura, puede perjudicar la detección.
- La resolución relativa de un cambio de volumen es muy buena, pero el valor absoluto no. Para evitar este problema, es mejor saber la densidad de la muestra a 20°C y el peso de la muestra antes de la medida. Entonces, el volumen inicial es sabido y solamente se miden las diferencias.

Para este dilatómetro se ha fabricado un portamuestras para poder medir en líquidos viscosos a bajas temperaturas pero en el momento de realizar la selección del equipo no había sido probado aún.

Se trata de una técnica novedosa y en desarrollo en comparación con las técnicas tradicionales de dilatometría tipo pistón y TMA.

- Dilatómetro de agotamiento/ruptura o de quenching

Se utiliza para obtener diagramas TTT (temperatura, tiempo y transformación de la austenita (tipo cristalino de acero y carbono) para cada acero), CHT y CCT por tanto está diseñado sólo para sólidos.

En la tabla 2.5 se detalla un resumen de las distintas opciones de equipos comerciales descritas para determinar densidad en función de la temperatura.

Magnitud medida	Equipo	Ventajas	Inconvenientes
Densidad	Densímetro capilar vibracional	Error de medida bajo, en torno a 0,1%	Sólo para líquidos Rango de temperatura entre temperatura ambiente y 90°C
	Aerómetro	Sencillo y económico	Sólo para líquidos y a temperatura ambiente
	Picnómetro	Sencillo y económico	Sólo para temperatura ambiente
	Refractómetro	Sencillo en el manejo	Sólo para materiales líquidos y pastosos
	Picnómetro de helio	Metodología sencilla	Sólo para sólidos y temperatura ambiente o hasta 50°C
Variación dimensional	TMA (analizador temomecánico)	Válido para sólidos y líquidos con un portamuestras Más versátil que dilatómetro de pistón porque puede aplicarse fuerza variable	Pueden producirse fugas de muestra si la viscosidad es muy baja
	Dilatómetro de vástago o pistón	Válido para sólidos y líquidos con un portamuestras	Pueden producirse fugas de muestra si la viscosidad es muy baja Menos versátil que TMA porque la fuerza a aplicar es constante
	Dilatómetro laser	Amplio rango de temperatura: entre -150°C y 500°C o entre ambiente y 1000°C	Sólo para sólidos
	Dilatómetro óptico	Válido para sólidos y líquidos	Rango de temperatura entre temperatura ambiente y 200°C Problemas de compatibilidad entre la muestra y las sustancias que se colocan sobre ella.
	Dilatómetro de agotamiento o ruptura	-	Sólo para sólidos

Tabla 2.5: Comparación de equipos comerciales que permiten determinar densidad [Elaboración propia a partir de la información obtenida en: Creus 1989, www.mt.es, www.anton-paar.com, Burns 2003, www.iesmat.com, www.linseis.com, www.mt.com, www.netzsch.com]

Como puede verse, los dilatómetros óptico y de pistón así como el TMA son los únicos que pueden ser usados para los materiales de cambio de fase porque permiten medir en estado sólido y líquido. En cambio, con el resto de equipos sólo es posible medir en uno de los dos estados. A pesar de que el dilatómetro óptico permite medir en ambos estados, que disponga de un rango de medida no tan amplio como TMA y dilatómetro de pistón y los problemas de compatibilidad con la muestra lo hacen menos competitivo.

En la tabla 2.5, se muestran las referencias encontradas en la bibliografía sobre medidas y equipos para determinar densidad en materiales con cambio de fase o líquido.

Equipo utilizado	Sustancia ensayada	Referencia	Descripción	Ventajas (+) / Inconvenientes (-)
Densímetro capilar vibracional	Disoluciones acuosas de halogenuros, sulfatos y nitratos de alcalinos.	Isono 1984	Se utiliza densímetro capilar para medir la densidad de disoluciones acuosas de distintos electrolitos a temperatura entre 15°C y 55°C	+ Diseñado para líquidos. - El control de la temperatura se realiza a través de un baño termostático por lo que el rango de temperatura es menos versátil que en los actuales que es por peltier. La repetitividad en densidad es de 10^{-5} frente a 10^{-6} de los densímetros actuales.
Densímetro vibracional	Cetonas, esteres, cicloalcanos y compuestos aromáticos	Petrino 1995	Se determina la densidad de mezclas binarias de compuestos orgánicos (cetonas, esteres, cicloalcanos y compuestos aromáticos) con densímetro vibracional de Anton Paar (DMA 02). Se determina además la densidad de los compuestos puros y compara los resultados con los valores teóricos. Obteniendo unas diferencias menores de 0,1%	+ Diseñado para líquidos - No se realizan medidas a distintas temperaturas sino a distintas composiciones de las mezclas. + Densímetro con exactitud de $\pm 0,00005$ g/cm ³ . La incertidumbre la medida es de $\pm 0,005$ g/cm ³
Densímetro vibracional	Mezclas de compuestos orgánicos	Bhattacharjee 2010	Se determina la densidad de mezclas de 1 octanol con tres compuestos orgánicos (2metoxietanol, dimetilacetamida y acetofenona) entre 25°C y 45°C con DMA 4500 de Anton Paar (vibracional). Se determina además la densidad de las sustancias puras y las compara con los valores de la literatura. obteniendo unas diferencias menores de 0,05%	+ Densímetro con exactitud de $\pm 0,00005$ g/cm ³ . La incertidumbre la medida es de $\pm 0,005$ g/cm ³
Densímetro vibracional	Mezclas de compuestos orgánicos	Rathnam 2010	Se mide densidad de mezclas de propil formiato con distintos hidrocarburos aromáticos entre 20°C y 30°C con DMA 35 de Anton Paar (densímetro vibracional) Se determina además la densidad de las sustancias puras y las compara con los valores de la literatura obteniendo unas diferencias menores de 0,1%	+ La incertidumbre del equipo utilizado es del 0,08% que corresponde en densidad con los valores medidos con una incertidumbre de $\pm 0,005$ g/cm ³

Equipo utilizado	Sustancia ensayada	Referencia	Descripción	Ventajas (+) / Inconvenientes (-)
Densímetro vibracional	Mezclas de compuestos orgánicos	Rathnam 2012 (a)	Se mide densidad de mezclas de etilbenzoato con distintos hidrocarburos entre 20°C y 30°C con DMA 35 de Anton Paar (densímetro vibracional) Se determina además la densidad de las sustancias puras y las compara con los valores de la literatura obteniendo unas diferencias menores de 0,05%	+ La incertidumbre del equipo es del 0,1% que corresponde en densidad con los valores medidos con una incertidumbre de 0,001g/cm ³
Densímetro vibracional	Mezclas de compuestos orgánicos	Rathnam 2012 (b)	Se mide densidad de mezclas de n-acetato de butilo con distintas cetonas entre 25°C y 40°C con DMA 35 de Anton Paar (densímetro vibracional). No realiza la comparación de los resultados de las sustancias puras con valores de la bibliografía	+ La incertidumbre del equipo es del 0,1% que corresponde en densidad con los valores medidos con una incertidumbre de 0,001g/cm ³
TMA	Polímeros	Font 1995	Se utiliza TMA Perkin Elmer para determinar la variación de volumen en función de la temperatura a presión constante de varios polímeros durante transiciones sólido-sólido.	- Sólo medida en sólido porque determina la variación de dimensiones en el cambio de fase sólido-sólido. + Se cita que los polímeros pueden ser usados como materiales para TES por no presentar expansión mayor del 5%.
TMA	-	Teramoto 1990	Describe TMA y las distintas técnicas de medida con estos equipos, sobre todo las medidas de coeficiente de expansión térmica.	+ El error cometido en determinación de expansión térmica está entre el 1% para temperaturas entre el ambiente y 500°C y el 2% para temperaturas por encima de 500°C. + La repetitividad está entre el 0,7% para temperaturas entre el ambiente y 500°C y el 2% para temperaturas por encima de 500°C. - No habla de medidas en líquido, sólo en sólido
Dilatómetro tipo pistón	Roca volcánica	Büttner 1998	Se utiliza Dilatómetro 402C de Netzsch con portamuestras de alúmina para determinar la dilatación de una muestra de roca volcánica entre 300K y 1250K. Determina capacidad calorífica específica con DSC y difusividad con LFA en sólido y en líquido.	- Aunque capacidad calorífica específica y difusividad las determina en estado sólido y líquido, la densidad sólo la determina en estado sólido pero no se explica qué valores de densidad se han tomado en la fase líquida.

Equipo utilizado	Sustancia ensayada	Referencia	Descripción	Ventajas (+) / Inconvenientes (-)
Dilatómetro tipo pistón	Estaño	Wang 2006	Se utiliza dilatómetro 402C de Netzsch con portamuestras de alúmina para determinar la densidad en función de la temperatura de una muestra de estaño en estado sólido y en estado líquido. Utiliza portamuestras para líquido tipo pistón de alúmina. Compara los resultados obtenidos con resultados de la bibliografía la mayor diferencia observada es de 0,1%.	- Indica que parte de la muestra queda entre el pistón móvil y la pared del portamuestras. Este problema se deberá tener en cuenta en muestras menos viscosidad porque la cantidad de muestra que pueda salir será mayor y puede afectar al resultado o invalidar la medida.

Tabla 2.6: Referencias encontradas en la bibliografía sobre medida de densidad en PCM o líquidos.

Como puede verse, las técnicas más utilizadas son en primer lugar el densímetro vibracional y después el TMA y el dilatómetro tipo pistón. En el caso del densímetro se utiliza para materiales que son líquidos a temperatura ambiente aunque como puede verse las medidas pueden hacerse a distintas temperaturas. El uso de TMA y dilatómetro es fundamentalmente para sólidos y en el caso de líquidos se utiliza un portamuestras que puede presentar problemas de fugas en muestras poco viscosas. Tanto la repetitividad como los errores declarados en los trabajos con densímetros vibraciones son mucho menores que los encontrados con TMA y dilatómetro pero como se ha indicado el densímetro sólo es válido para muestras líquidas por lo tanto no permite caracterizar completamente los materiales de cambio de fase.

En la tabla 2.7 se analizan las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos.

Metodología	Ventajas	Inconvenientes
Densímetro vibracional	Fácil manejo Permite obtener densidad directamente El más económico de los tres equipos	Rango de temperatura limitado (entre T_{amb} hasta $90^{\circ}C$) Sólo para muestras líquidas
TMA	Rango de temperatura muy amplio (entre $-150^{\circ}C$ y $1000^{\circ}C$) Más económico que el dilatómetro tipo pistón	Se obtiene variación de longitud Se necesita portamuestras para muestras líquidas. No válido para muestras muy poco viscosas ($<1mPa\cdot s$) por posible salida del portamuestras
Dilatómetro (DIL)	Rango de temperatura muy amplio (entre $-150^{\circ}C$ y $2000^{\circ}C$)	Se obtiene variación de longitud Se necesita portamuestras para muestras líquidas Precio elevado No válido para muestras muy poco viscosas ($<1mPa\cdot s$) por posible salida del portamuestras

Tabla 2.7: Ventajas e inconvenientes de los métodos más citados en la bibliografía para determinar densidad.

Por tanto, los métodos más recomendables para el caso de los PCM serán dilatómetro tipo pistón y TMA porque permitirán aunque sea con la ayuda de un portamuestras específico, medir los materiales tanto en estado líquido como en sólido. El densímetro es útil para la medida de densidad en el caso de las emulsiones y suspensiones puesto que en este tipo de muestras el PCM al estar disperso (encapsulado o no) en agua, son líquidas en el rango de temperatura del densímetro.

Se realizó la selección de un equipamiento para poder determinar la densidad en función de la temperatura. Los requisitos solicitados fueron:

- El rango de temperatura debe ser entre -150°C y 600°C .
- Debe poder determinarse en un mismo ensayo la densidad en fase sólida y líquida.
- Debe permitir medir muestras cuya viscosidad sea similar a la del agua.
- Descripción del portamuestras a utilizar:
 - o Material: para comprobar la compatibilidad con los PCM y conocer el precio
 - o Diseño: para conocer la posibilidad de fugas tras el cambio de fase
 - o Dilatación térmica del material

Se solicitó información a distintos fabricantes y la información obtenida tanto de sus catálogos como de los ensayos realizados por ellos se muestra en la tabla 2.8. En la tabla se ha analizado la información relevante para poder establecer la comparación entre las distintas opciones (rango de temperatura, resolución en la medida, características del portamuestras necesario, resultados de pruebas realizadas o tamaño de muestra).

Equipo	Fabricante	Rango de T	Muestra	Resolución	Principio de medida	Discusión	Seleccionado / Descartado
DIL 402	Netzsch	-150°C a 2000°C	L _{máx} : 50mm D _{máx} :12mm	0.125nm (hasta 550µm) 1,25µm (hasta 5000µm)	Dilatometría tipo pistón	Portamuestras: Dispone de portamuestras tipo pistón en distintos materiales (zafiro, grafito y silica). Ensayos: En los ensayos de muestras cuya viscosidad es muy baja como el NaNO ₃ , se observan pequeñas fugas de muestra. Otros: Precio muy alto.	Seleccionado
TMA 402	Netzsch	-150°C a 1000°C	L _{máx} :30mm	0.125nm	Analizador termomecánico (TMA)	Portamuestras: Puede usarse el mismo portamuestras del dilatómetro 402 y además portamuestras de acero inoxidable con tapa roscada y cierre por membrana que sólo puede usarse hasta 150°C. Ensayos: En los ensayos con RT 27 y agua se comprueba que no fugan del portamuestras de acero.	Seleccionado
Q400EM	TA Instruments	-150°C a 1000°C	L _{máx} : 26mm D _{máx} :10mm	<0.5nm	Analizador termomecánico (TMA)	Portamuestras: No dispone de portamuestras para medir líquidos	Descartado porque no permite medir la muestra en fase líquida. Podría servir como complemento
TMA 841	Mettler Toledo	-150°C a 600°C	L _{máx} : 20mm D _{máx} :13mm	<1nm	Analizador termomecánico (TMA)	Portamuestras: Portamuestras de vidrio Durán que permite ver si hay burbujas en la muestra. Ensayos: Se mide RT27 sin producirse fuga de muestra. Los resultados de densidad en líquido coinciden con los medidos en DM40 (densímetro).La diferencia máxima encontrada es de 0,25%. Se mide agua y se producen fugas pero sólo en algunos portamuestras ya que existen pequeñas diferencias entre ellos.	Seleccionado

Equipo	Fabricante	Rango de T	Muestra	Resolución	Principio de medida	Discusión	Seleccionado / Descartado
DM40	Mettler Toledo	20°C a 90°C	1,2 ml	0,00001g/cm ³	Densímetro vibracional	Portamuestras: No es necesario portamuestras adicional porque la muestra se coloca en la celda de medida. Sólo válido para medir líquidos en su rango de medida y la muestra debe poder disolverse con facilidad para poder limpiarlo tras la medida. Ensayos: Se determina la densidad de dos sustancias de referencia y el error es de menor del 0,02%. Se mide RT27 en líquido y los resultados coinciden con los obtenidos en TMA en líquido.	Descartado porque no permite medir la muestra en fase sólida. Podría servir como complemento
DIL L75	Linseis	-150°C a 500°C	L _{máx} :50mm D _{máx} :20mm	0.125nm	Dilatometría tipo pistón	Portamuestras: Dispone de portamuestras de acero. Ensayos: Delta Cool y NaNO ₃ fugan del portamuestras. RT27 puede medirse sin problemas porque no presenta fugas.	Seleccionado
DIL óptico	Linseis	T _{amb} a 200°C		En determinación de volumen absoluto: 2mm ³	Dilatometría óptica	Portamuestras: Tubo de vidrio Ensayos: RT27 no pudo medirse porque la densidad de la silicona que se coloca para definir el límite y mejorar la detección es menor que la de la parafina y no flota encima de ella.	Descartado porque presenta rango de temperatura limitado y problemas con la detección de la muestra
TMA	Setaram	T _{amb} a 1000°C	L _{máx} 20mm D _{máx} :10mm	0.2nm	Analizador termomecánico (TMA)	Portamuestras: Usa portamuestras de aluminio Ensayos: En los ensayos con NaNO ₃ y RT27 tras el cambio de fase el palpador penetra en la muestra y los ensayos no son válidos.	Descartado porque el palpador penetra en las muestras, incluso en el RT 27 que otros equipos permiten medir

Tabla 2.7: Información de equipos ofertados para medir densidad en función de temperatura.

Tras estudiar las distintas posibilidades de equipos seleccionados (Dilatómetros de Netzsch y Linseis y TMA de Netzsch y Mettler Toledo) se optó por adquirir el TMA 841 de Mettler Toledo porque la opción de TMA tal y como se ha indicado con anterioridad es más adecuada frente a la de dilatometría tipo pistón ya que es más versátil en la aplicación de la fuerza sobre la muestra. Además permite utilizando distintos accesorios medir, además del desplazamiento o expansión, tensión, torsión y penetración. Los dilatómetros suelen tener rangos de medida hasta temperaturas más altas lo que hace que estén contruidos con materiales capaces de soportarlas y por tanto esto los hace menos económicos.

Comparando los dos TMA ofertados, la opción de Mettler Toledo es más competitiva porque su portamuestras de borosilicato permite detectar la existencia de burbujas durante la preparación de la muestra. Como ventaja adicional, esta opción incluye el densímetro DM40 que aunque sólo permite la medida de densidad en el caso de líquidos y en un rango de temperatura menor (entre T^a ambiente y 90°C), permite medir la densidad de suspensiones y emulsiones. Asimismo, va a permitir comparar los resultados de densidad calculados con las medidas de dilatación del TMA en la fase líquida con los medidos en el DM40.

2.2.3 Conductividad térmica

Otra de las propiedades imprescindibles a la hora de estudiar los equipos en los que incluir los PCM es la conductividad térmica. Esta magnitud puede determinarse de dos formas: midiendo directamente conductividad o midiendo capacidad calorífica específica, densidad y difusividad térmica y calculando la conductividad térmica usando la ecuación 2.5:

$$\lambda = \rho \cdot c_p \cdot \alpha \quad \text{Ecuación 2.5}$$

siendo λ la conductividad térmica [W/(m·K)], ρ la densidad [kg/m³], c_p la capacidad calorífica específica [J/(kg·K)] y α la difusividad térmica [m²/s].

2.2.3.1. Determinación directa

Los métodos de medida de conductividad térmica se muestran en la tabla 2.9:

Método	*	Aplicación	Rango de medida (W/m • K)	Rango de medida (°C)	Marcas en el mercado	Rango de precio (€) **
Medidor de flujo de calor	ES	Sólidos	0,001 a 2	-20 a 100	Netzsch	40.000-50.000
	ES	Sólidos, líquidos y pastas	0.1 a 20 0.1 a 40	T ambiente -20 a 300	TA Instruments	60.000
	ES	Sólidos	0,001 a 2	-20 a 100	Linseis	ND
Platos paralelos o guarded hot plate	ES	Sólidos y líquidos	0,001 a 2	-160 a 250	Netzsch	300.000
Hilo caliente	ET	Gases, sólidos y líquidos	0,05 a 20	T _{amb} a 1250	Netzsch	150.000
Fuente plana transitoria	ET	Sólidos, líquidos y pastas	0 a 100	-50 a 200	Mathis/ Setaram	30.000-45.000
Prueba de aguja calentada	ET	Materiales granulados	0.02 a 4	-50 a 150	Decagon	6.000
Puente caliente (THB)	ET	Sólidos y líquidos	0,01 a 100	-50 a 700	Linseis	ND

* ES: Medida en estacionario, ET: Medida en transitorio ** Precio orientativo. ND: No disponible

Tabla 2.9: Métodos de medida de la conductividad térmica [Elaboración propia a partir de la información disponible en: Lázaro 2008, Creus 1989, Webster 99, información técnico-comercial: Netzsch, Linseis, Setaram, Decagon, TA Instruments]

En la bibliografía se encuentran referencias sobre todo de las técnicas de hilo caliente [Watanave 2002, Sari 2007, Assael 2008], de platos paralelos [Mills 2006, Rausch 2013], de platos calientes [Gustafsson 1991, Gustavsson 1994], o ejemplos de comparación de varias técnicas [Wulf 2007]. Sin embargo en las referencias citadas se describen ensayos de conductividad en estado sólido o líquido. Aunque los métodos sean válidos para sólidos y/o líquidos en ellas no se realizan determinaciones en ambas fases en un mismo ensayo. Para determinar con un mismo equipo en un solo ensayo la conductividad de muestras que cambian de fase, en la bibliografía se encuentran referencias a la determinación de difusividad térmica con Laser Flash [Blumm 2007, Büttner 1998].

Además, como en el caso de la curva entalpía frente a temperatura, es necesario poder asociar la medida de conductividad con la temperatura del material. El método de Laser Flash es el que se ha considerado que mejor cumple este requisito.

2.2.3.2. Determinación indirecta: cálculo a partir de capacidad calorífica, densidad y difusividad térmica

Los métodos encontrados en la bibliografía para determinar capacidad calorífica específica y densidad han sido descritos en los apartados 2.2.1 y 2.2.2 respectivamente. A continuación se muestra la revisión de metodologías encontradas para determinar difusividad térmica.

En la bibliografía se han encontrado distintos métodos para medir la difusividad térmica [Bison 2002].

Método	Descripción	Referencia original
Producción de onda térmica por equipo termoeléctrico	Se provoca una onda térmica en la superficie del material y se mide la temperatura con una cámara termográfica en la superficie una vez propagada esta onda. Válido si la longitud de onda es mucho mayor que el espesor de la muestra. Se calcula la difusividad a partir de las propiedades de la onda, y dimensiones de la muestra y propiedades del material como capacidad calorífica específica y densidad.	H.S. Carslaw 1959
Método laser flash	Se somete a la muestra a un pulso de energía y se registra con un detector de IR la evolución de la temperatura en el lado contrario. La difusividad se calcula a partir de las dimensiones de la muestra y el tiempo que le cuesta alcanzar una temperatura.	[Parker 1961 y norma ASTM 1461:92 la primera versión, ASTM 1461:07 la versión consultada]
Método de fotodeflection térmica	Se calienta la muestra con un laser modulado ópticamente con una frecuencia fija. La propagación de la onda térmica provoca una variación del índice de refracción del aire justo encima de la superficie de la muestra. Un segundo laser es deflectado por esta variación. Se registra esta deflexión. La difusividad se calcula a partir de distintos parámetros del segundo laser y del que provoca la onda térmica inicial.	[Bertolotti 1993]

Tabla 2.10: Métodos para medir difusividad térmica encontrados en la bibliografía

El método más extendido y por tanto más citado en la bibliografía es el llamado laser flash. [Min 2007, Bountinguiza 2012, Coquard 2009, Blumm 2007, Büttner 1998].

La técnica de Laser Flash permite medir en un rango de conductividad térmica (a través de su cálculo con densidad y capacidad calorífica) entre 0,1 y 2000W/m·K, el rango de temperatura depende del modelo, configuración y marca pero el máximo rango de temperatura está entre -125°C y 2800°C. Las marcas que pueden encontrarse en el mercado son Netzsch, Linseis y TA Instruments. El precio depende de la configuración y marca seleccionada aunque el precio medio orientativo está en torno a 150.000 €.

Cuando se realizó la selección del equipo más adecuado para el laboratorio [Lázaro 2008], se seleccionó el equipo LFA 457 de Netzsch que permite medir entre temperatura ambiente y 1100°C.

Se trata de un método inicialmente diseñado para la medida de la difusividad térmica en sólidos [Parker 1961] donde se conoce el espesor de la muestra. Por una de sus caras se somete a un pulso de calor suministrado por una fuente de energía (lámpara de Xenón o Láser, según el modelo) de la que se controla el voltaje y la duración del pulso. Mediante un sensor de infrarrojos se registra la evolución de la temperatura en la cara opuesta.

Existen diferentes desarrollos para el tratamiento matemático de la señal de respuesta que permiten obtener el valor de difusividad térmica del material a la temperatura que se encontraba la muestra. Este tratamiento se basa en aplicar el análisis de tiempo que tarda la muestra en alcanzar la mitad de la temperatura máxima. Conociendo la temperatura máxima, el tiempo y el espesor de la muestra, la difusividad térmica se determina a partir de la ecuación 2.6:

$$\alpha = \frac{1,38L^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde α es la difusividad térmica en m^2/s , L es el espesor de la muestra en m y $t_{1/2}$ es el tiempo en s que tarda en alcanzar la mitad de la temperatura máxima.

Esta ecuación es válida en las siguientes condiciones [Lim 2009 y A. Cezairliyan 1994]:

- la anchura del pulso de luz es despreciable
- el calentamiento debido al pulso es uniforme en la cara contraria a la que incide
- no hay pérdidas de calor durante la medida después del pulso
- la muestra es uniforme y homogénea
- la muestra no es transparente a la luz generada por la fuente de calor

En la figura 2.13 se puede ver el esquema del equipo LFA 457 de Netzsch.

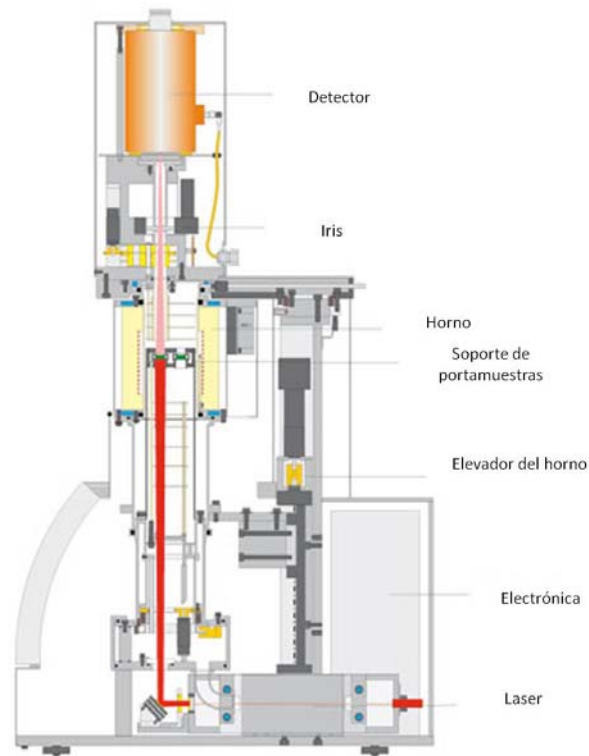


Figura 2.13: Esquema del LFA 457 de Netzsch [<http://www.netzsch-thermal-analysis.com>]

A pesar de ser un método altamente utilizado para la medida de sólidos [Albers 2001, Meshgin 2012] se han diseñado distintos portamuestras para poder determinar difusividad térmica por el método de laser flash en muestras de otro tipo como líquidos, pastas y granulados o polvos. En el trabajo con PCM presentado en esta tesis, el utilizado es el diseñado para líquidos y pastas [Blumm 2007]. La muestra se introduce entre dos capas de material conocido (una aleación de Pt y Rh). El espesor de las capas de material del portamuestras es también conocido. El resultado de la medida se evalúa como un compuesto de tres capas de forma que la única incógnita es la difusividad de la capa intermedia que es la muestra. El diseño del portamuestras permite que las variaciones de volumen entre los estados sólido y líquido no afecten al espesor de la muestra.

Los requisitos que debe cumplir el portamuestras son:

- Debe permitir que las variaciones de volumen no afecten al espesor de la muestra. El espesor además debe ser fácilmente medible porque el espesor de cada una de las capas deber ser perfectamente conocida puesto que, tal y como puede verse en la ecuación 2.5, una mala determinación del espesor introduce un error considerable en la determinación de la difusividad la estar elevado al cuadrado.

- Debe estar fabricado con materiales de propiedades conocidas para poder medir en tres capas e introducir estas propiedades en la programación de la medida.
- Debe permitir introducir la muestra fácilmente de forma que se asegure que todo el espacio reservado para la muestra está completamente lleno de muestra. Debe existir un buen contacto térmico entre la muestra y las partes inferior y superior del portamuestras y que no haya cámara de aire entre ellas que introduzcan error en la medida.

En la figura 2.14 se puede ver un esquema del portamuestras para líquidos y pastas más utilizado en las medidas presentadas en esta tesis.

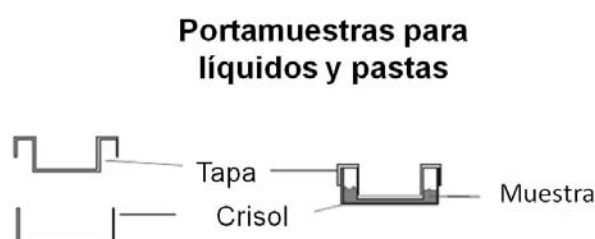


Figura 2.14: Diseño del recipiente para líquidos y pastas de Netzsch [www.netzsch.com]

Uno de los problemas que presenta este portamuestras es el error que puede introducirse al preparar la muestra. Si no se introduce suficiente cantidad de muestra o esta asciende por la pared puede producirse una bolsa de aire entre la muestra y la tapa del portamuestras que, como es de esperar, introducirá un error en la medida.

Otro problema de este portamuestras es que al existir contacto entre la tapa y la base y tratarse de un material con alta conductividad (Pt/Rh) parte del aumento de la temperatura en la tapa puede ser debido a este contacto con la base.

El fabricante va modificando los diseños de los portamuestras para resolver los problemas que se detectan con la experiencia. El diseño de este portamuestras se ha modificado de forma que tiene mayor holgura en la tapa que en los primeros fabricados de forma que el contacto entre la base y la tapa es mínimo.

Recientemente se ha diseñado un nuevo portamuestras para muestras líquidas poco viscosas. El esquema puede verse en la figura 2.15. Con este portamuestras se trata de poner remedio al defecto de muestra en la preparación porque la muestra se introduce en fase líquida por uno de los orificios de llenado que pueden verse en la figura 2.15 hasta que rebosa por el otro y por tanto eso indica que el portamuestras está lleno. El espesor de la muestra coincide con el espesor del anillo de la muestra. Además el anillo que rodea la muestra es de PEEK que es un polímero de baja conductividad térmica por lo que el contacto térmico entre la tapa y la base se reduce.

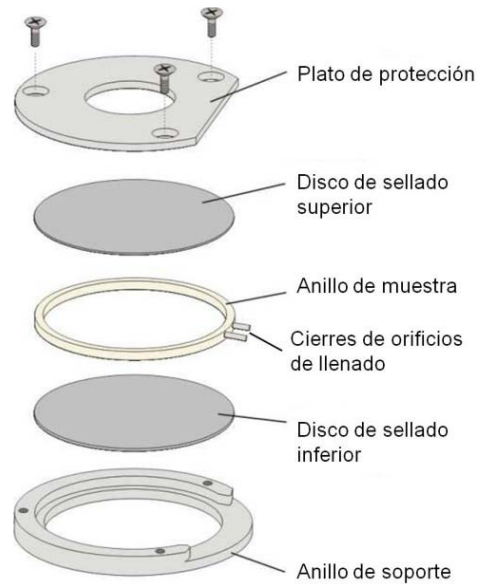


Figura 2.15: Esquema del portamuestras para muestras de baja viscosidad [traducido de información comercial de Netzsch]

En la figura 2.16 se muestra el alzado del portamuestras con la muestra en su interior.

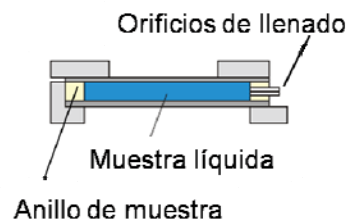


Figura 2.16: Alzado del portamuestras para líquidos poco viscosos [traducido de información comercial de Netzsch]

En la figura 2.16 se puede ver que el espesor de la muestra coincide con el espesor del anillo de muestra, por tanto es más fácil su determinación. En este caso se mide también utilizando el modelo de tres capas, ya que los discos de sellado son de material conocido, acero inoxidable 310.

El problema que presenta este portamuestras es que no permite asegurar el contacto térmico cuando hay cambio de volumen por lo tanto servirá para realizar ensayos en muestras con poco cambio de volumen y en el caso de los materiales de cambio de fase será mejor medir sólido y líquido en ensayos separados.

Otro portamuestras disponible es el que permite medir muestras a distinto grado de compactación porque se acopla a una llave dinamométrica a través de un tornillo de fijación. En la figura 2.17 puede verse el esquema del portamuestras desmontado. Este portamuestras se ha utilizado también para poder medir muestras de PCM granulado ya que introduciendo la muestra en forma de polvo se puede medir el lecho con distintos grados de compactación.

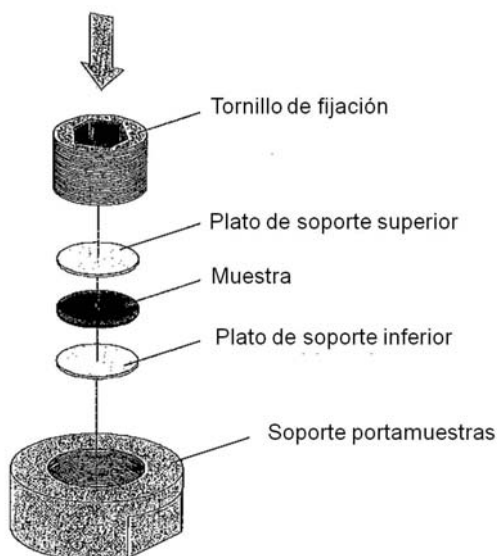


Figura 2.17 Esquema del portamuestras para polvo [traducido de información comercial de Netzsch]

La llave dinamométrica se acopla en la parte superior del tornillo de fijación tal y como se puede ver en la figura 2.18. La muestra queda confinada entre los platos de soporte.

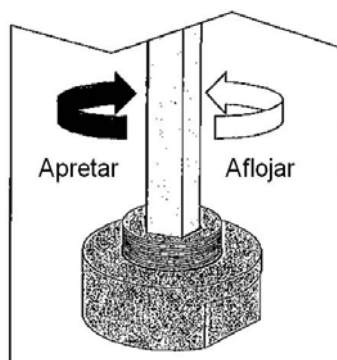


Figura 2.18: Detalle del acoplamiento del portamuestras con la llave dinamométrica [traducido de información comercial de Netzsch]

Según se utilice mayor o menor fuerza con la llave, la muestra estará más o menos compactada y con la llave dinamométrica se asegura la misma fuerza y por tanto el mismo grado de compactación en las distintas repeticiones. Las medidas se realizan también utilizando el modelo de tres capas porque el material de los discos superior e inferior a la muestra es aluminio.

En el caso del uso para material granulado no será posible la medida de lechos poco compactados porque puede haber problemas de señal baja en el detector.

Existen otros portamuestras disponibles: para metales fundidos, para muestras muy conductoras o muy finas, para muestras anisótropas o para muestras fibrosas pero estos portamuestras por el momento no se han utilizado para la medida de materiales de cambio de fase.

Los patrones disponibles a través del fabricante son sólidos. Con ellos es posible determinar el error cometido en un ensayo si se mide en las mismas condiciones y comprobar periódicamente que el equipo mide correctamente.

En la tabla 2.11 se muestran los patrones disponibles en Netzsch y el rango de difusividad térmica de cada uno de ellos.

Material	Rango de difusividad térmica teórica (mm ² /s)
Grafito*	76,20 (20°C) – 15,10 (1.100°C)- 9,70 (2.100°C)
VespeI	0,25 (25°C)- 0,18 (300°C)
Acero 310	3,17 (-125°C)- 3,35 (25°C)- 5,71 (1.000°C)
Inconel 600	3,80 (-125°C)- 3,46 (25°C)- 5,86 (1.000°C)
Hierro	31 (-100°C)- 21,6 (25°C)- 5,3 (700°C)
Pirocerámica*	1,93 (25°C)- 0,88 (1.000°C)
Alúmina	10,23 (25°C)- 3,48 (300°C)
Cobre	117 (25°C)- 104 (300°C)
Molibdeno	55,4 (0°C)-54,3 (25°C)- 30,7 (1.100°C)
Pirex*	0,65 (25°C)- 0,60 (300°C)

Tabla 2.11: Patrones sólidos para LFA disponibles en Netzsch [www.netzsch.com y LFA proteus]

Como puede verse existe gran variedad de materiales para distintos valores de difusividad térmica y en un amplio rango de temperatura. Siempre es recomendable utilizar para determinar el error cometido, patrones lo más parecidos posible a la muestra. Los materiales marcados con un asterisco en la tabla son los disponibles en el laboratorio. Pirex y pirocerámica se utilizan cuando la difusividad térmica del material a medir se prevé más baja y el grafito para materiales con mayor difusividad térmica.

Uno de los problemas que presenta este método es que no se dispone de tanta variedad de patrones para líquidos. Se utilizan sustancias de difusividad térmica conocida como el agua aunque debido a la evaporación sólo es posible usarla hasta aproximadamente 80°C. Se está tratando de localizar materiales de propiedades conocidas a temperaturas más altas como aceites térmicos tales como el Dowtherm.

Respecto a la intensidad de la fuente de energía suministrada depende del modelo de LFA utilizado. En la tabla 2.12 puede verse la potencia máxima de varios modelos de LFA de Netzsch.

Modelo	Fuente de energía	Energía por pulso (J)
Netzsch 447 y 467	Lámpara de Xe	10
Netzsch 427	Laser	25
Netzsch 457	Laser	18

Tabla 2.12: Fuente de energía máxima en los modelos de LFA de Netzsch [www.netzsch]

La energía mostrada en la tabla es la máxima posible para cada modelo. En todos los casos esta potencia puede modularse a través de filtros y de diferentes voltajes para la fuente de energía. En el capítulo 4 se describen más detalles sobre la forma de variar la energía suministrada a la muestra.

2.2.4 Comportamiento reológico: viscosidad

La medida de viscosidad dinámica o absoluta es importante para conocer los posibles movimientos convectivos dentro de encapsulados grandes y para caracterizar emulsiones y suspensiones bombeables. De esta forma será posible diseñar y simular correctamente el sistema en el que introducir el material encapsulado o la emulsión o suspensión.

En función de la dependencia de la viscosidad respecto a la velocidad de cizalla, el material es newtoniano si es independiente o no newtoniano si la viscosidad cambia con la velocidad de cizalla. Además los fluidos no newtonianos pueden clasificarse en tixotrópicos o reopéxicos si se estudia la evolución de la viscosidad con el tiempo o en seudoplásticos o dilatante si se estudia la evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla. En la tabla 2.13 se muestra un resumen de los tipos de materiales.

Newtoniano	Viscosidad no depende de la velocidad de cizalla		
No newtoniano	Viscosidad depende de la velocidad de cizalla	Tixotrópico	Viscosidad disminuye al aumentar el tiempo
		Reopéxico	Viscosidad aumenta al aumentar el tiempo
		Seudoplástico	Viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla
		Dilatante	Viscosidad aumenta al aumentar la velocidad de cizalla

Tabla 2.13: Clasificación de materiales según su comportamiento frente a la cizalla [Muller 1978]

Al comienzo de la elaboración de la presente tesis se llevó a cabo la selección de un equipo para determinar la viscosidad en función de la temperatura.

En la tabla 2.14 se muestran los principales métodos existentes para determinar la viscosidad.

Equipo	Aplicaciones y características	Fundamento de medida
Viscosímetro capilar de vidrio	Sólo para líquidos newtonianos y transparentes. Rango de temperatura entre -20°C y 150°C en función de marca y modelo	Se mide el tiempo de caída de un líquido entre dos puntos de un tubo capilar
Copa de vertido	Sólo para líquidos newtonianos Difícil control de temperatura	Se mide el tiempo de caída de un líquido a través de un orificio
Viscosímetro de caída de bola	Sólo para líquidos newtonianos transparentes Puede medir a distintas temperaturas ente -60°C y 150°C (según modelo y marca)	Se determina el tiempo de caída de una bola a través del fluido

Equipo	Aplicaciones y características	Fundamento de medida
Viscosímetros especiales (Laray o Bostwick)	Sólo para líquidos newtonianos Difícil control de temperatura.	Laray: Se determina el tiempo necesario para que el líquido recorra una determinada distancia. Aplicado en tintas. Bostwick: Se determina el espacio recorrido por el fluido en un tiempo determinado.
Viscosímetros rotacionales relativos	Sólo para líquidos newtonianos Difícil control de la temperatura. Hasta 150°C.	Se determina la viscosidad a partir de la resistencia que opone un fluido al giro de una geometría en su interior.
Viscosímetros rotacionales absolutos	Para todo tipo de fluidos (newtonianos y no newtonianos). Rango de temperatura entre -50°C y 250°C en función de los accesorios	Se determina la viscosidad a partir del esfuerzo necesario para hacer girar una geometría en contacto con un fluido.
Reómetros	Para todo tipo de fluidos y rango de temperatura amplio en función de los accesorios (desde -150°C hasta 600°C)	Para caracterización reológica completa. Permite determinar la elasticidad del material desde sólido hasta líquido. De esfuerzo controlado o deformación controlada. El fundamento de medida es similar al viscosímetro rotacional absoluto pero debido a sus características, que se detallan más adelante, permite una caracterización más completa del material. Puede medir en flujo y en oscilatorio.

Tabla 2.14: Equipos comerciales para determinar viscosidad [Elaboración propia a partir de información obtenida en: www.thermoscientific.com, www.brookfieldengineering.com, www.tainstruments.com, www.labnews.co.uk]

Los requisitos que debe cumplir el equipo para la determinación de viscosidad en materiales de cambio de fase son los siguientes:

- Rango de temperatura: lo más amplio posible lo ideal sería entre -150°C y 600°C
- Que permita caracterizar todo tipo de materiales: newtonianos y no newtonianos
- Rango de velocidad de cizalla lo mayor posible para poder determinar el mayor rango de viscosidad posible.

Por tanto, tras la revisión de los distintos métodos y los requisitos necesarios, las dos opciones más adecuadas para la caracterización de los materiales de cambio de fase son el viscosímetro rotacional absoluto y el reómetro. Estos equipos son los únicos que permiten caracterizar todo tipo de materiales y además su rango de temperatura es más amplio.

En la tabla 2.15 se muestran las principales diferencias entre ambos.

Característica	Viscosímetro rotacional absoluto	Reómetro
Rango de temperatura (máximo en función de los accesorios)	Entre -50°C y 250°C	Entre -150°C y 600°C
Rango de velocidad de cizalla	Entre 1 y 10 ⁵	Entre 10 ⁻⁶ y 10 ⁶
Tipo de cojinete	Mecánico. Lo que le imprime mayor fricción en el movimiento y limita la velocidad de cizalla y el torque. Esto impide la medida de muestras de baja viscosidad.	Magnético. Le permite por su menor fricción medir con un mayor rango de velocidad de cizalla y por tanto medir muestras de baja viscosidad.
Modos de medida	En flujo	En flujo y en oscilatorio (que permite medir casi en reposo y determinar propiedades viscoelásticas).

Tabla 2.15: Principales diferencias entre viscosímetro rotacional absoluto y reómetro [Elaboración propia a partir de información obtenida en: www.brookfieldengineering.com, www.tainstruments.com]

Tal y como se muestra en la tabla 2.15, un reómetro es un equipo mucho más completo que el viscosímetro. Las razones que llevaron a optar por un reómetro en lugar de un viscosímetro son las siguientes:

- Mayor rango de temperatura
- El tipo de cojinete magnético le permite medir con menor fricción. Esto le permite tener mayor rango de velocidad de cizalla y por tanto medir muestras de bajas viscosidades como muestras acuosas y suspensiones o emulsiones.
- Permite medir todo tipo de materiales, newtonianos y no newtonianos.
- Permite medir en oscilatorio y en flujo. En modo oscilatorio se pueden determinar las propiedades viscoelásticas de las muestras y medir casi en reposo.
- Permite medir el límite elástico que es la fuerza necesaria para que una muestra comience a fluir. Esta medida es muy útil para muestras que van a ser bombeadas ya que es la fuerza que hay que vencer cuando una bomba se pone en marcha.

Tomada la decisión de optar por un reómetro, se solicitó información a distintos fabricantes de reómetros.

En la tabla 2.16 se muestran las características de los equipos comerciales localizados en el mercado.

Marca/modelo	Especificaciones técnicas	Rango de temperatura
Malvern/Bohin Gemini	Rango de par de torsión: 5·10 ⁻⁵ mN·m-200 mN·m Resolución de par de torsión: mejor que 1nN·m Rango de velocidad controlada: en modo CR: 10 ⁻⁴ -6000rpm; en modo CS: 10 ⁻⁷ – 6000 rpm Rango de frecuencia de oscilación: 10 ⁻⁶ a 150 Hz	Ambiente a 550°C (con horno de temperatura controlada) -150°C a 550°C (con Dewar o Ranger y horno de temperatura controlada)

Marca/modelo	Especificaciones técnicas	Rango de temperatura
Thermo/ Haake Mars	Rango de par de torsión: $5 \cdot 10^{-5}$ mN·m -200 mN·m Resolución de par de torsión: mejor que 1nN·m Rango de velocidad: 10^{-7} (CS)/ 10^{-4} (CR)- 1500 rpm Rango de frecuencia: 10^{-5} a 100 Hz	-150°C a 550°C (con Dewar y horno)
Anton Paar/ MCR 301	Rango de par de torsión: 10^{-5} mN·m (osc)/ $5 \cdot 10^{-5}$ (rot) a 200 mN·m Resolución de par de torsión: mejor que 1nN·m Rango de velocidad: 10^{-7} – 3000 rpm Rango de frecuencia: 0,16 10^{-5} a 100 Hz	Con Peltier: -40°C a 200°C Con horno de temperatura controlada y Dewar o Ranger: -150°C a 600°C
TA Instruments / ARG2	Rango de par de torsión: $3 \cdot 10^{-6}$ mN·m -200 mN·m Resolución de par de torsión: mejor que 1nN·m Rango de velocidad: CS: 0 a 3000 rpm; CR: $1,4 \cdot 10^{-8}$ a 3000 rpm Rango de frecuencia: $1,19 \cdot 10^{-7}$ a 100 Hz	Con Peltier: -40°C a 200°C Con horno de temperatura controlada y Dewar o Ranger: -150°C a 600°C

Tabla 2.16: Comparación de reómetros comerciales [información comercial Malvern, Anton Paar, Thermo, TA Instruments]

Se seleccionó el reómetro de TA instruments debido a que su rango de par de torsión es el más amplio posible. En el caso del límite inferior cuanto más bajo sea el par de torsión mínimo del equipo, viscosidades más bajas será capaz de detectar el equipo en medidas realizadas en flujo.

Los trabajos sobre medida de viscosidad de PCM no son abundantes, excepto en el caso de emulsiones y suspensiones en los que existen numerosas referencias por ser materiales bombeables [Delgado 2013].

En la tabla 2.17 se resumen los trabajos encontrados en la bibliografía sobre determinación de viscosidad en materiales que se utilizan como materiales de cambio de fase. En muchas de ellas se intenta obtener la dependencia con la temperatura y si se ajusta o no a un comportamiento tipo Arrhenius. Este comportamiento se caracteriza porque se cumple que la dependencia de la viscosidad con la temperatura es del tipo: $\eta=A^{B/RT}$. Donde A es una constante del viscosímetro que se obtiene midiendo la viscosidad de una sustancia conocida y B es un valor tabulado en la bibliografía que depende del material.

Equipo utilizado	Sustancia ensayada	Referencia	Resumen
Viscosímetro capilar	KNO ₃	Wellman 1966	Se determina la viscosidad de la sal KNO ₃ entre 340°C y 500°C. Los resultados son acordes a otros anteriormente obtenidos con la misma técnica (viscosímetro capilar), pero difieren significativamente de los obtenidos por viscosímetros oscilatorios. No se encuentran las razones de las discrepancias y no es posible extraerlas porque no se describe el método ni los equipos auxiliares de control de temperatura.
Viscosímetro Canon Fenske (capilar)	Sales hidratadas	Jain 1978	Se presentan resultados de viscosidad de sales hidratadas (nitratos de elementos de transición y calcio hidratados y cloruro férrico hidratado) en función de la temperatura y comprueban que no se ajustan a un comportamiento tipo Arrhenius* (Ver siguiente referencia). El viscosímetro se calibra con solución acuosa de sacarosa y glicerol. La precisión es de 0.5% A pesar de medir a distintas temperaturas no describe como se controla.
Viscosímetro capilar modificado	Sal hidratada	Sharma 1984	Se determina la viscosidad de distintas sales de sodio hidratadas fundidas hasta temperaturas 20°C por encima de la de fusión. Se informa de comportamiento tipo Arrhenius. Se mide la viscosidad a distintas temperaturas y se comprueba que concuerda con los valores calculados a partir de la ecuación de Arrhenius con una desviación entre ambas de un 0,14%. Se señala la importancia de la viscosidad por su influencia en la cristalización de las sales y la relacionan con las aplicaciones para almacenamiento. A pesar de medir a distintas temperaturas no indica como la controla.
Viscosímetro capilar	Sal hidratada	Jain 1984	Se determina la viscosidad de una sal hidratada fundida (nitrato de calcio tetrahidratado) mezclada con distintas proporciones de urea y a distintas concentraciones. El viscosímetro se calibra con disolución acuosa de sacarosa y glicerol. La temperatura se controla con un baño de parafina con precisión de 0,1%. La precisión de la medida de viscosidad es de 0,5%. El comportamiento no se ajusta al tipo Arrhenius.
Viscosímetro Cannon Ubbelohde (capilar)	Sales y sal hidratada fundidas	Islam 1988	Se determina la viscosidad como función de la temperatura de NaSCN, KSCN y sal hidratada (Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O) fundidas. Se informa de aumento de la viscosidad al incorporar aditivos (cationes alcalinos) sobre la sal hidratada. Los resultados son contradictorios con la información que aparece en la literatura respecto a estos aditivos (descenso de la viscosidad) aunque no argumenta razones de la discrepancia. La dependencia de la viscosidad con la temperatura no sigue el tipo Arrhenius. La temperatura se controla con baño termostático.
Viscosímetro capilar con baño termostático	Hidrocarburos	Chevalier 1990	Se determina la viscosidad de 68 sistemas binarios de sustancias orgánicas a 25°C. Temperatura controlada con baño termostático. Se usan dos capilares de distinto diámetro y calibrado con agua. Se determina la viscosidad de las sustancias puras y las compara con valores de bibliografía encontrando diferencias en torno al 2%. Se comprueba que la discrepancia no es debida a las impurezas de las muestras. Al realizar la calibración con hexano las discrepancias descienden a menos del 0,5%

Equipo utilizado	Sustancia ensayada	Referencia	Resumen
Viscosímetro capilar	Hidrocarburos	Fermeglia 1999	Se presentan resultados de viscosidad a 25°C de mezclas de hidrocarburos (n-C16 y alcanos ramificados). El viscosímetro se calibra con aceite estándar y el control de la temperatura se realiza con baño termostático. Se comparan los resultados del C16 con los valores encontrados en la literatura y hay diferencias entre 0,09% y 2,47%. Se encuentran discrepancias en los valores publicados, por lo que la diferencia no es sólo debida a las medidas presentadas.
Viscosímetro oscilatorio con geometría de cilindros concéntricos	Cloruros alcalinos fundidos	Brockner 1981	Se determina la viscosidad de los cloruros alcalinos fundidos. Con los valores experimentales de viscosidad, se calculan los coeficientes de la ecuación tipo Arrhenius para cada material. Realizando los ensayos de menor a mayor temperatura, consiguen eliminar las burbujas de aire que se formaban en el equipo de medida y que conformaban una fuente de error significativa aunque difícil de cuantificar.
Viscosímetro oscilatorio de alta temperatura con geometría de cilindros concéntricos	KNO ₃ /NaNO ₂ /NaNO ₃	Gaune 1982	Se determina la viscosidad de dos mezclas de nitrato de sodio, nitrato de potasio y nitrito de sodio fundidos. Una de las mezclas es el eutéctico y la otra corresponde a la composición que tendría la descomposición del eutéctico. Con los valores experimentales calcula los coeficientes de la ecuación tipo Arrhenius para obtener la dependencia con la temperatura entre 200°C y 500°C. Los compara con los obtenidos en otro trabajo con un viscosímetro capilar y se encuentran diferencias sobre todo a bajas temperaturas. No se cuantifican estas diferencias.
Dispositivo oscilatorio de construcción propia	KNO ₃ /NaNO ₃	Nissen 1982	Se determina la viscosidad de la mezcla equimolecular de NaNO ₃ -KNO ₃ fundida, entre 300°C y 500°C, en atmósfera inerte de argón y en atmósfera de oxígeno. Se indica que ni la viscosidad ni la tensión superficial se ven afectadas por la presencia del nitrito generado por descomposición térmica del nitrato por encima de 500°C. La densidad si depende de la concentración de nitrito. Se comparan los resultados con valores encontrados en la bibliografía y las diferencias encontradas son menores del 2%.
Viscosímetro oscilatorio con geometría de cilindros concéntricos	Hidrocarburos puros	Knapstad 1989	Se determina la viscosidad de 8 hidrocarburos puros a presión atmosférica, entre 20°C y 150°C. Las viscosidades analizadas se ajustan a una ecuación tipo Arrhenius modificada. Se verifica el error de medida con agua y está en torno al 0,1%. Se comparan los resultados con los de la bibliografía y las diferencias encontradas son en todos los casos menores del 1%.
Viscosímetro oscilatorio con geometría de cilindros concéntricos	Hidrocarburos	Knapstad 1991	Se determina la viscosidad de 3 mezclas binarias de n-dodecano con distintos hidrocarburos (n-hexano, ciclohexano y benceno) en distintas proporciones y entre 15°C y 60°C. Se compara con los valores de la bibliografía y las diferencias encontradas están entre el 0,1 y el 3%.
Viscosímetro rotacional	Sales hidratadas	Minevich 2004	Se determina la viscosidad de sales hidratadas fundidas. Se afirma que todas las muestras analizadas se comportan como fluidos newtonianos, con valores del orden de las sales anhidras fundidas a más alta temperatura (por ejemplo, nitratos en el rango de 480K a 600K). Se señalan problemas de corrosión con el equipo (eje de acero inoxidable). También señalan la dependencia con la historia de la muestra (ciclados) en algún caso.

Equipo utilizado	Sustancia ensayada	Referencia	Resumen
Viscosímetro Hoppler (de caída de bola)	Mezcla de sal y hidratada ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y KNO_3	Bhattacharjee 1986	Se determina la viscosidad de sales hidratadas fundidas. El equipo que usan previene la pérdida de agua de la muestra, pero está restringido a trabajar a altas temperaturas debido a su principio de funcionamiento (caída de bola) que puede provocar la cristalización de la muestra cerca del cambio de fase. Se aportan datos de viscosidad en función de la temperatura y la composición. El control de la temperatura se realiza a través de baño termostático.
Viscosímetro de caída de bola	Hidrocarburos líquidos	Dandekar 1998	Se determina la viscosidad de hidrocarburos líquidos: varias muestras de alcanos, mezclas y fracciones TBP (petróleo). El rango de temperatura del equipo está entre 6°C y 80°C. Es necesario realizar la calibración del equipo en distintos grados de inclinación aunque se muestran las diferencias encontradas entre medidas realizadas a distintos grados de inclinación y no son mayores del 1,5%.

Tabla 2.17: Referencias encontradas en la bibliografía sobre medida de viscosidad de PCM

Se han encontrado ejemplos de medidas de materiales variados y de las distintas familias de materiales utilizados como PCM: sales, hidrocarburos o parafinas y sales hidratadas. No se puede decir que un tipo de equipo se usa para un tipo de material. Como puede verse en la tabla, la mayor parte son viscosímetros capilares por su simplicidad. Aunque en estos viscosímetros se ha medido a distintas temperaturas no siempre se detalla la forma en la que se controla. También se han encontrado referencias sobre viscosímetros rotacionales porque son los que mayor amplitud de rango de temperatura presentan. Al tratarse de equipos más complejos se deberían describir mejor los procedimientos utilizados en estos viscosímetros (velocidad de cizalla, rampas de temperatura, etc.) aunque en ninguno de los casos se describe de forma detallada la metodología de ensayo.

Además en muchos casos se analiza si los materiales presentan o no comportamiento tipo Arrhenius y si lo presentan, calculan los coeficientes para poder disponer de la ecuación que permita calcular la viscosidad en función de la temperatura. En la mayor parte de los casos se ajustan al comportamiento tipo Arrhenius.

En muy pocos casos se analizan problemas que se encuentren en las medidas. Sólo en uno de los trabajos [Minevich 2004] se describen problemas de corrosión. En otro de los trabajos [Brockner 1981] se citan problemas de burbujas en la muestra que puede resultar una fuente de error aunque en este caso describe la solución también. El viscosímetro de caída de bola presenta el problema de la cristalización del material a temperaturas próximas a la del cambio de fase del material [Bhattacharjee 1986]. Esto hace que la medida con estos equipos sea siempre a temperaturas muy por encima del cambio de fase por lo que el número de materiales que pueden medirse con esta técnica aún será más restringido. La comparación con otras medidas encontradas en la bibliografía es la forma más extendida de indicar la validez o no de las medidas. En pocos trabajos se presentan valores de error o discrepancia con medidas de sustancias de viscosidad conocida. Esto es un problema a la hora de evaluar un método porque la comparación con otros datos publicados depende de que estos datos publicados estén validados o no.

Como ya se ha indicado, el procedimiento de ensayo no es frecuente encontrarlo en la bibliografía. Esto hizo que la Dra. Delgado en 2012 propusiera una forma de medir la viscosidad de octadecano detallando la forma de realizar la medida [Delgado 2012]. Delgado propone medir en flujo y en oscilatorio para caracterizar correctamente la viscosidad del octadecano. En flujo se determina la curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla, llamada de flujo, descartando los valores en los que el torque sea menor que el torque mínimo del equipo. Esto se produce a velocidades de cizalla muy bajas que es precisamente los valores de viscosidad cerca del reposo. En oscilatorio se determina un barrido de frecuencia en condiciones dentro del rango de viscoelasticidad lineal y descartando los valores en los que se observe alta inercia. A través de la regla Cox- Merz [Cox 1958] se puede calcular la viscosidad en flujo a partir de la viscosidad compleja obtenida en un barrido de frecuencia. Se obtendrán los valores de viscosidad a bajas velocidades de cizalla como si se hubieran medido en flujo pero habiendo medido en oscilatorio. En este trabajo además se determina el comportamiento del material durante el cambio de fase a través de barridos de temperatura en oscilatorio. En todos los ensayos descritos se indica de forma muy detallada cuales han sido las condiciones de ensayo utilizadas.

2.3.- Búsqueda de materiales de bajo coste

Una de las características deseables de los materiales de cambio de fase es que sean de bajo coste [Zalba 2003, Mehling 2008 y Farid 2004]. Pero tal y como se ha indicado en la introducción, uno de los problemas para su aplicación es el coste que tienen actualmente los PCM utilizados en las aplicaciones desarrolladas.

En la figura 2.19 se pueden ver algunas de las distintas familias de sustancias más utilizadas como PCM en función de la temperatura de cambio de fase y de la energía almacenada. Además se muestra el rango de precio de cada una.

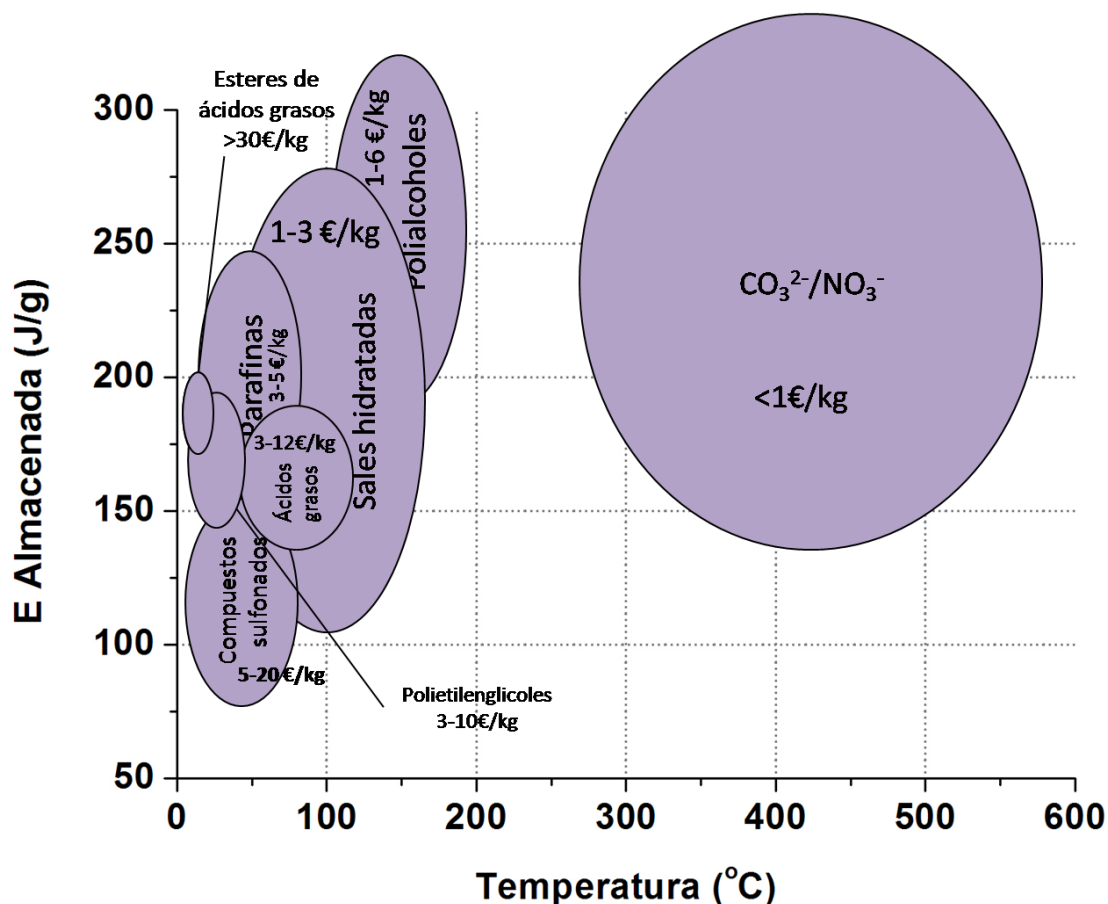


Figura 2.19: Energía almacenada, temperatura de cambio de fase y precio de los PCM más utilizados [Elaboración propia a partir de información obtenida en: Kenisarin 2010, www.rubitherm.com, Feldman 1986, Salyer 1985, Abhat 1981, www.fisherscientific.com, Kosny 2013]

En la tabla 2.18 pueden verse ejemplos de precios de materiales de cambio de fase comerciales.

Material	Precio (€/kg)	Suministrador	Densidad (g/cm ³)	Precio (€/m ³)	E. alm. (J/g)	E. alm. (kJ/m ³)	E. alm. (kWh/kg)	Precio (€/kWh)
RT82	4,5	Rubitherm	0,77	3.465	176	135.520	0,049	92,05
HS89	1,5	Manasindia	1,54	2.310	180	277.200	0,050	30,00
E89	3	EPS	1,55	4.650	163	252.650	0,045	66,26
RT42	4,4	Rubitherm	0,76	3.344	174	132.240	0,048	91,03
RT50	3,8	Rubitherm	0,76	2.888	168	127.680	0,047	81,43
S44	3	EPS	1,58	4.752	105	166.320	0,029	102,86
S48	3	EPS	1,67	5.010	201	335.670	0,056	53,73
S50	3	EPS	1,60	4.803	104	166.504	0,029	103,85
Climsel 48	12*	Climator	1,36	16.320	227	308.720	0,063	190,31
Latest 48S	3,55	PCM Energy	1,45	5.148	260	377.000	0,072	49,15
RT6	4,1	Rubitherm	0,76	3.116	198	150.480	0,055	74,55
RT9	5	Rubitherm	0,76	3.800	195	148.200	0,054	92,31
S7	3	EPS	1,54	4.626	120	185.040	0,033	90,00
S8	3	EPS	1,47	4.407	140	205.660	0,039	77,14
Climsel C7	4,5*	Climator	1,42	6.390	140,4	199.368	0,039	115,38
Nuflex P55	2,5	Iberceras	0,78	1.950	175	136.500	0,049	51,43
Nuflex P8	2,5	Iberceras	0,78	1.950	258	201.240	0,072	34,88
Crodatherm 21	6,1	Croda	0,85	5.185	176	149.600	0,049	124,77
Crodatherm 25	5,4	Croda	0,86	4.639	186	159.774	0,052	104,52
Crodatherm 29	5,5	Croda	0,85	4.681	207	176.157	0,058	95,65
Crodatherm 53	5,6	Croda	0,83	4.642	226	187.354	0,063	89,20

Sombreado oscuro: Parafinas, Sombreado claro: derivados de ácidos grasos, No sombreadas: Sales inorgánicas*Precio para pequeñas cantidades

Tabla 2.22: Materiales de cambio de fase comerciales [comunicación comercial con los fabricantes]

Los precios han sido recopilados a través de solicitud de información a los distintos fabricantes entre el año 2009 y el año 2015. Como puede verse, el precio de las parafinas es mayor que el de las sales, excepto en el caso de las sales Climsel cuyos precios son a pequeña escala. Los PCM derivados de ácidos grasos son los más caros.

Pero el precio final del material en una aplicación no viene determinado sólo por el precio del PCM. Existen distintos motivos que provocan que el precio del final para poder utilizar el material aumente. En la tabla 2.19 se indican distintos motivos que encarecen el precio del material al incluirlo en una aplicación y ejemplos de materiales utilizados.

Motivo que genera el encarecimiento	Objetivo	Ejemplos y precios
Encapsulado	Retención del material en fase líquida	HDPE, Al, Acero, etc. RT27 en placas de aluminio el precio se multiplica por 3.
Material compuesto	Aumentar la conductividad térmica	Grafito en polvo: 20-30 €/kg Placas de grafito expandido: 20-40€/kg Nuevo material monolítico de carbono: < 6€/kg

Motivo que genera el encarecimiento	Objetivo	Ejemplos y precios
Material compuesto	Evitar el encapsulado usando estabilizador de forma	Con polímeros: PK8 el precio del compuesto es un 70% más que el del PCM a granel. Con subproductos de procesos, como el polvo de arco eléctrico, el precio puede bajar respecto a otros estabilizadores.
Material compuesto	Adicionar el PCM a materiales de construcción	SiO ₂ o Ni poroso. Tierras diatomeas, alúmina, perlita expandida son materiales materiales más baratos. GR31 (RT31 en sílica) precio similar al RT31

Tabla 2.19: Motivos por los que se encarecen los precios de los materiales de cambio de fase en las aplicaciones [Elaboración propia a partir de la información obtenida en: información comercial de Rubitherm, slggroup, www.fisherscientific.com, www.rubitherm.com, www.sammsa.com, Jana 2013, Barreneche 2013]

El encapsulado que retenga el material cuando pase al estado líquido puede realizarse en distintos materiales como polímeros, o metales. Dependiendo del material que se use, el precio final aumentará más o menos. Por ejemplo, si el RT27 se encapsula en placas de aluminio el precio se multiplica por tres [información comercial Rubitherm]. Pueden usarse materiales más económicos como los polímeros aunque pueden producirse problemas de compatibilidad, como absorción de agua en el caso de las sales hidratadas y migración hacia el exterior en el caso de las parafinas [Lázaro 2006b].

Una alternativa al encapsulado es la estabilización de forma. En el caso del PK8 que es RT8 estabilizado con polímero reticulado, el precio del compuesto es un 70% más que el del PCM a granel (RT8) [información comercial Rubitherm]. Si se utilizan materiales más económicos [Zeng 2013] o subproductos de procesos, como el polvo de arco eléctrico, el precio puede bajar [Barreneche 2013]. Algunos autores hablan de la estabilización de forma como alternativa más económica que el encapsulado con otros materiales [Sari 2009 a, Cheng 2010 y Khadiran 2015]. Aunque será una alternativa en función del material utilizado para la estabilización. Müller [Müller 2012] en Innostock presentó un composite para estabilizar la forma del PCM más económico y sencillo de obtener que otros más complejos y costosos como el polietileno reticulado [Salyer 1983]. Aunque en estos trabajos la referencia es cualitativa porque en ninguno de los casos se aporta precios.

En algunas aplicaciones es necesario aumentar la conductividad térmica del material. Si se utiliza grafito como en los trabajos de Marín [Marín 2005] o de Cheng [Cheng 2012], al precio del material hay que sumarle el precio del grafito. En el caso del grafito en polvo el precio está entre 20 y 30 €/kg dependiendo del proveedor, del tamaño de partícula y de la cantidad a comprar [www.fisherscientific.com, www.sglgroup]. El precio de las placas de grafito expandido es de entre 20 y 40€/kg en función del grado de compactación del material [www.sglgroup.com]. También puede usarse un material recientemente desarrollado que consiste en una espuma de carbono muy porosa [Jana 2013], que se ha desarrollado para usarla con polialcoholes [www.samssa.eu] y que tiene un precio menor de 6 €/kg. Otros autores hablan de utilizar materiales más económicos como el cobre [Tang 2012] cuyo precio puede estar entre 5 y 7 €/kg en el caso del cobre usado [www.preciocobre.net].

Cuando se quiere incorporar los PCM a materiales de construcción se puede utilizar sílice, níquel poroso o materiales más baratos como tierras diatomeas, alúmina, perlita expandida [Oya 2012]. En el caso de materiales comerciales como los de Rubitherm, el precio de RT31 y su correspondiente GR31 (RT31 en sílica) es similar, sin embargo si se compara con el microencapsulado PX 31 su precio aumenta en un 20% [información comercial Rubitherm].

En algunas aplicaciones es necesario utilizar materiales con una ventana térmica de cambio de fase más estrecha y esto solo se consigue utilizando materiales de mayor pureza. Si se sustituye la parafina RT27 por el alcano puro de temperatura de cambio de fase más parecida (n-octadecano [www.fisherscientific.com]) el precio aumenta en unas 30 veces.

Además, debe tenerse en cuenta que las consideraciones sobre alto o bajo coste depende de la aplicación. Un mismo precio de referencia no puede ser tomado como alto o bajo para todas las aplicaciones. En algunas de estas aplicaciones el precio no es un parámetro importante ya que el beneficio obtenido va más allá del económico. Son aplicaciones en las que la finalidad del material de cambio de fase es la protección de materiales no valorables económicamente (transporte de sangre o de órganos o protección de personas en determinadas actividades). Sin embargo en otras, como en climatización, el alto precio actual de los materiales de cambio de fase hace que su expansión comercial aún no se haya producido [Lázaro 2008, Lázaro 2009 y Dolado 2011].

Algunos autores como Haillet et cols. [Haillet 2011] le dan importancia al precio del material. Tanto que en su estudio de materiales de cambio de fase en el rango de temperatura 120°C-150°C en el que ensaya la adecuación de una batería de materiales como posibles PCM, utiliza el precio del material como uno de los criterios de selección. A pesar de darle importancia, es un criterio cualitativo ya que no se incluyen cifras.

A pesar de que en la mayor parte de referencias en las que se describen las características de los PCM se indica que el precio del material es importante, no apenas se han encontrado trabajos en los que se cuantifique un precio máximo de referencia para cada aplicación.

En el caso de la aplicación en climatización, Dolado en su tesis doctoral [Dolado 2011] realiza un análisis del precio máximo que debería tener el material para que la instalación descrita fuese competitiva comercialmente. Indica que el precio máximo que debería tener es de 5€/kg de material macroencapsulado. En el caso descrito el encapsulado es en aluminio. Tal y como se ha indicado en la tabla 2.19 al encapsular en aluminio el precio se multiplica aproximadamente por tres por lo que el precio máximo del PCM sería de 1,7€/kg. En el resto de aplicaciones no se dispone de precio de referencia por lo que el objetivo debería ser obtener precios lo más bajos posibles y en todo caso más bajos que los comerciales que se plantean actualmente para cada aplicación.

Algunos autores [Rathgeber 2015 a] indican que el peso del material de cambio de fase en el coste total del sistema de almacenamiento no es mayor del 5% y que el coste del sistema sea aceptable o no, depende de otros factores además del coste del material [Rathgeber 2015b]. Esta tesis se centra en los costes del material, dejando fuera del alcance otros factores.

Tal y como ya se ha indicado, los materiales puros tienen un mayor coste que las mezclas. En la tabla 2.20 se detallan los trabajos recopilados sobre el uso de ácidos grasos como materiales de cambio de fase. Por lo que, tras demostrarse la adecuación de los ácidos grasos y sus derivados como materiales de cambio de fase, algunos autores han estudiado los aceites naturales ya que son mezclas de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos. En las Universidades de Cukurova y de Nigde en Turquía trabajan con aceites naturales para almacenamiento térmico de energía. Se utiliza aceite de coco para elaborar microcápsulas [Ozonur 2006 y Konuklu 2014] en lugar de usar ácidos grasos como el ácido caprílico para el mismo fin de preparar microcápsulas [Konuklu 2014].

Referencia	Materiales	Características	Aplicaciones
Dimaano 2002	Ácidos grasos y alcano: mezcla de ácido cáprico y laurico (65%-35%) con pentadecano	La mezcla seleccionada 90%ácidos grasos y 10% pentano $h_{cf}= 142\text{J/g}$ $T_{cf}= 13,3^{\circ}\text{C}$	Refrigeración industrial
Zalba 2003 Rozanna 2005	Ácidos grasos (caprilico, mirístico, palmítico, esteárico, laurico, cáprico, mezclas (C-L/Pentano, C-L 65/35 y 45/35 y M-Cl 34/66) y esteres de ácidos grasos (propilpalmitato, isopropil palmitato, isopropil estearato, butilestearato, dimetil sabacato, vinil estearato y Me-12 hidroxiestearato	T_{cf} : entre 10°C y 70°C h_{cf} : entre 95 J/g y 204 J/g	En función de la temperatura de cambio de fase: aplicaciones de climatización, refrigeración de motores, protección de equipos electrónicos, transporte de alimentos calientes, etc.
Sari 2006 a	Ácidos grasos: mezclas eutécticas de Laurico-Mirístico, Láurico-palmítico y Mirístico-Esteárico	T_{cf} :entre 35°C y 45°C h_{cf} =entre 166 J/g y 180J/g ; Resistentes a más de 1400 ciclos	Almacenamiento pasivo de energía solar
Sari 2003 a	Ácidos grasos: mirístico, palmítico, esteárico y láurico.	T_{cf} :entre 43°C y 61°C h_{cf} =entre 164 J/g y 210 J/g ; Buena estabilidad hasta un número medio de ciclos (410). Tras 910 ciclos h_{cf} de palmítico y el mirístico disminuye un 17% la del esteárico y láurico disminuye más del 30% T_{cf} disminuye menos del 10% tras 910 ciclos en todos los casos.	Aplicaciones solares
Suppes 2003	Esteres de ácidos grasos metil estearato (MES), metil palmitato (MEP), metil oleato (MEO), etil estearato (EES) y etil palmitato (EEP)	T_{cf} : entre -36°C y 38°C aunque la mayoría están entre 20°C y 30°C . h_{cf} entre 93J/g de la mezcla y 221J/g aunque la mayoría de los casos $h_{cf} > 170\text{J/g}$	Sector de la climatización
Sari 2011	Esteres de ácidos grasos (estereato y palmitato) con un azúcar (galactol): galactol hexapalmito (GHP) y galactol hexa estearato (GHS) También los compuestos puros (galactol y ácidos esteárico y palmítico)	Esteres: T_{cf} : entre $31,78^{\circ}\text{C}$ y $47,79^{\circ}\text{C}$ h_{cf} : entre $201,66\text{J/g}$ y $251,05\text{J/g}$ GHP estable tras 1000 ciclos (2°C en T_m y $0,7\%$ en h_{cf}) en GHS no hay diferencia en T_{cf} (2°C) pero en h_{cf} se encuentra una diferencia del 18% tras 1000 ciclos Galactol $T_{cf}=187^{\circ}\text{C}$ $h_{cf}=401,76\text{J/g}$ subenfriamiento 72°C desaparece al formar los esteres. Esteres más estables tras 300 ciclos, pierden 90% de masa frente al 99% de pérdida de masa de los compuestos puros.	Almacenamiento en aplicaciones solares Control de temperatura interior en edificios Tejidos inteligentes

Referencia	Materiales	Características	Aplicaciones
Sari 2009 b	Esteres de ácidos grasos: esteres de ácido esteárico con distintos alcoholes (n-butílico, isopropílico y glicerol).	T_{cf} : entre 23 y 63°C h_{cf} : entre 121 y 149 J/g Estables tras 1000 Acido esteárico: T_{cf} =68,9°C y h_{cf} =252J/g pero se mejora el olor y se disminuye la capacidad de corrosión lo que mejora su aplicabilidad.	
Feldman 1995	Esteres de ácidos grasos acido esteárico y palmítico con alcoholes metílico, butílico y propílico.	h_{cf} :entre 140J/g y 200J/g T_{cf} :entre 20°C y 38°C.Como era de esperar, los derivados de ácido de mayor pureza muestran menor ventana térmica (en torno a 1°C) mientras que los derivados de acido de menor pureza muestran una ventana térmica de hasta 5°C.	No cita aplicaciones

Tabla 2.20: Trabajos encontrados en la bibliografía sobre ácidos grasos y derivados de ácidos grasos como materiales de cambio de fase

Como puede verse, los ácidos grasos presentan una entalpia de cambio de fase entre 150J/g y 200J/g Las temperaturas de cambio de fase dependen de la cadena del ácido graso (longitud y número de insaturaciones) pero están entre 10°C y 70°C. El uso de derivados como los esteres de ácidos grasos se justifica porque en algunos casos sirve para modificar las propiedades del ácido graso de partida. En otros casos, para eliminar el subenfriamiento de la sustancia con la que hace reaccionar el ácido graso como en el caso del galactol [Sari 2011] o incluso para eliminar alguna característica que pueda dificultar su aplicabilidad como el mal olor del ácido esteárico [Sari 2009b]. Como es de esperar, si se parte de ácidos grasos de mayor pureza, los esteres resultantes presentan menor ventana térmica [Feldman 1995].

El uso de materiales residuales o subproductos de proceso es otra alternativa para disminuir el precio de los materiales para almacenamiento térmico de energía. Py y cols en su trabajo presentado en Effstock en el año 2009 [Py 2009] describen la preparación de un material cerámico elaborado a partir de asbestos (amianto). Este trabajo es muy interesante no sólo por la consecución de un material de bajo coste sino también porque se da uso a la gran cantidad de material peligroso que contiene amianto y que debe depositarse en vertedero (controlado o de seguridad en función de si está fragmentado o no) al final de su vida útil [RD108/91]. Se trata de un material para almacenar energía en sensible. Otro subproducto que podría ser utilizado para almacenamiento de energía en sensible es el presentado por Gil et cols. en Eurotherm en Mayo de 2014 [Gil 2014]. En este trabajo se muestra la caracterización de un subproducto de la industria del acero, escoria de acero, para poder ser utilizado en plantas termosolares de concentración. Los autores determinan la conductividad térmica del material desde temperatura ambiente hasta 1000°C y se realiza un modelo de transferencia de calor de una unidad cilíndrica basada en termoclina con dos tamaños de partícula. Se concluye que el material es adecuado para almacenamiento térmico para centrales termosolares de concentración.

La idea de utilizar subproductos o residuos como materiales de cambio de fase aparece en el trabajo de Pérez y cols en 2010 [Pérez 2010]. Se trata de una mezcla de ácidos grasos de bajo punto de fusión que se eliminan por winterización (enfriamiento que provoca la solidificación de los componentes de menor punto de fusión para eliminarlos por filtración) de un aceite de cacahuete que va a ser usado para la obtención de biodiesel.

En la Universidad de Antiofagasta en Chile, están identificando y caracterizando distintos materiales de bajo coste y residuos o subproductos de la industria minera que puedan ser utilizados para almacenamiento térmico de energía. En concreto en el congreso de Eurotherm en Lleida, Gutierrez y cols [Gutiérrez 2014] presentaron un trabajo sobre el uso de bischofita como material de cambio de fase. Este material tiene un alto contenido en $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ por lo que se comparan las propiedades termofísicas de la sal pura y del mineral. El objetivo del trabajo es rebajar la temperatura de cambio de fase del material por adición de LiCl, NaCl y KCl para utilizarla en almacenamiento térmico de agua caliente sanitaria por energía solar. En el trabajo se muestran las propiedades del mineral y de la sal pura antes de añadir los aditivos. Se muestran medidas realizadas en distintos periodos: previas al trabajo presentado y nuevos resultados. En el caso de la entalpía de cambio de fase se muestra un valor de 5% o 15% menor en la muestra del mineral en función de si tomamos los valores previos o los realizados en el trabajo. Aunque como no se describe la forma de realizar estas medidas estas discrepancias podrían ser debidas al método. En el caso de temperatura de cambio de fase en ambos trabajos se muestra un valor del 14% menor en el mineral que en el material puro.

Otra familia de materiales a considerar son los polímeros. En la tabla 2.21 se muestran ejemplos de polímeros usados como PCM encontrados en la bibliografía.

Polímero	T_m (°C)	h_{cf} (J/g)	Referencia
HDPE	100-150	200	Zalba 2003
HDPE	130	211-233	Hailot 2011
Poliglicol E600	17-25	127-146	Cabeza 2011
Poliglicol E6000	66	190	Cabeza 2011
Polietilenglicol 3400	56,6-51,8 (dependiendo del nº de ciclos)	174,1-156,4 (dependiendo del nº de ciclos)	Meng 2008
Polietilenglicol 6000	59.8 calentamiento 36.2 enfriamiento	221,31 calentamiento 155,5 enfriamiento	Sari 2012 a
Polietilenglicol (varios tamaños)	Entre 4-8 (PEG400) y 63-65 (PEG 10000)	Entre 150 y 250 (dependiendo del tamaño)	Günther 2011
Polietilenglicol (varios tamaños)	Entre 58°C y 63°C	Entre 90 y 475 (dependiendo del tamaño, de la velocidad de calentamiento en la medida y de la velocidad del enfriamiento)	Craig 1991

Tabla 2.21: Polímeros usados como PCM encontrados en la bibliografía

Es de esperar que los materiales cuyo tamaño molecular está seleccionado, como es el caso de los polietilenglicoles, tengan un comportamiento más similar a una sustancia pura con un intervalo de cambio de fase más estrecho que en el caso del resto de polímeros. En los polímeros de uso más habitual se tiene una mezcla de moléculas de distinto tamaño por lo que es de esperar que la ventana térmica sea mayor. En ambos casos será necesario encontrar una aplicación para la que la ventana térmica sea de utilidad.

Una familia de materiales que también debe ser tenida en cuenta son los polialcoholes. En la tabla 2.22 se detallan algunos polialcoholes encontrados en la bibliografía, su temperatura de cambio de fase, su entalpía de cambio de fase y su coste.

Material	T _{cf} (°C)	h _{cf} (J/g)	Coste (€/kg)
D- Manitol	166-177 [Solé 2014]	290-308 [Solé 2014]	6,7-7,5 [Kenisarin 2007]
Galactitol	187-188,5 [Solé 2014]	330-358 [Solé 2014]	-
Mio- inositol	224-227 [Solé 2014]	260-266 [Solé 2014]	-
Xilitol	93-95 [Kenisarin 2007, Diarce 2015]	263-240 [Kenisarin 2007, Diarce 2015]	6,7-8,3 [Kenisarin 2007]
D-Sorbitol	93,2-97,7 [Kenisarin 2007, Diarce 2015]	153-185 [Kenisarin 2007, Diarce 2015]	0,8 [Kenisarin 2007]
Eritritol	118-120 [Kenisarin 2007, Diarce 2015]	333-340 [Kenisarin 2007, Diarce 2015]	3,7 [Kenisarin 2007]

Tabla 2.22: Ejemplos de polialcoholes encontrados en la bibliografía

Como puede verse, presentan una elevada entalpía de cambio de fase, excepto en el caso del sorbitol, superior a 200J/g y en algunos casos superior a 300J/g. Además tienen precios razonables, menor de 10€/kg y en algún caso menor de 1€/kg. Además son susceptibles de seleccionar las propiedades (temperatura y entalpía de cambio de fase) utilizando mezclas y eutécticos. Sin embargo, también se describe que pueden presentar problemas. En el caso del eritritol se observa un elevado subenfriamiento, entre 60°C y 100°C [Kenisarin 2007] que puede dificultar la búsqueda de aplicaciones. En el trabajo de Solé, se han realizado ensayos en DSC de D-manitol, mio-inositol y galactitol tras 50 ciclos. En el caso del galactitol se aprecian problemas en la cristalización ya que no se detectan picos en el DSC aunque no se detalla si se han realizado pruebas fuera del equipo para comprobar si es por el material o por el pequeño tamaño de muestra del DSC. En el D- manitol se ha podido observar fusión y cristalización en el DSC y su estabilidad térmica no es adecuada ya que su entalpía de cambio de fase tras 50 ciclos es la mitad de la observada sin ciclar y su temperatura de cambio de fase cambia de 114°C antes de ciclar a 63°C tras los 50 ciclos. El mioinositol presenta mejor estabilidad en los calentamientos puesto que tras 50 ciclos la entalpía de cambio de fase ha disminuido un 10% y la temperatura de cambio de fase un 1%. Sin embargo se observa un comportamiento muy desigual en los distintos enfriamientos a pesar de estar realizados en las mismas condiciones.

La falta de estudios sobre el comportamiento de estos materiales y su potencial en el uso como material de cambio de fase hace que sea necesario un estudio más profundo de estos materiales. Para esto se ha llevado a cabo un proyecto europeo, Samssa [www.samssa.eu] en el que tras tres años de trabajo se ha comprobado que los mayores problemas de estos materiales son la estabilidad térmica y la dificultad en la cristalización. Entre otros objetivos conseguidos, se ha comprobado que la falta de estabilidad térmica viene determinada por la oxidación. En el caso de la cristalización se ha avanzado en el conocimiento de del proceso de cristalización, tanto de la nucleación como del crecimiento del cristal llegando a desarrollar un método de cristalización basado en la introducción de burbujas de gas en el polialcohol fundido.

2.4.- Conclusiones

A continuación se resumen las conclusiones extraídas de la revisión de bibliografía sobre determinación de propiedades.

2.4.1 Curva entalpía - temperatura

Tras la revisión de las distintas técnicas descritas, en la tabla 2.23 se muestran las conclusiones extraídas. Se detallan ventajas e inconvenientes de cada una de las técnicas descritas. Además, se califican distintos aspectos de cada una de ellas con el símbolo + cuando la técnica es ventajosa en ese aspecto y con el símbolo – cuando el aspecto es negativo en la técnica.

Método	Ventajas	Inconvenientes	Tamaño de muestra	Tiempo de ensayo	Precisión en la medida
DSC	Sencillo manejo Amplio rango de temperatura	Muestras pequeñas (~mg)	-	+	++
T-History	Muestras más grandes (~10g) Económico Medida de la temperatura del PCM	Rangos de temperatura amplios en desarrollo	++	++	+++
Calorimetría adiabática	Medidas muy precisas	Tiempos de ensayo muy largos Manejo complejo Precio elevado	+	-	+++
Otros	Económico	Poco desarrollados por ser de elaboración propia	+		++

Tabla 2.23: Comparación de los métodos para obtener h(T)

De los métodos encontrados en la bibliografía para determinar curvas entalpía-temperatura el que mayores ventajas presenta es el T-History. Sobre todo debido a que al ser muestras más grandes permite evitar los problemas presentes en el DSC como que la muestra no sea representativa o presente problemas de cristalización. Además, en el T-History la medida de la temperatura del material también es más adecuada. Aunque el T-History de momento tiene un rango de temperatura de aplicación más pequeño que en el caso del DSC y según qué materiales no podrán ser ensayados.

La calorimetría adiabática es un método muy preciso pero sus largos tiempos de ensayo y su precio elevado hace que sea menos accesible.

Por lo tanto, se concluye que para el caso de la determinación de la curva entalpía-temperatura, los métodos más recomendables son DSC y T-History. Aunque en ambos casos se debe trabajar para establecer procedimientos de medida.

2.4.2 Capacidad calorífica específica

En el caso de la capacidad calorífica específica el método más contrastado y con el que menores errores se obtiene es la medida con DSC usando zafiro como material de capacidad calorífica específica conocida. Los otros métodos encontrados (T-History y LFA) muestran mayor incertidumbre en la medida. Mientras con DSC la incertidumbre teórica se estima en 2-3% [Rudtsch 2002], en el caso de LFA la incertidumbre está en torno 8% y en el T-History se ha encontrado una incertidumbre ente 3-9% [Chiu 2012].

2.4.3 Densidad

En el caso de la densidad tras revisar las técnicas disponibles se seleccionaron las técnicas de dilatometría tipo pistón, TMA y densímetro vibracional. En la tabla 2.24 se muestra la comparación entre ellas.

Metodología	Ventajas	Inconvenientes
Densímetro vibracional	Fácil manejo Permite obtener densidad directamente	Rango de temperatura limitado (entre T_{amb} y $90^{\circ}C$) Sólo para muestras líquidas
TMA	Rango de temperatura muy amplio (entre $-150^{\circ}C$ y $1000^{\circ}C$)	Se obtiene variación de longitud Se necesita portamuestras para muestras líquidas No válido para muestras poco viscosas ($<1mP \cdot s$) por posible salida del portamuestras.
Dilatómetro tipo pistón	Rango de temperatura muy amplio (entre $-150^{\circ}C$ y $2000^{\circ}C$)	Se obtiene variación de longitud Se necesita portamuestras para muestras líquidas No válido para muestras poco viscosas ($<1mP \cdot s$) por posible salida del portamuestras. Precio elevado

Tabla 2.24: Comparación de los métodos seleccionados para la determinación de densidad

La opción seleccionada fue el TMA 841 de Mettler Toledo, con un portamuestras específico de borosilicato que permite detectar la presencia de burbujas en la muestra. Además esta opción incluye el densímetro DM40 que aunque por sí solo no cubre todos los requisitos, permite completar el equipamiento.

Por lo tanto, es necesario realizar la puesta en marcha del equipamiento seleccionado.

2.4.4 Conductividad térmica/ Difusividad térmica

Tal y como se ha indicado, tras la revisión de las distintas técnicas encontradas en la bibliografía la mejor técnica para poder medir en sólido y en líquido en un mismo ensayo es la obtención de difusividad térmica con LFA. Además es la técnica que permite medir en un mayor rango de conductividad térmica y asociar la medida de conductividad térmica con la temperatura del material. Por lo tanto la determinación de conductividad térmica se realiza por medida de difusividad térmica, capacidad calorífica y densidad.

2.4.5 Comportamiento reológico: Viscosidad

Como en el caso de la densidad, en el ámbito de la presente tesis se ha llevado a cabo la selección de un equipo para determinar viscosidad en función de la temperatura.

Tras revisar los equipos comerciales disponibles en el mercado y en la bibliografía, los equipos que a priori parecen más adecuados son el reómetro y el viscosímetro rotacional. Tras comparar ambos equipos más en detalle se decidió optar por un reómetro por las siguientes razones:

- Mayor rango de temperatura que permite medir mayor variedad de muestras.
- El tipo de cojinete magnético permite medir con menor fricción. Esto le permite disponer de mayor rango de velocidad de cizalla y por tanto medir muestras de bajas viscosidades.
- Permite medir materiales newtonianos y no newtonianos.
- Permite medir en oscilatorio y en flujo. En modo oscilatorio se pueden determinar las propiedades viscoelásticas de las muestras y medir casi en reposo.
- Permite medir el límite elástico que es la fuerza necesaria para que una muestra comience a fluir. Esta medida es muy útil para muestras que van a ser bombeadas ya que es la fuerza que hay que vencer cuando una bomba se pone en marcha.

Tras evaluar las distintas opciones comerciales de reómetros se ha seleccionado el ARG2 de TA instruments porque su rango de par de torsión es el mayor del mercado. Esto le permite el equipo que puede determinar viscosidades más bajas.

2.4.6 Búsqueda de materiales de bajo coste

Respecto a los materiales de bajo coste, se concluye que las familias prioritarias en la búsqueda de materiales de cambio de fase de bajo coste serán las que aparecen en la tabla 2.25.

Familia de sustancias	Rango de T ^a de cambio de fase	Entalpía de cambio de fase	Referencias
Ácidos grasos y mezclas de ácidos grasos	Según longitud de cadena e insaturaciones: Entre 15°C y 70°C	Según longitud de cadena e insaturaciones: Entre 150 J/g y 200 J/g	Zalba 2003, Suppes 2003, Dimaano 2002, Sari 2003, Rozanna 2005, Sari 2006, Ozonur 2006.
Esteres de ácidos grasos	Según longitud de cadena, insaturaciones y cadena del ester: Entre 20°C y 40°C	Según longitud de cadena, insaturaciones y cadena del ester: Entre 180°C/g y 200 J/g	Feldman 1995, Sari 2009, Sari 2011
Polímeros	PEG,s: depende del peso molecular: entre 4°C y 65°C HDPE: Entre 100°C y 150 °C	PEG,s: depende del peso molecular: entre 120 J/g y 200 J/g HDPE: En torno a 200 J/g	Craig 1991, Zalba 2003, Meng 2008, Hailot 2011, Günther 2011
Residuos y subproductos de procesos	-	-	Py 2009, Pérez 2010, Gutiérrez 2014
Polialcoholes	90°C-220°C	Entre 150J/ y 340J/g	Kenisarin 2007, Diarce 2015, Solé 2014

Tabla 2.25: Posibles candidatos de materiales de cambio de fase de bajo coste.

En la figura 2.20 se resumen las conclusiones extraídas del estado del arte. Se desglosan en dos partes: determinación de propiedades y búsqueda de materiales de bajo coste.

Conclusiones estado del arte

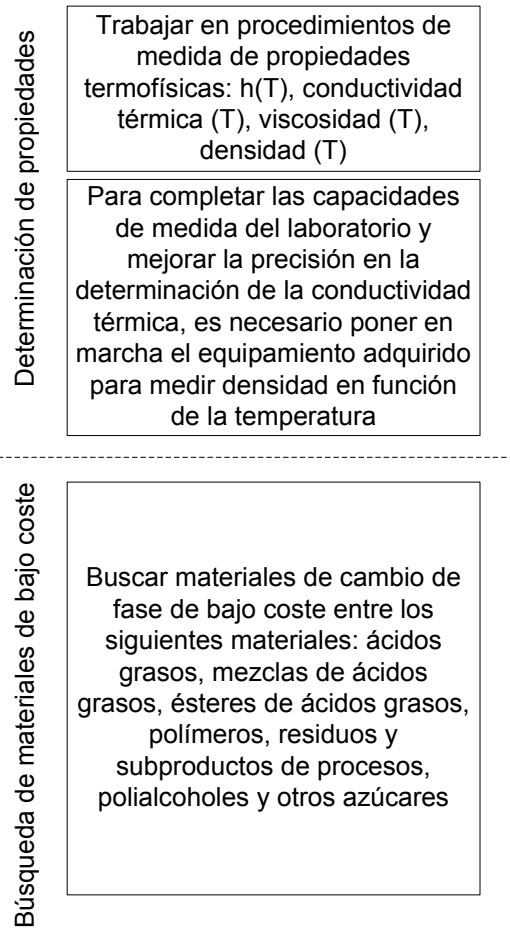


Figura 2.20: Conclusiones del estado del arte

Estas conclusiones son el punto de partida para elaborar los objetivos de la tesis que se muestran en el capítulo 3.

Capítulo 3: Objetivos

En el presente capítulo se establecen los objetivos marcados en la tesis a la vista de lo analizado en el capítulo 2 correspondiente al estado del arte. Al igual que en el caso del estado del arte, debido a que en la tesis se han establecido dos partes diferenciadas los objetivos tanto generales como específicos también se desglosan en dos partes.

Contenido del capítulo

- 3.1 Objetivos generales
- 3.2 Objetivos específicos
 - 3.2.1 Determinación de propiedades
 - 3.2.2 Búsqueda de materiales de bajo coste

Las dos partes en las que se divide la presente tesis son por un lado avanzar en determinación de propiedades termofísicas y por otro realizar una búsqueda y análisis de materiales de cambio de fase de bajo coste. Los avances en determinación de propiedades se aplicarán en la caracterización de los materiales de bajo coste encontrados.

3.1 Objetivos generales

En la primera parte, se pretende avanzar en la determinación de las propiedades termofísicas que se consideran imprescindibles para la correcta caracterización de las materiales de cambio de fase: curva $h(T)$, capacidad calorífica específica, densidad y viscosidad.

Además, se pretende encontrar y analizar materiales que puedan ser utilizados para el almacenamiento térmico de energía pero cuyo coste sea menor que el de los materiales de cambio de fase que se están utilizando.

3.2 Objetivos específicos

A partir de las conclusiones obtenidas en el estado del arte, se han establecido los objetivos específicos. En la figura 3.1 se muestran estas conclusiones obtenidas y se relacionan con los objetivos marcados para cada una de ellas.

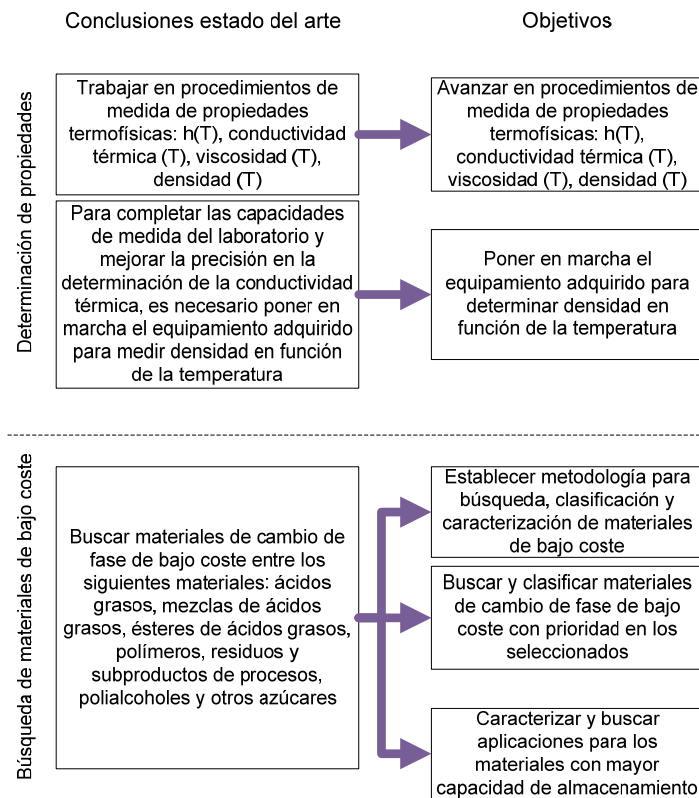


Figura 3.1: Objetivos obtenidos a partir de las conclusiones del estado del arte

A continuación se describen en detalle cada uno de los objetivos establecidos.

3.2.1 Determinación de propiedades

Se va a tratar de avanzar en la determinación de las propiedades citadas con el fin de obtener procedimientos lo más estandarizados posible. Para ello se participa en distintos test interlaboratorio dentro del grupo de trabajo incluido en la Task 42-24 y su extensión Task 42-29 dependiente de la Agencia Internacional de la Energía.

Fruto de la experiencia que se adquiera en el manejo de los distintos equipos se tratará de elaborar recomendaciones prácticas de preparación de muestra y de medida como parte de los procedimientos que se establezcan.

Además se debe poner en marcha el equipamiento adquirido que permite determinar densidad en función de la temperatura.

3.2.2 Búsqueda de materiales de bajo coste

Se tratará de establecer una metodología para la búsqueda y análisis de materiales de bajo coste para almacenamiento térmico de energía. Esta metodología debe permitir determinar si una sustancia puede ser utilizada o no como materiales de cambio de fase para almacenamiento térmico de energía.

La búsqueda se realizará en los materiales que se han citado en el estado del arte como posibles candidatos. Es decir, se buscará principalmente en productos naturales, subproductos, residuos, polímeros, polialcoholes y otros azúcares. Aunque si se detectan otros materiales de bajo coste que pudieran ser de utilidad se ensayan también.

Los materiales seleccionados serán caracterizados y se buscarán posibles aplicaciones. La caracterización de estos materiales se realizará aplicando los avances que se describen en la parte de determinación de propiedades.

Capítulo 4: Determinación de propiedades

En el presente capítulo se describe de forma detallada la metodología de medida de cada una de las propiedades termofísicas a determinar en los materiales de cambio de fase. La metodología para la caracterización se aplica a los materiales seleccionados en el capítulo 5.

Las magnitudes de las que se detallan los procedimientos de medida son las siguientes: curva entalpía-temperatura, capacidad calorífica específica en sólido y en líquido, densidad, viscosidad y conductividad térmica a partir de densidad, capacidad calorífica específica y difusividad térmica. Todas ellas en función de la temperatura.

En todos los casos, se describe la metodología en forma de procedimiento incluyendo recomendaciones extraídas de la experiencia adquirida. En el caso de la viscosidad la descripción no es tan detallada porque el trabajo no forma parte de las aportaciones de la presente tesis. Forma parte de la aportación de la Dra. Delgado en su tesis doctoral [Delgado 2013] y del trabajo realizado en la presente tesis en colaboración con la Dra. Delgado y publicado en 2012 [Delgado 2012]. En el caso de la densidad, se incluye además la puesta en marcha del equipamiento adquirido.

Contenido del capítulo:

- 4.1 Introducción
- 4.2 Determinación de curva entalpía-temperatura y capacidad calorífica específica en sólido y en líquido
 - 4.2.1 Preparación de la muestra
 - 4.2.2 Determinación de curva entalpía-temperatura
 - 4.2.3 Determinación de capacidad calorífica
- 4.3 Determinación de densidad
 - 4.3.1 Puesta en marcha
 - 4.3.1.1. Densímetro
 - Ajustes
 - Medidas con sustancias patrón
 - 4.3.1.2 Analizador termomecánico (TMA)
 - Ajustes
 - Medidas con sustancias patrón
 - Medidas en sólido
 - Medidas en líquido
 - 4.3.2 Comparación entre densímetro y TMA
- 4.4. Determinación de difusividad térmica
 - 4.4.1 Preparación de la muestra
 - 4.4.2 Preparación del equipo
- 4.5 Determinación de conductividad térmica
- 4.6 Determinación de viscosidad
 - 4.6.1 Descripción del equipo
 - 4.6.2 Tipos de medidas
- 4.7 Conclusiones: Procedimientos de medida
 - 4.7.1 Curva entalpía-temperatura en DSC
 - 4.7.2 Capacidad calorífica específica
 - 4.7.3 Densidad
 - 4.7.3 Difusividad térmica
 - 4.7.4 Viscosidad

4.1 Introducción

Como ya se ha indicado en el capítulo 2, la necesidad de la correcta caracterización de los materiales de cambio de fase para su selección y el diseño de las instalaciones en las que van a ser incluidos implica la determinación de las siguientes propiedades:

- Curva entalpía – temperatura, capacidad calorífica específica en sólido y en líquido
- Densidad
- Viscosidad
- Conductividad térmica

Como ya se ha indicado, lo importante es disponer de estas propiedades en función de la temperatura.

En la siguiente tabla se muestran las capacidades de medida del laboratorio de determinación de propiedades en el que se ha llevado a cabo este trabajo.

Los equipos que se muestran sombreados son los que no estaban en el laboratorio al comienzo de la presente tesis. La selección de ambos equipamientos forma parte del trabajo presentado.

Determinación de propiedades

Propiedad	Metodología	Precisión	Tamaño de muestra	Rango de Temperatura	Orgánicos e inorgánicos	Estado (sólido y/o líquido)	¿Materiales compuestos? SI/NO
Entalpía	T-History	<10%	~10g	-10°C a 300°C*	Ambos	Ambos, en solidificación y en fusión	Sí
Intervalo de T_{cf} y determinación de existencia de subenfriamiento e histéresis	T-History	0.2 K	~10 g.	-10°C-300°C-	Ambos		Sí
Difusividad Térmica	Balances de energía	<10%	15 cm x 12 cm	10°C-40°C	Ambos	Ambos, en microencapsulado	Sí
Potencia térmica intercambiada con el aire	Balances de energía	5%	~1 kg, 38cm x 14 cm	10°C-40°C	Ambos	Ambos, Macroencapsulado	Sí
Capacidad Calorífica	DSC	0.1K / <1%	~20mg.	-100°C-600°C	Ambos	Ambos	Sí, siempre que se ajuste al tamaño de muestra
Difusividad Térmica	LFA	Sol. <0,37%, Líq. 1,6%	12.7 mm diámetro, 2mm de espesor	Ambiente-1100°C (Rango de difusividades: 0.01-1000 mm ² /s)	Ambos	Ambos	Sí, siempre que se ajuste al tamaño de muestra
Conductividad Térmica	LFA-DSC	Sól. <1%/ Líq <1%		Ambiente-600°C	Ambos	Ambos	Sí, siempre que se ajuste al tamaño de muestra
Viscosidad	Reómetro	Resolución par torsión 0.1 nN·m; Resolución posición angular $2.5 \cdot 10^{-8}$ rad	entre 0.5 mL y 30 mL	-150-600°C	Ambos	Líquido	Sí
Densidad/Expansión volumétrica	Densímetro/TMA	Densímetro <1% TMA < 1 nm en desplazamiento	Densímetro:>1ml TMA:20mm	-150°C-600°C	Ambos	Densímetro:Líquido TMA: Ambos	Sí

* Temperatura máxima pendiente de completar la puesta en marcha. Tabla 4.1: Tabla de capacidades de laboratorio de determinación de propiedades de GITSE

4.2 Determinación de curva entalpía-temperatura y capacidad calorífica específica en sólido y en líquido.

En el laboratorio del grupo de ingeniería térmica y sistemas energéticos (GITSE) en el que se ha realizado la presente tesis, la curva de entalpía frente a la temperatura se puede determinar con el método T-History o con DSC. Los criterios para poder utilizar uno u otro son los siguientes:

- Temperatura de cambio de fase del material: debe ser posible medir el cambio de fase completo. En el caso de la instalación de T-history disponible en el laboratorio el rango de temperatura de trabajo es más limitado, entre -10°C y 50°C por el momento, por lo que el DSC en este aspecto es más versátil. Se está poniendo en marcha la ampliación del rango de temperatura del T-History hasta 300°C
- Tamaño de muestra: como ya se ha descrito, está relacionado con problemas de representatividad en muestras poco homogéneas y de dificultad en la cristalización en muestras con subenfriamiento. Cuando el tamaño de muestra sea un problema por la presencia de subenfriamiento o muestra poco homogénea, es más recomendable el uso del T-History. La cristalización es más difícil en el DSC debido al pequeño tamaño de la muestra y por tanto la formación de núcleos de cristalización es menos probable. Además será más complicado obtener una muestra representativa para el DSC en materiales poco homogéneos.
- Presencia de subenfriamiento y cristalización: Si la muestra presenta subenfriamiento en el caso del DSC debido al método de medida no es posible tener una medida representativa en la curva de entalpía-temperatura.

La presente tesis incluye avances en la medida de curva entalpía frente a la temperatura en DSC ya que el trabajo se enmarca dentro del test interlaboratorio realizado en el grupo de materiales de la Task 42/Annex 24 dependiente de la Agencia Internacional de la Energía. Se comenzó por realizar las medidas con DSC por tratarse del equipo más usado entre en los grupos participantes y en la bibliografía.

En el capítulo 2 se explicó la obtención de termogramas mediante DSC a velocidad constante. Dicho termograma consiste en la evolución del flujo de calor con el tiempo. Para poder evaluar tanto la capacidad calorífica específica como la entalpía es necesario contar con dos calibraciones: una de sensibilidad y otra de temperatura. En el caso de la calibración de sensibilidad, el equipo da la señal en potencia eléctrica en voltios y ésta debe transformarse en valores de energía en julios. Para grandes señales como la entalpía de cambio de fase se determina utilizando un archivo de calibración de sensibilidad. En la figura 4.1 se muestra gráficamente la realización de esta transformación.

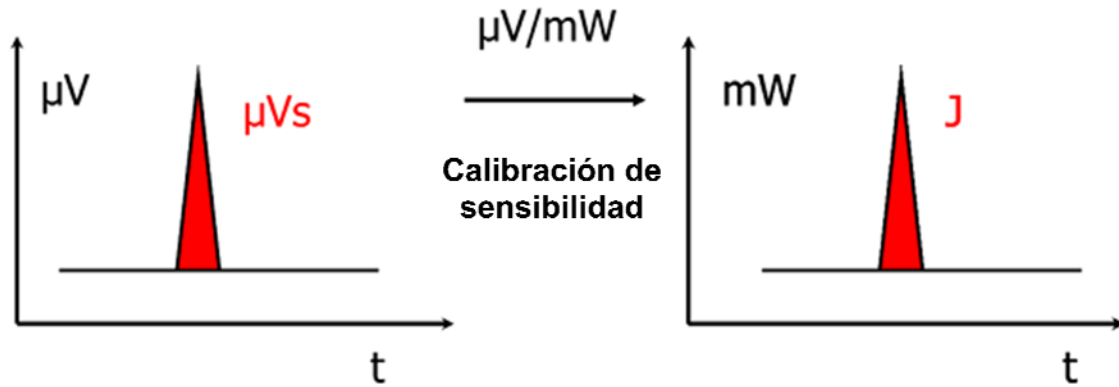


Figura 4.1: Uso de la calibración de sensibilidad [www.netzsch-thermal-analysis.com]

El archivo de calibración se realiza midiendo distintas sustancias de referencia con entalpía de cambio de fase conocida. Tras analizar los picos de cambio de fase de las distintas sustancias, se asocia el voltaje de cada uno de los picos con la entalpía de cambio de fase conocida. De esta forma cuando se mide la entalpía en una muestra se utiliza esta calibración para hacer la correlación entre voltaje y entalpía.

Para señales pequeñas como el caso de la capacidad calorífica específica la calibración de sensibilidad se realiza con la medida de una sustancia de capacidad calorífica específica conocida, normalmente el zafiro. El cálculo de capacidad calorífica específica a una determinada temperatura T se realiza a partir de la ecuación 4.1.

$$c_p = \frac{m_{st}}{m_m} \cdot \frac{DSC_m - DSC_{LB}}{DSC_{st} - DSC_{LB}} \cdot c_{p,st}$$

Ecuación 4.1

Donde:

c_p es la capacidad calorífica específica de la muestra a la temperatura T (en J/g·K)

$c_{p,st}$ es la capacidad calorífica específica del material estándar a la temperatura T (en J/g·K)

m_{st} es la masa del material estándar (en mg), habitualmente zafiro

m_m es la masa de la muestra (en mg)

DSC_m es la señal de DSC para la muestra a la temperatura T (en μV)

DSC_{st} es la señal de DSC para el material estándar a la temperatura T (en μV)

DSC_{LB} es la señal de DSC para la línea base a la temperatura T (μV)

Por otro lado, como ya se ha indicado, el equipo basa su resultado en la medida de temperatura por lo que la calibración de este parámetro es de gran importancia. Para la calibración de la temperatura se utilizan sustancias de referencia de temperatura de cambio de fase conocida. Se miden dichas sustancias, a la vez que para la calibración de sensibilidad y se determina la temperatura de cambio de fase de cada una de ellas. El archivo de calibración de temperatura se genera teniendo en cuenta la desviación entre la temperatura de cambio de fase teórica y la medida.

La atmósfera utilizada es nitrógeno gas para garantizar que la muestra solo se ve afectada por cambios de temperatura. El sistema de refrigeración utilizado puede ser baño termostático o nitrógeno líquido.

4.2.1 Preparación de la muestra

La preparación de la muestra en DSC se realiza de la misma forma tanto para obtener la curva entalpía-temperatura como para obtener la capacidad calorífica específica.

Los aspectos que deben tenerse en cuenta en la preparación de la muestra son los siguientes:

- **Compatibilidad:** El material del que esté fabricado el crisol debe ser compatible con la muestra para evitar reacciones que interfieran en la medida y que además puedan dañar el equipo. En la tabla 4.2 se ha recopilado información de los crisoles más habituales, ventajas, desventajas, materiales recomendados y los que no se recomiendan para cada uno de ellos.

Material	Ventajas	Desventajas	Materiales recomendados	Materiales no recomendados
Alúmina	Válida hasta altas temperaturas (2000°C)	Baja conductividad térmica Tapa flotante*	Polímeros, metales, cerámicas	Algunas sales pueden reaccionar y algunos metales pueden reaccionar a altas temperaturas
Sílice fundida	Válida hasta altas temperaturas (2000°C)	Tapa flotante*	Sales	ND**
Grafito	Válida hasta altas temperaturas (1600°C)	Tapa flotante*	Algunos metales	Algunas sales pueden reaccionar
Oro	Muy estable a la corrosión	Precio muy alto Tapa flotante*	Cualquier material	-
Aluminio	Precio bajo Posibilidad de sellado Posibilidad de medir sin orificio	No válido por encima de 600°C	Cualquier material excepto metales	Metales

* Mayor riesgo de salida de muestra ** Sin información

Tabla 4.2: Materiales de portamuestras más habituales disponibles para DSC

- Debe asegurarse un buen contacto térmico entre el portamuestras y la muestra. Esto supone que se debe evitar la presencia de burbujas de aire entre la muestra y el crisol así como que la muestra ascienda tanto por las paredes del portamuestras que no quede muestra en el centro del crisol. En muestras sólidas lo más recomendable es que la muestra disponga de una cara plana que pueda colocarse en contacto con el fondo del crisol.
- Debe asegurarse un buen contacto térmico entre el crisol y el horno ya que los sensores de temperatura están situados en la base donde reposan los crisoles. Para ello los crisoles debe ser lo más planos posible y evitar deformaciones.
- Dentro del crisol deben poder producirse cambios de volumen por lo que no se debe llenar demasiado. Además, se deben evitar sobrepresiones que pudieran producir la explosión de la celda y causar daños. Para evitar sobrepresiones los crisoles pueden tener tapa flotante y/o un orificio en la tapa que facilite la salida de posibles gases que se generen en el ensayo.

En el caso de los materiales de cambio de fase se han utilizado portamuestras o crisoles de aluminio. En este caso el aluminio es el material más adecuado tanto desde el punto de vista de la versatilidad como por el precio. Además este es el único que no tiene el orificio de fábrica y puede sellarse o usarse con tapa flotante. Estas dos características lo hacen más versátil para los distintos ensayos a realizar. En el caso de muestras acuosas es necesario que la celda sea lo más estanca posible para evitar la evaporación durante el ensayo por lo que lo más adecuado es usarlas selladas y sin orificio en la tapa. Para muestras en forma de polvo, con cambios de fase reversibles y congruentes, la medida se realiza tras un calentamiento previo hasta una temperatura superior a la de fusión de la muestra de forma que se elimine el aire contenido en la muestra al solidificar. Para muestras tipo parafina la muestra se prepara depositando gotas de la parafina fundida sobre una superficie plana. Cuando la parafina solidifica, se coloca en la celda con ayuda de unas pinzas. En el caso de muestras líquidas a temperatura ambiente éstas se depositan en el crisol con ayuda de microjeringa. Cuando la temperatura de medida se acerca a los 600°C las medidas es mejor realizarlas con la celda sin sellar, es decir con la tapa flotante para evitar la deformación del crisol. Esta deformación produce por un lado el empeoramiento del contacto térmico en entre el crisol y el horno y por otro la pérdida de semejanza con respecto al crisol de referencia porque es posible que no se deformen de la misma forma. El método se basa en la suposición de misma superficie de contacto y por tanto mismo coeficiente de transferencia de calor. En la figura 4.2 se muestra la diferencia entre un crisol sellado que ha sido calentado hasta 570°C produciendo una deformación y un crisol sin deformar.



Figura 4.2: Celdas de aluminio. Sin deformar (izda.) y deformada tras calentamiento a 570°C por estar sellada (dcha).

Como se puede observar, la celda de la izquierda que no está deformada conserva plana la parte inferior y por tanto el contacto térmico con el horno será adecuado. Esto no ocurre en el crisol de la derecha porque al haber sido calentado hasta 570°C tras haber sido sellado, se ha deformado quedando la parte inferior curvada y por tanto empeorando el contacto térmico con el horno. Si el calentamiento se realiza con la tapa flotante, es decir sin sellar, la celda no se deforma.

4.2.2 Determinación de curva entalpía-temperatura

Tal y como se ha indicado, parte del trabajo realizado en la presente tesis se enmarca en las tareas propuestas en el grupo Test and Characterization dependiente de la Agencia Internacional de la Energía dentro del grupo de trabajo conjunto de los programas “Energy Conservation through Energy Storage” y “Solar Heating and Cooling”, Compact Thermal Energy Storage, Annex 24 Task 42 y su ampliación Annex 29 Task 42 [<http://task42.iea-shc.org>]. En este grupo de trabajo se están realizando distintos test interlaboratorio en distintas magnitudes. En este apartado se describen las medidas realizadas en torno a la estandarización de la determinación de la entalpía de cambio de fase.

En primer lugar se realizaron medidas con DSC y una sustancia pura, el n-octadecano al 97%, sin ninguna indicación sobre el procedimiento a seguir para la realización de los ensayos. Cada una de las 13 instituciones participantes en el test intercompartmentario realizó las medidas de la forma en que las realizaba habitualmente. En el caso de GITSE las medidas se realizaron a 1K/min con una muestra de 23 mg de masa y la calibración en temperatura y sensibilidad con indio, estaño, mercurio, cloruro de cesio y bismuto.

Los valores teóricos del n-octadecano puro se muestran en la tabla 4.3 [Domalski 1996, NIST]

Propiedad	Valor
h_{cf}	241,65 J/g
T_{cf}	28,15°C

Tabla 4.3: Valores teóricos del n-octadecano encontrados en la bibliografía

Se ha seleccionado el n-octadecano por ser una parafina pura de la que se conocen las propiedades.

El resultado de las primeras medidas se muestra en la figura 1.2. Cada uno de los puntos corresponde al resultado obtenido por un laboratorio participante. Como puede verse en la figura 1.2, la discrepancia entre los resultados obtenidos por los distintos laboratorios es importante. Se encontraron valores de entalpía de cambio de fase entre 200J/g y 260J/g y de temperatura de cambio de fase entre 23°C y 26,5°C. Las discrepancias encontradas pueden ser debidas a diferencias entre las velocidades de medida y tamaño de muestra y por tanto de equilibrio térmico, o a diferencias en la calibración.

Tras este resultado se realizaron medidas en condiciones de equilibrio térmico según lo descrito en el RAL del Instituto alemán de calidad y certificación para materiales de cambio de fase [www.pcm-ral.de/en/quality-association/pcm-ral-quality-mark.html]. Según este procedimiento, con la prueba de equilibrio térmico se determina la máxima velocidad a la que el resultado es independiente de la velocidad de medida. Esto ocurre porque tanto la muestra como el portamuestras se encuentran en equilibrio térmico. Para ello se determina la curva DSC de una misma muestra a distintas velocidades. En esta segunda fase, las medidas en cada institución se realizaron a la misma velocidad (0,2 K/min). Los resultados en entalpía de cambio de fase se ajustan al valor teórico excepto en el caso de Mettler Toledo y TA Instruments que se desvían ± 25 J/g. En el caso de la temperatura de cambio de fase se encuentran valores entre 26,8°C y 29,4°C. Se llevó a cabo un taller sobre DSC en el que se realizaron medidas con cuatro equipos DSC de diferentes marcas comerciales (TA Instruments, Perkin Elmer, Mettler Toledo y Netzsch):

Las medidas se realizaron en las siguientes condiciones:

- Velocidad de equilibrio determinada a partir del procedimiento RAL. Se obtiene velocidad de 0,2K/min.
- Calibración con indio y agua. Aunque en el caso de las medidas realizadas en el laboratorio del GITSE se añaden además medidas de estaño, cloruro de estaño, bismuto y mercurio porque el DSC de Netzsch no permite realizar el archivo de calibración con sólo dos puntos.
- Restando la señal obtenida con las dos celdas vacías (línea base).

Los resultados obtenidos tras el taller se muestran en las figuras 4.3 y 4.4 [Lázaro 2013]

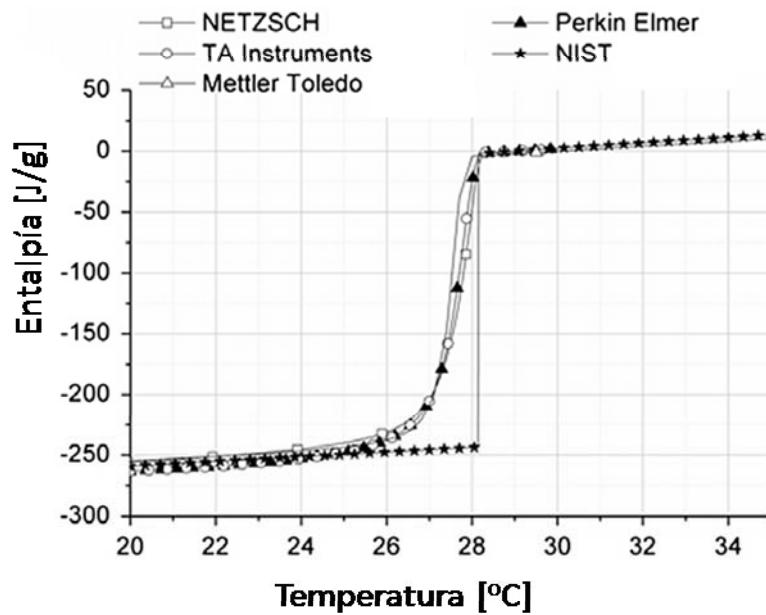


Figura 4.3: Resultados obtenidos tras el taller de DSC en calentamiento

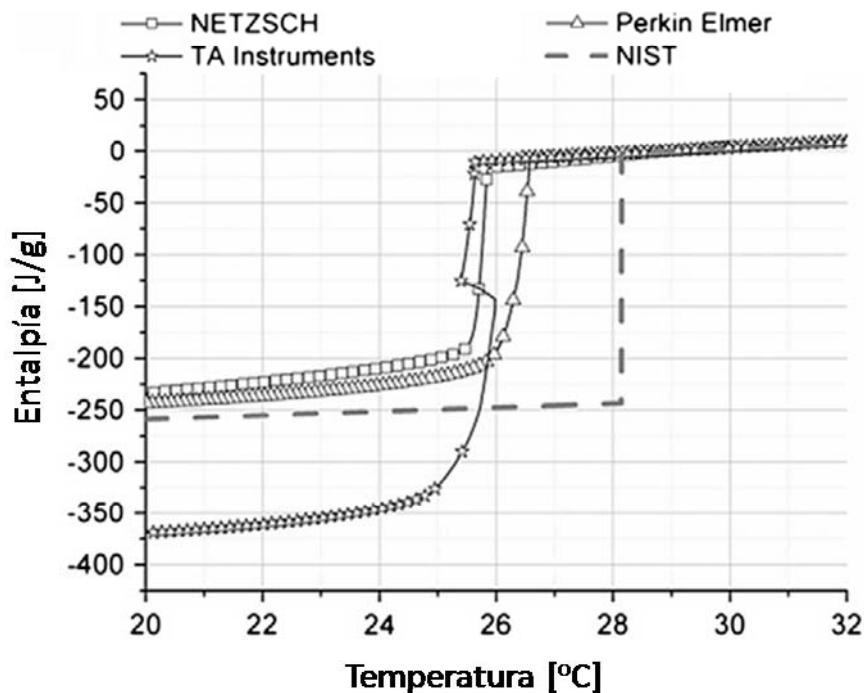


Figura 4.4: Resultados obtenidos tras el taller en enfriamiento.

Como puede verse, tras realizar las medidas en las condiciones descritas los resultados en el caso del calentamiento se ajustan más, tanto entre ellas como con el valor de referencia. En el caso de los enfriamientos puede observarse que los resultados muestran mayores discrepancias, entre el 8% y el 25% en energía almacenada. Es necesario revisar el resultado obtenido con el DSC de TA Instruments porque su desviación es del 25%.

Como resumen de este trabajo se ha publicado un artículo [Lázaro 2013] en el que se describen las medidas realizadas y las conclusiones a las que se han llegado. Estas conclusiones son:

- Sólo calibrar con agua e indio. No se han encontrado sustancias de calibración para el rango de temperatura 0°C y 100°C. En el caso de las medidas realizadas con el equipo de Netzsch en GITSE, se han usado además del agua y el indio otras sustancias aunque ninguna en el rango de 0°C a 100°C.
- Líneas base inestables hacen difícil la determinación de la entalpía frente a la temperatura. Estas líneas base inestables se encuentran en el DSC de Mettler Toledo. Para solucionarlo se debe corregir la línea base, tal y como se describe en el siguiente test interlaboratorio.
- El crisol usado para la medida debe ser el mismo que se ha usado para medir la línea base. Aquellos crisoles que en el proceso de sellado pierden material producen resultados erróneos.

Por lo tanto, a la vista de estos resultados, el procedimiento propuesto para la medida de curva de entalpía frente a temperatura es:

1. Determinar cuál es la velocidad necesaria para medir en equilibrio
2. Realizar la calibración con agua e indio en las mismas condiciones de velocidad
3. Realizar la medida de la línea base en las mismas condiciones de velocidad y utilizando la calibración en temperatura y sensibilidad realizada en esas condiciones.
4. Realizar la medida de la muestra en las mismas condiciones
5. Restar la señal de la línea base a la medida
6. Comparar los resultados obtenidos en las distintas instituciones

Con el fin de mejorar los resultados en el enfriamiento se buscan nuevos materiales para la calibración. Se seleccionaron bifenilo, indio y ácido benzoico pero los resultados no fueron adecuados porque se encontraron distintos problemas que se muestran en la tabla 4.4.

Material	Propiedades teóricas	Pérdida de masa	Repetitividad	Otros
Bifenilo	$h_{cf}= 120\text{J/g}$ $T_{cf}= 68,93^\circ\text{C}$	0,7% de pérdida de masa tras 3 medidas	0,3% de diferencia en la integración de dos picos	-
Indio	$h_{cf}= 28.6\text{ J/g}$ $T_{cf}= 156,6^\circ\text{C}$	0% de pérdida de masa tras 3 medidas	0% de diferencia en la integración de dos picos	-
Acido benzoico	$h_{cf}= 147,23\text{J/g}$ $T_{cf}= 122,35^\circ\text{C}$	13,8% de pérdida de masa tras 3 medidas	5% de diferencia en la integración de dos picos	33°C de subenfriamiento

Tabla 4.4: Resultado de los ensayos realizados sobre nuevos materiales de calibración

Por lo tanto, se deduce que el ácido benzoico no es un buen material para utilizar de material de referencia. El mejor es el indio aunque el equipo utilizado en el laboratorio no permite realizar la calibración con un solo punto. Como mínimo se necesitan tres para la calibración de la temperatura y cinco para la sensibilidad. Basándose en estos resultados, se recomienda utilizar indio, estaño, bismuto, mercurio, cloruro de cesio y agua para disponer de un punto adicional cercano al punto de fusión del octadecano. Además con el agua se consigue un punto de mayor entalpía de fusión que el resto de sustancias lo que amplía el rango de sensibilidad en la calibración.

En el caso de los enfriamientos se ha visto que con el DSC disponible en el laboratorio el sistema de enfriamiento no es adecuado para realizar medidas a baja velocidad. La razón es que el equipo disponible tiene un sistema de enfriamiento basado en nitrógeno líquido y con él no se asegura un buen control de temperatura en medidas de enfriamiento a velocidades muy lentas.

Tras estas medidas se ha seguido trabajando y en el siguiente test se ha utilizado una velocidad de calentamiento menor. En la prueba de equilibrio, la diferencia en temperatura menor de 0,2K se encuentra entre las medidas realizadas a 0,1K/min y 0,2K/min. En el anterior test se usó la velocidad de 0,2K/min y en este caso se ha utilizado 0,1K/min tanto para las medidas de línea base y muestra como para la calibración. En el caso de los equipos cuya línea base no es estable, además se ha llevado a cabo una corrección de la línea base. En la figura 4.5 se muestra el resultado obtenido.

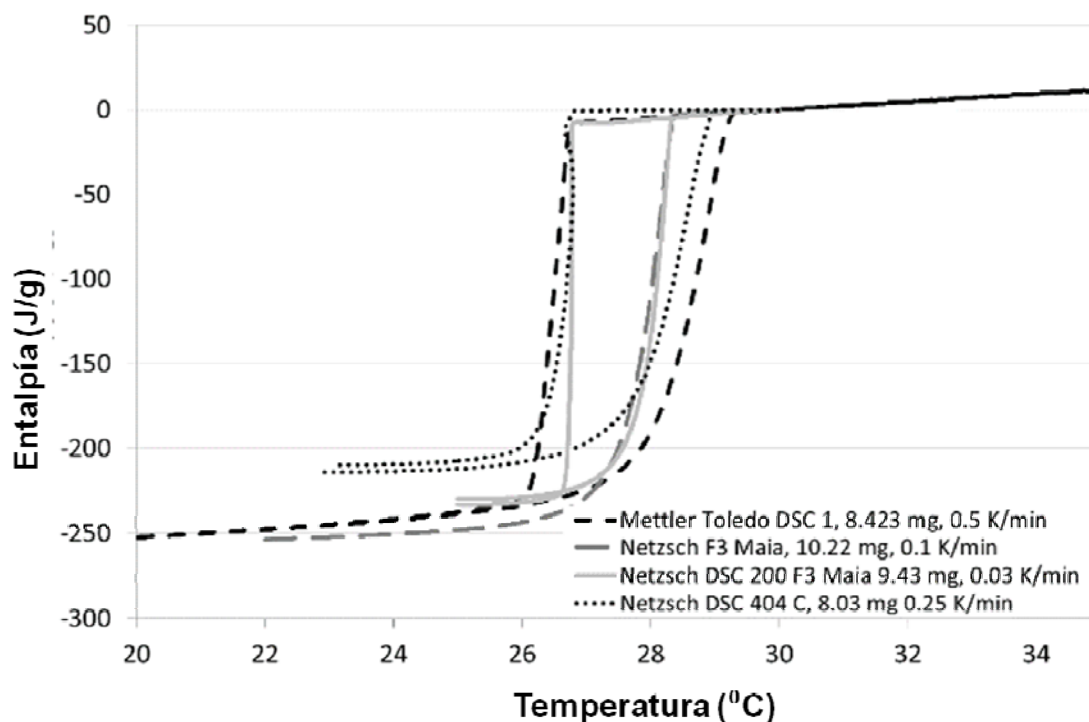


Figura 4.5: Resultados obtenidos en el último test interlaboratorio con n-octadecano [Gschwander 2015]
M^a Concepción Peñalosa García Página 97

Los resultados de este nuevo test se han detallado en el trabajo presentado en la decimotercera conferencia internacional de almacenamiento de energía Greenstock [Gschwander 2015]. Se mejoran los resultados obtenidos en los equipos en los que la línea base no es estable. Se obtiene una entalpía de cambio de fase de $232,45 \pm 3,74$ J/g frente a $241,65$ J/g que es el valor de referencia, lo que supone menos del 5% de diferencia. En el caso del DSC Netzsch F3 Maia, cuya línea base es estable y por tanto no ha requerido corrección, la diferencia encontrada entre el valor obtenido y el de referencia es menor del 1%. En otros dos equipos cuya línea base es estable se han encontrado diferencias mayores posiblemente debido a que se encuentran en condiciones por debajo de su resolución. Respecto a la temperatura de cambio de fase las diferencias entre el valor de referencia y los medidos están en torno $0,8^\circ\text{C}$ si se toma como referencia el valor de comienzo de pico del cambio de fase frente a $1,3^\circ\text{C}$ tomando como referencia el final del pico. En el caso del DSC de Netzsch F3 Maia se observa menor diferencia entre el valor medido y el de referencia tomando el final del pico. Sin embargo el resultado obtenido con el comienzo de pico es más similar al resto de resultados obtenidos.

De estos últimos ensayos se concluye, además de las conclusiones obtenidas en el anterior test intercomparativo:

- En el caso de equipos con los que se obtiene línea base poco estable, realizar la corrección de la misma moviendo los valores negativos de la señal de la línea base a valores de cero.
- Tomar como temperatura de cambio de fase el valor del comienzo del cambio de fase.

El DSC F3 Maia de Netzsch utilizado en GITSE tiene dos modos de operación: controlando la rampa de temperatura con la temperatura del horno o con la temperatura de la muestra (STC de sample temperature control).

Para poder estudiar la influencia del uso de uno u otro, se realizaron medidas en las mismas condiciones de temperatura, velocidad y archivos de calibración pero en una de ellas controlando la rampa de temperatura con la temperatura del horno y en otra con la temperatura de la muestra. En la figura 4.6 pueden verse ambos resultados.

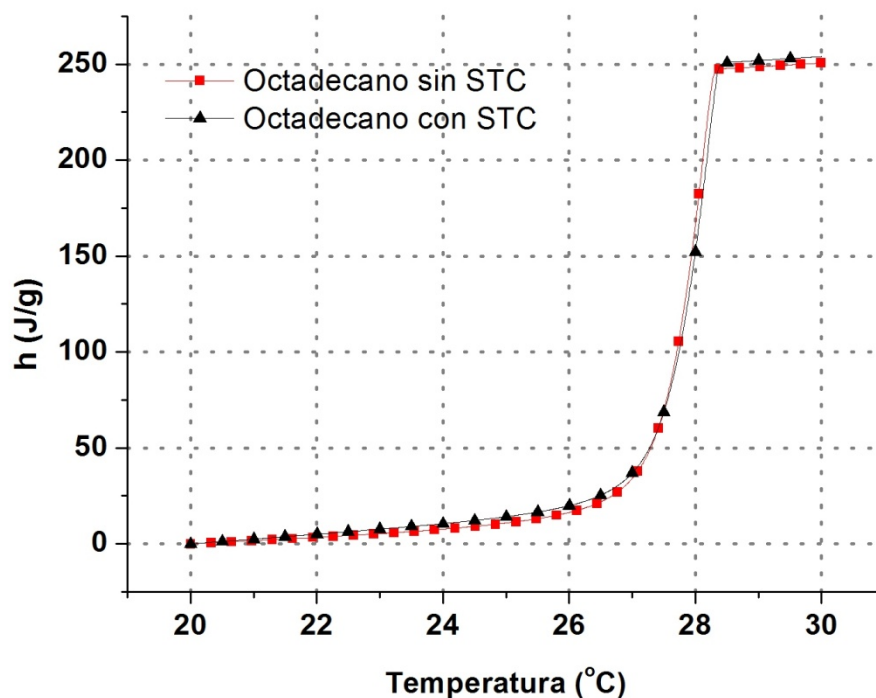


Figura 4.6: Medidas de octadecano con y sin STC

Como puede observarse, no se encuentran diferencias significativas por lo que las medidas podrían hacerse en cualquiera de los dos modos.

Tras las medidas descritas se proponen las siguientes recomendaciones para la determinación de la curva entalpía-temperatura con DSC para PCM:

- Realizar medidas a distintas velocidades para determinar la velocidad máxima que no influye en el resultado obtenido, fijando 0,2K como límite máximo en diferencia en temperatura.
- Utilizar la velocidad de equilibrio para realizar las medidas y la calibración.
- Realizar las medidas restando la señal de la línea base en las mismas condiciones.
- Utilizar como sustancias de calibración las que permitan disponer de valores en el mayor rango de temperatura y sensibilidad posible. Según el procedimiento consensuado se debe calibrar con agua e indio pero como ya se ha indicado, en GITSE la calibración se realizó usando mayor número de sustancias y el resultado ha sido ajustado también a los valores de referencia.
- En el caso de los enfriamientos será mejor realizarlos por otro método como el T-History o con otra configuración de DSC en el que el enfriamiento se realice por un sistema distinto del nitrógeno líquido (baño termostático por ejemplo).
- Poner atención a la línea base. Sólo con líneas base estables se consiguen buenos resultados.

4.2.3 Determinación de capacidad calorífica específica

La capacidad calorífica específica se determina en los estados monofásicos, en sólido y en líquido. Aunque esta magnitud puede determinarse con LFA y con T-History, la forma más extendida y más citada en la bibliografía es medirla en DSC.

Con LFA puede determinarse capacidad calorífica específica a partir de la integral del pico de la señal del pulso, aunque el propio fabricante (Netzsch) indica que el error que se puede cometer es mayor que con DSC. Mientras con DSC se determina capacidad calorífica específica con un error entre y 2-3%, con LFA el error de determinación puede llegar al 8% y además se obtienen diferencias entre distintos disparos de hasta el 10%.

La velocidad en este caso no es importante para la determinación porque se trata de medirla en los estados sólido y líquido. En la figura 4.7 puede verse el resultado de medir capacidad calorífica específica de una misma muestra a dos velocidades distintas, 1K/min y 2K/min.

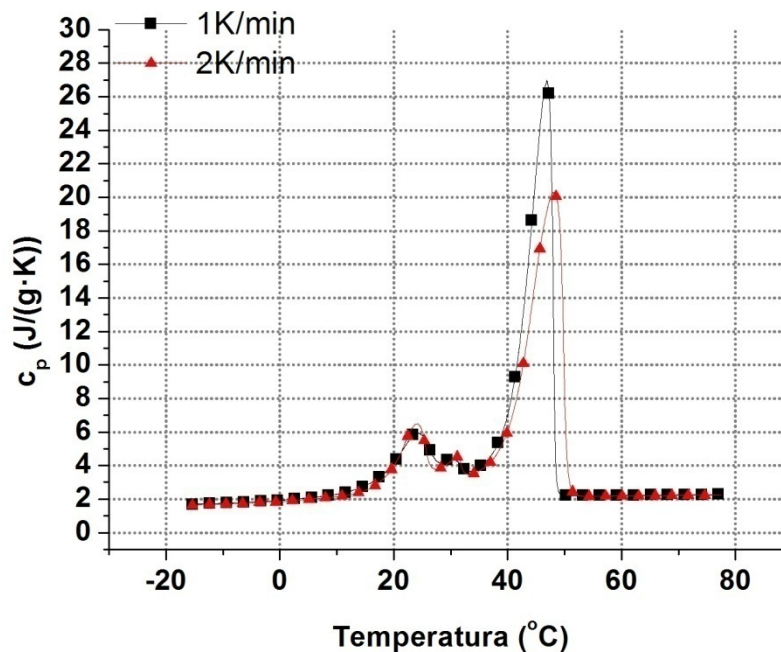


Figura 4.7: Capacidad calorífica específica de una misma muestra medida a 1K/min y a 2K/min

Como puede observarse, en ambas curvas los tramos rectos que corresponden a la medida de capacidad calorífica específica en sólido y en líquido coinciden.

La preparación de la muestra se realiza de la forma descrita en el apartado 4.2.1

Para poder determinar capacidad calorífica específica es necesario realizar tres medidas en las mismas condiciones de:

- Velocidad de calentamiento,
- Temperaturas inicial y final
- Calibración de temperatura.

Las tres medidas a realizar son las siguientes:

- 1º) Medida con las dos celdas vacías para poder determinar la línea base o corrección. De esta forma se restarán del resto de las medidas las diferencias que pueda haber entre los dos crisoles portamuestras.
- 2º) Medida de sustancia de referencia de capacidad calorífica específica conocida. La sustancia más utilizada suele ser zafiro.
- 3º) Medida de la muestra.

En la realización de las medidas, hay que tener en cuenta:

- Tanto la medida del zafiro y como la de la muestra se realizan restando la línea base o corrección.
- Como en el caso de curva entalpía-temperatura, la atmósfera utilizada es N_2 por tratarse de atmósfera inerte para asegurar que la muestra no reacciona y por tanto la única influencia sobre ella es el cambio de temperatura.
- Tal y como se ha indicado, el crisol más utilizado es de aluminio ya que tiene alta conductividad térmica, su precio es adecuado y es mucho más versátil ante la necesidad de necesitarlo estanco o no.
- El programa de temperatura debe comenzar por una isoterma para asegurar el equilibrio antes de comenzar el calentamiento.
- Tal y como se ha explicado, el DSC de Netzsch permite medir siguiendo el programa de temperatura del horno o seguir el programa de temperatura de la muestra (STC). En el caso de la medida de capacidad calorífica específica, se mide siguiendo la temperatura del horno (sin STC de sample temperatura control) en lugar de la de la muestra (con STC, de simple temperatura control). Ya que la curva se construye con la diferencia entre la temperatura de la muestra y la de la referencia, en el caso de la medida de capacidad calorífica específica sí que hay diferencia entre medir con la temperatura del horno o de la muestra (con STC). En el caso de la determinación de la curva entalpía temperatura, no hay diferencia debido a que se trata de la integral de la curva.

Una vez realizadas las medidas, el programa permite calcular la curva de capacidad calorífica específica de la muestra a partir de los valores de capacidad calorífica específica de la sustancia de referencia.

El cálculo de capacidad calorífica específica a una determinada temperatura se realiza a partir de la ecuación 4.1.

De esta forma se obtiene una función o representación gráfica de capacidad calorífica específica en función de la temperatura. Las rectas anterior y posterior al cambio de fase corresponden a los valores de capacidad calorífica específica del sólido y del líquido respectivamente.

4.3 Determinación de densidad

La determinación de la densidad en función de la temperatura no es sólo importante para poder calcular la conductividad térmica en función de la temperatura. Cuando los materiales se mantienen confinados ya sea en un encapsulado o en un tanque, es importante conocer los cambios de volumen que va a experimentar con la temperatura para poder diseñar la instalación correctamente.

En el comienzo de la presente tesis no se disponía de los medios necesarios para poder determinar la densidad en función de la temperatura. En el caso de la determinación de conductividad en un rango de temperatura cercana al ambiente, se determinaba la densidad a temperatura ambiente y se asumía que la densidad era constante en el rango de determinación de la conductividad. En caso de ser necesaria su determinación en un rango de temperatura muy diferente, la medida de densidad se encargaba a un laboratorio externo.

En el capítulo 2 se ha descrito la selección de los equipos adquiridos para poder determinar la densidad en función de la temperatura. En el presente capítulo se detalla la puesta en marcha de los equipos adquiridos (TMA y densímetro) y se propone un procedimiento de medida. Se han adquirido un TMA 841 y un densímetro ambos de Mettler Toledo. En primer lugar se realizan las operaciones de ajuste necesarias para poder realizar las medidas. A continuación se miden sustancias de densidad conocida. De esta forma se comprueba si el equipo mide correctamente y se determina el error cometido. Por último, se realizan medidas con ambos equipos sobre una misma muestra para poder comparar los resultados en fase líquida.

El esquema de medidas seguido es el que se muestra en la tabla 4.5.

Equipo	4.3.1 Puesta en marcha		4.3.2 Comparación
	1º Ajuste	2º Sustancias patrón	3º Muestra
Densímetro (sólo en fluido)	- Aire seco - Agua	- Agua (líquido) - Octadecano (líquido)	- RT27 - Parafina 1 de bajo coste - Octadecano
TMA	Galgas de longitud conocida	- Aluminio (sólido) - Aceite de calibración S60 (líquido) - Octadecano (sólido y líquido)	- RT27 - Parafina 1 de bajo coste - Octadecano

Tabla 4.5: Esquema seguido en la puesta en marcha y comparación de medidas de los equipos para determinar densidad en función de la temperatura

A continuación se describen los distintos pasos seguidos para la puesta en marcha de cada uno de los equipos. En primer lugar el densímetro y después el TMA.

4.3.1 Puesta en marcha

Se entiende por puesta en marcha las operaciones de ajuste necesarias para comenzar a medir y las medidas realizadas sobre sustancias patrón o de propiedades conocidas. Este paso se realiza para comprobar la validez del método.

4.3.1.1 Densímetro DM40

- Ajuste:

En la figura 4.8 puede verse una imagen del equipo cuyo principio de funcionamiento se basa en la generación de una vibración en un tubo de vidrio en forma de U en el que se introduce la muestra. El tubo en U tiene fijado un electroimán y un transmisor induce la vibración. Un sensor mide el periodo de la vibración, denominado P.

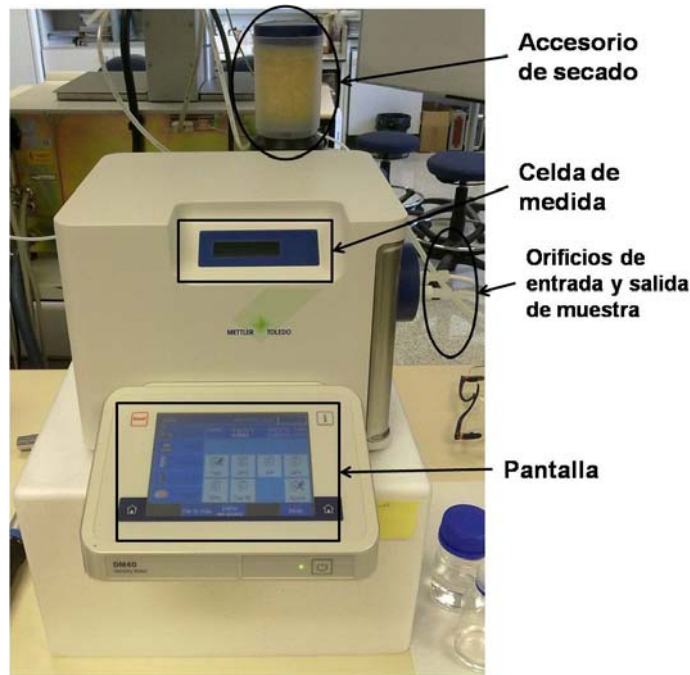


Figura 4.8: Imagen del densímetro DM40 instalado en el laboratorio.

En la figura 4.8 se puede ver en la parte inferior la pantalla táctil a través de la cual se realiza la comunicación con el equipo. En la parte intermedia se aprecia la ventana en la que se encuentra la celda de medida. En la parte superior se encuentra un cilindro con silica gel a través del cual pasa el aire antes de entrar en el equipo y de esta forma el aire entra seco. La muestra se introduce en el equipo a través de un orificio situado en el lateral y sale de la celda de medida por el otro de los orificios laterales.

En la figura 4.9 se puede ver el esquema simplificado de la celda de medida del densímetro.



Figura 4.9 Esquema simplificado de la celda de medida del densímetro [Operating instructions DE40/45 Mettler Toledo].

El dispositivo marcado como A en la figura es un electroimán que produce la vibración en el tubo en U que contiene la muestra. El medidor de vibraciones, señalado como B en la figura es el detector que mide el periodo de la vibración en el tubo.

En la figura 4.10 se muestra un esquema más detallado de la celda del densímetro en la que se muestran otros componentes.

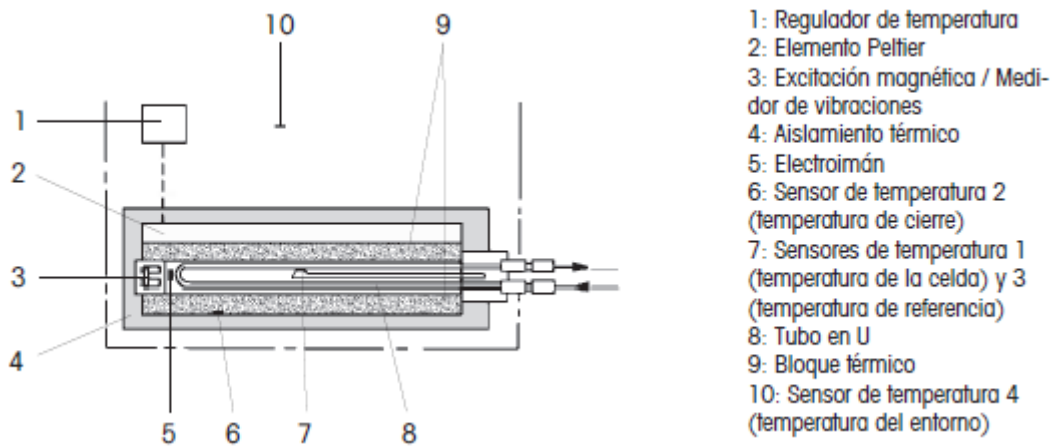


Figura 4.10: Esquema detallado de la celda de medición del densímetro [Manual de densímetro DM40]

El periodo de vibración del tubo, denominado P , depende de la muestra y de la celda según la ecuación 4.2 [Manual del densímetro DM40].

$$P = 2\pi \sqrt{\frac{\rho_s V_c + m_c}{K}} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Donde:

P : periodo de vibración de la muestra en la celda [s]

ρ_s : Densidad de la muestra en la celda [g/cm^3]

V_c : Volumen de la muestra que corresponde a la capacidad de la celda de medición [cm^3]

m_c : Masa de la celda de medición [g]

K : Constante de la celda de medición [g/s^2]

La densidad depende del periodo de vibración según la ecuación 4.3:

$$\rho = AP^2 + B \quad \text{Ecuación 4.3 [Manual de densímetro DM40]}$$

Siendo:

$$A = \frac{K}{4\Pi^2 V_c} \quad \text{Ecuación 4.4 [Manual de densímetro DM40]}$$

$$B = \frac{-m_c}{V_c} \quad \text{Ecuación 4.5 [Manual de densímetro DM40]}$$

Como A y B son constantes que dependen de la elasticidad, la estructura y la masa de la celda de medición y esta puede variar de una celda a otra, deben determinarse por medio de un ajuste del instrumento. Este ajuste se suele realizar midiendo el periodo de vibración de dos sustancias estándar (habitualmente agua y aire seco) con densidad conocida de forma que:

$$F = \frac{\rho_A - \rho_w}{P_A^2 - P_w^2} \quad \text{Ecuación 4.6 [Manual de densímetro DM40]}$$

Donde:

F= Factor de ajuste de la celda [$\text{g/cm}^3 \cdot \text{s}^2$]

ρ_A = Densidad del aire seco [g/cm^3]

ρ_w = Densidad del agua [g/cm^3]

P_A = Periodo de la vibración de la medición del aire seco [s]

P_w = Periodo de la vibración de la medición del agua [s]

Cuando se ha determinado el factor de la celda a través del ajuste, la densidad de una sustancia S se calcula a través de la ecuación 4.7 de forma que en estas P_A , P_w y P_s ya no representan al periodo de la vibración sino al valor de la oscilación OSC que se deriva de ellos.

$$\rho_S = \rho_A - F(OSC_A^2 - OSC_S^2) \quad \text{Ecuación 4.7 [Manual de densímetro DM40]}$$

Donde:

ρ_S = Densidad de la muestra [g/cm^3]

ρ_A = Densidad del aire seco [g/cm^3]

F= Factor de ajuste de la celda [$\text{g/cm}^3 \cdot \text{s}^2$]

OSC_A = Oscilación de la vibración de la medición del aire seco [s]

OSC_S = Oscilación de la vibración de la medición de la muestra [s]

En la figura 4.11 se muestra la determinación de la densidad de una sustancia S.

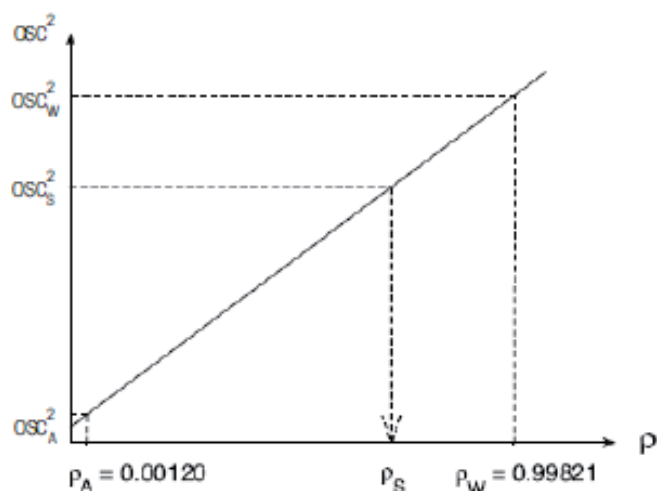


Figura 4.11: Determinación de densidad de una sustancia desconocida S [Manual de densímetro DM40]

El factor F (de ajuste) depende de la temperatura (porque la densidad de las sustancias de referencia agua y aire seco dependen de la temperatura) y al variar la temperatura también varía el volumen de la celda y por tanto su periodo de vibración. Por tanto es conveniente determinar el factor de la celda para cada temperatura a la que se desee medir la densidad de la muestra.

- Medida de sustancias patrón

El siguiente paso es la medida de sustancias de densidad conocida para comprobar que el equipo mide de forma satisfactoria y además poder determinar el error.

En primer lugar se ha medido agua a 60°C y 70°C utilizando un factor de ajuste a 50°C porque por problemas de evaporación no ha sido posible realizarlo a temperatura más alta. De esta forma además se comprueba el error cometido al realizar una medida usando un factor de ajuste realizado a otra temperatura. En la tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos para una muestra de agua destilada a 60°C y 70°C usando un ajuste con agua y aire seco a 50°C. Se muestran los valores medidos, los valores teóricos del agua a la misma temperatura y el error calculado por diferencia entre los dos valores.

Muestra	ρ medida (g/cm ³)	ρ teórica (g/cm ³)	% error
Agua a 60°C	0,9833	0,9832	0,01
Agua a 70°C	0,9779	0,9778	0,01

Tabla 4.6: Medidas de agua a distintas temperaturas con ajuste a 50°C

Como puede verse, se comprueba que el equipo mide con la precisión esperada ya que el error cometido al realizar las medidas a 60°C y 70°C utilizando un ajuste a 50°C es sólo de un 0,01%.

Además se ha medido octadecano en fase líquida. En la tabla 4.7 pueden verse los resultados. En este caso el ajuste se ha realizado con agua y aire seco a 30°C, 35°C y 40°C.

Muestra	ρ medida (g/cm ³)	ρ teórica (g/cm ³)	% error
Octadecano a 30°C	0,7755	0,7750 [Johansen 1960, Kesinarin 2014]	0,06
Octadecano a 35°C	0,7721	0,7720 [Johansen 1960, Kesinarin 2014]	0,01
Octadecano a 40°C	0,7686	0,7690 [Johansen 1960, Kesinarin 2014]	0,05

Tabla 4.7: Comparación de medida de densidad de octadecano en DM40 con valor teórico

Las medidas realizadas con el octadecano muestran que se puede dar por válido el procedimiento para determinar densidad de un PCM en fase líquida con densímetro. El error cometido es menor del 0,1% utilizando un factor de ajuste determinado a 30°C, 35°C y 40°C.

4.3.1.2 Analizador termomecánico (TMA 841)

- Ajuste

El equipo TMA 841 se trata de un analizador termomecánico de la marca Mettler Toledo. Con este equipo, tal y como se ha indicado, no se determina densidad en función de la temperatura sino variación de dimensiones de la muestra y a partir de ella, conociendo la densidad inicial, calcular la densidad en función de la temperatura. En la figura 4.12 puede verse una imagen del equipo.



Figura 4.12: TMA 841 con el horno abierto [www.mt.com]

En la imagen de la izquierda se puede ver el equipo con el horno cerrado y en la de la derecha con el horno abierto. La manguera que se aprecia en la parte superior del horno corresponde al suministro de nitrógeno líquido. En la figura 4.13 puede verse el esquema del equipo y de esta forma queda más claro cada una de las partes que se ven en la figura 4.12.

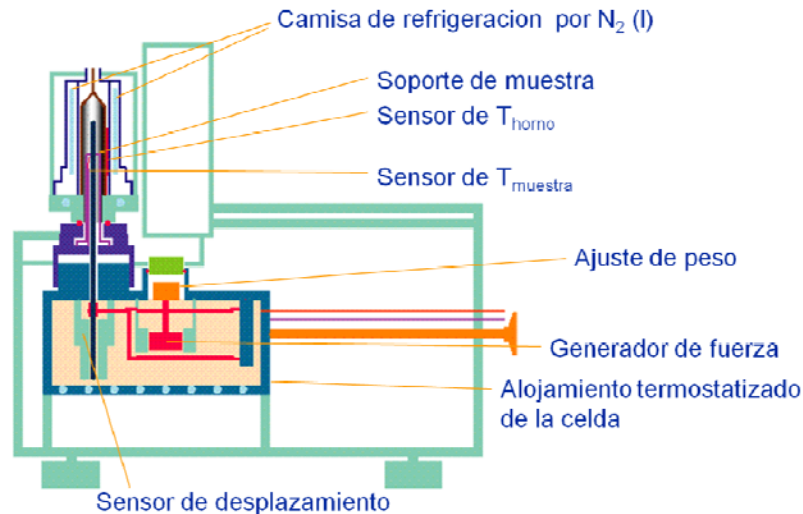


Figura 4.13: Esquema del TMA 841 [adaptado de www.mt.com]

Como puede verse en la figura 4.13, en la parte inferior del equipo se encuentra el sensor de desplazamiento con el que se detectan los cambios que se producen en la muestra y un generador de fuerza para poder realizar ensayos aplicando distintas fuerzas sobre la muestra. La fuerza se calibra a través de piezas de masa conocida que se colocan en el compartimento de ajuste de peso. Esta parte debe estar a temperatura constante y controlada por lo que está acoplada a un baño termostático. En la parte superior del equipo se encuentra el horno donde se colocará la muestra y donde se controla la temperatura tanto del horno como de la muestra.

Con el TMA se pueden determinar otras propiedades además de la expansión. En la figura 4.14 se pueden ver los distintos accesorios que pueden utilizarse para determinar distintas propiedades.

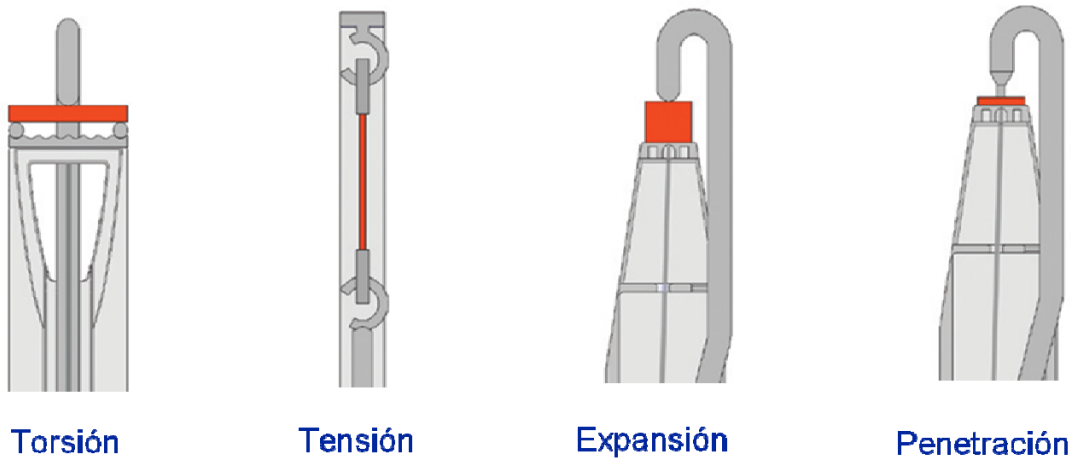


Figura 4.14: Accesorios para medir distintas propiedades en TMA [www.mt.com]

El único accesorio que permite medir la variación de longitud de la muestra es el tercero. Este accesorio, llamado palpador, reposa sobre la muestra aplicando una fuerza mínima. De esta forma sigue el movimiento de la muestra en su expansión o contracción durante el ensayo. El palpador transmite esta expansión o compresión al sensor de movimiento porque están acoplados. El primero está diseñado para que el palpador penetre en la muestra que al estar apoyada en dos puntos permite obtener el grado de torsión. El segundo consiste en dos soportes que permiten aplicar tensión a la muestra y estudiar su comportamiento. El último está diseñado para determinar la penetrabilidad de la muestra a través del palpador que es empujado para introducirse en la muestra. En la figura 4.15 puede verse una imagen en detalle del accesorio seleccionado para medir expansión o contracción.

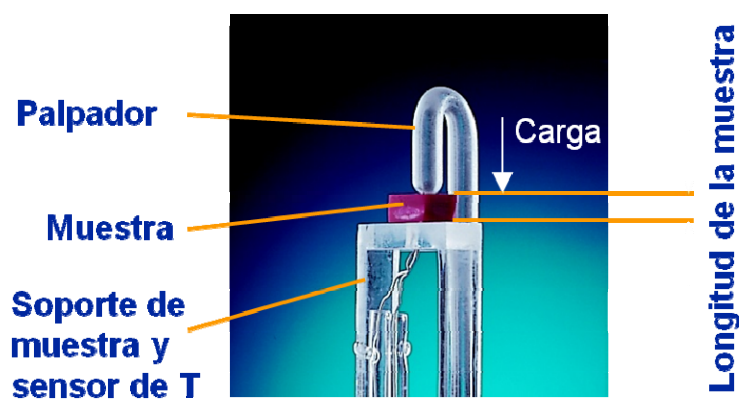


Figura 4.15: Detalle de palpador, soporte y muestra [www.mt.com]

Como se puede observar la muestra se coloca entre el soporte y el palpador. Justo debajo de la muestra se encuentra el sensor de temperatura. En la imagen se puede ver una muestra sólida pero en el caso de los materiales de cambio de fase se utiliza un portamuestras especialmente diseñado para esta aplicación.

Se trata de un portamuestras de borosilicato en el que se introduce la muestra y de esta forma poder determinar la variación de longitud tras el cambio de fase.

En la figura 4.16 puede verse una imagen del portamuestras en el TMA. El portamuestras se coloca entre el soporte y el palpador de forma que la parte superior del portamuestras se mueve junto a la muestra en su contracción o expansión y traslada este movimiento al palpador.



Figura 4.16: Portamuestras para medir líquidos en TMA

Como puede verse en la figura, al tratarse de un portamuestras de borosilicato, es posible detectar la presencia de burbujas en la muestra y por tanto asegurarse de que la muestra no las contiene ya que pueden ser una fuente de error en la medida.

Se ha realizado el ajuste de la medida de longitud con ayuda de unas piezas de espesor calibrado llamadas galgas. El ajuste se ha realizado con las piezas de 1mm y 2mm de espesor.

- Medidas de sustancias patrón

Medidas en sólido:

Se han realizado medidas sobre una muestra de aluminio de la que se dispone de valores teóricos y experimentales medidos con el mismo equipo de expansión térmica (TMA de Mettler Toledo). La muestra de aluminio es un patrón de expansión térmica suministrado por Mettler Toledo. Es una pieza con forma cilíndrica de aproximadamente 5 mm de altura y 6 mm de diámetro.

En la figura 4.17 puede verse la pieza de aluminio que se coloca entre el soporte y el palpador.

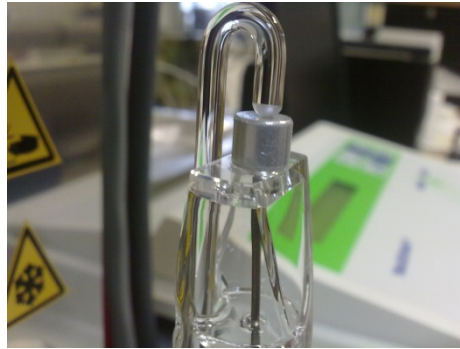


Figura 4.17: Muestra de aluminio

Al tratarse de un ensayo en sólido, no es necesario utilizar el portamuestras de líquido.

El coeficiente de expansión térmica se calcula según la ecuación 4.7

$$\alpha_i = \frac{dL}{dT} \frac{1}{L_0} \quad \text{Ecuación 4.7}$$

Donde

dL: Variación de longitud de la muestra como consecuencia de la variación de la temperatura dT [μm]

dT: Variación de temperatura [$^{\circ}\text{C}$]

L_0 : Longitud inicial de la muestra [m]

α_i : Coeficiente de expansión instantáneo [$\mu\text{m}/\text{m } ^{\circ}\text{C}$ o ppm/ $^{\circ}\text{C}$]

La medida de coeficiente de expansión térmica en TMA está basada en la norma ASTM 831 y en ella se define el coeficiente de expansión media entre dos temperaturas T_1 y T_2 tal y como se describe en la ecuación 4.8.

$$\bar{\alpha} = \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{1}{L_0} \quad \text{Ecuación 4.8}$$

En la figura 4.18 se muestra la diferencia entre el coeficiente de expansión medio e instantáneo. En el caso del instantáneo es igual a la pendiente de la curva a T_3 .

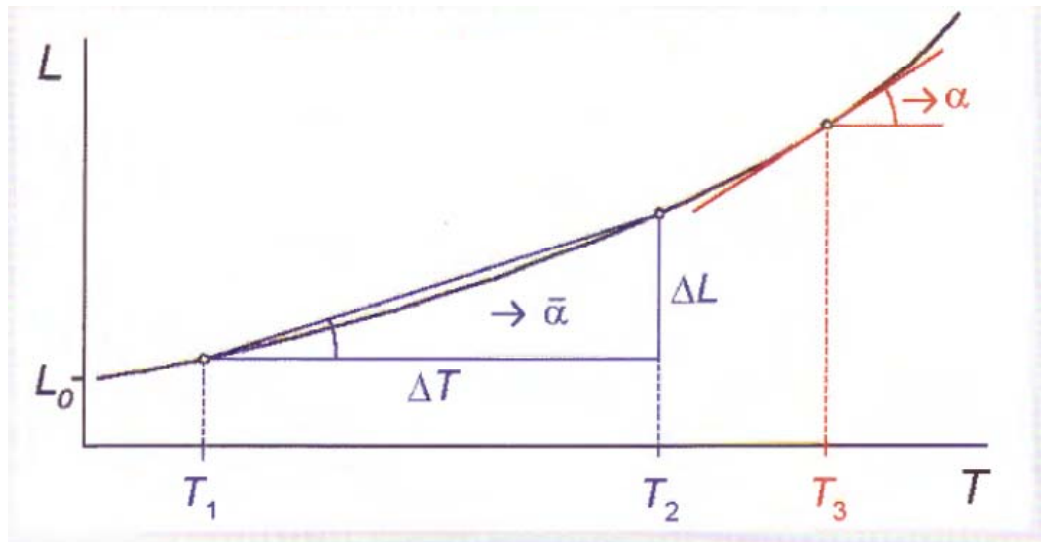


Figura 4.18: Representación de coeficiente de expansión instantáneo y medio [Wagner 2009]

La comparación se ha realizado con el coeficiente de expansión medio. Tanto los valores calculados por Mettler Toledo en su tutorial de expansión térmica [Tutorial kit expansión coefficient of Aluminium Mettler Toledo] como los valores de la bibliografía corresponden al coeficiente de expansión medio, por tanto se ha calculado el mismo coeficiente con el fin de comparar el mismo parámetro.

La medida se realizó con corrección de blanco, desde 0°C a 210°C a $5\text{K}/\text{min}$. La corrección de blanco consiste en realizar una medida sin muestra (con el palpador directamente sobre el soporte o con el portamuestras vacío) en las mismas condiciones en las que se va a medir la muestra. La señal obtenida de esta forma se denomina blanco y permite medir después la muestra restando esta señal. De esta forma se eliminan posibles errores correspondientes a la expansión del palpador, soporte y portamuestras si se usa. En la figura 4.19 se puede ver la comparación de la medida con los valores teóricos y con los valores obtenidos por Mettler Toledo.

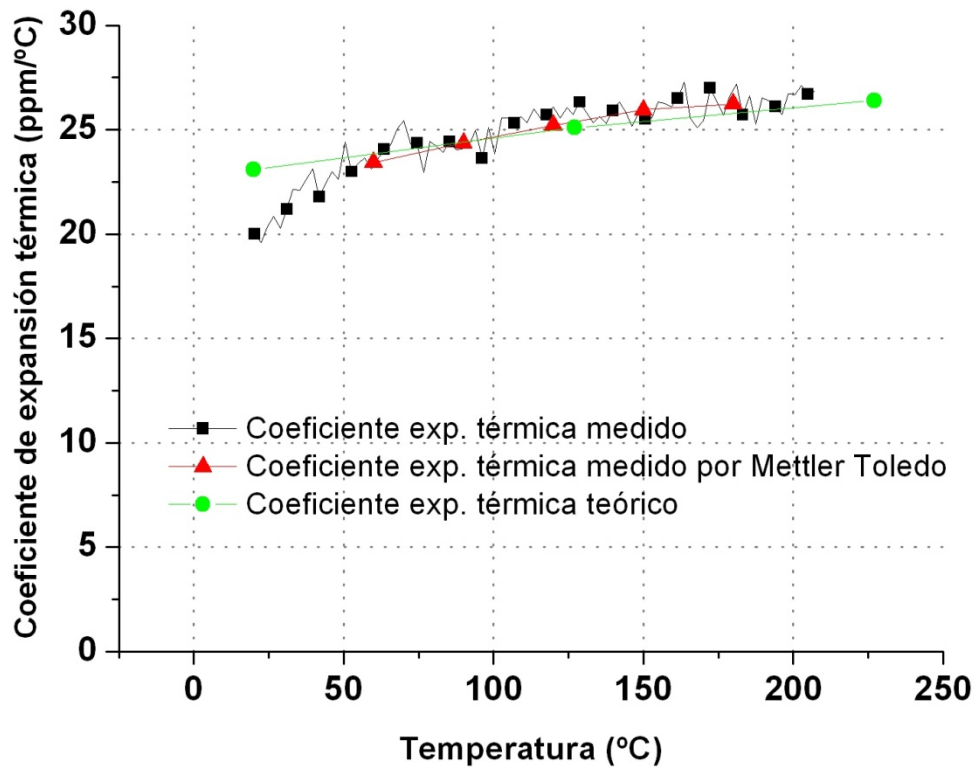


Figura 4.19: Comparación de resultados obtenidos con muestra patrón de aluminio y resultados teóricos.

El coeficiente de expansión térmica a 127°C es de 25,46 ppm/°C frente a 25,1 ppm/°C teórico, lo que corresponde a un 1,41% de error.

Con estas medidas se comprueba que el equipo mide satisfactoriamente ya que el error obtenido en expansión térmica es menor del 2%.

Pero el fin de la adquisición del equipo es poder determinar densidad, por lo que se calcula la densidad del aluminio a partir de la medida realizada.

Se ha tomado la longitud medida a 30°C con el TMA, el diámetro se ha medido con un calibre y la masa con balanza de precisión.

En la tabla 4.8 se muestra el valor obtenido a partir de estos datos experimentales comparado con el valor de la bibliografía.

L (cm)	Diámetro (cm)	Masa (g)	$\rho_{\text{calculada}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm ³)	Error (%)
0,508	0,590	0,376	2,637	2,700 [Goodfellow Catalogue]	2,300

Tabla 4.8: Comparación de densidad determinada con TMA y densidad teórica para muestra de aluminio.

Como se puede ver, el error cometido en la medida del aluminio sólido es del 2,3% por lo que el método para determinar densidad de sólidos en TMA puede darse por válido.

Muestras líquidas

En el caso de una muestra líquida se ha introducido en el portamuestras de líquido un aceite patrón de densidad (S60). Se introduce el aceite en el portamuestras con ayuda de una jeringuilla llenando en exceso. Una vez introducida la muestra, se hace presión con el pistón que hace de tapa para expulsar el exceso de muestra y las burbujas. Se comprueba que no haya ninguna burbuja en el líquido que pudiera introducir error y se coloca en el soporte tal y como indica la figura 4.20.

La medida de variación de longitud se ha realizado entre 10°C y 50°C a 1K/min y con corrección de blanco. Como se ha indicado, con el TMA se determina longitud de la muestra y al aplicar un programa de temperatura, la variación de la longitud en ese programa de temperatura.

La densidad de la muestra se determina como cociente entre la masa de la muestra y su volumen total. Debido a que el portamuestras no es un cilindro perfecto el volumen total viene dado por la ecuación 4.9:

$$V_t = \Pi r^2 h_t + V_c \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Donde

V_c es un volumen de corrección en cm^3

r es el radio del portamuestras en cm. Normalmente 0,5cm.

h_t es la altura de la muestra medida como L por el TMA, en cm.

V_c se calcula llenando el portamuestras con agua, midiendo la masa de agua, la longitud de muestra medida y la densidad del agua a temperatura ambiente. Para el portamuestras utilizado este V_c es de $0,0617 \text{ cm}^3$.

El programa permite exportar el valor de longitud de la muestra a cada temperatura, de forma que se puede determinar el volumen de muestra a cada temperatura según la ecuación 4.9. La densidad a cada temperatura se calcula a partir de la masa de la muestra, que no varía a lo largo del ensayo, y el volumen calculado a cada temperatura.

En la tabla 4.9 se muestran los resultados obtenidos para la muestra de aceite patrón, la comparación con los valores teóricos y el error calculado.

Muestra	Temperatura (°C)	$\rho_{\text{calculada}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{teórica}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Error (%)
S60	38	0,8689	0,8613	0,89
S60	50	0,8690	0,8537	1,79

Tabla 4.9: resultados obtenidos para aceite patrón y comparación con valores teóricos

Como puede verse el error obtenido es menor del 2% además no se ha observado salida de la muestra del portamuestras por lo que el método para determinar densidad de líquido en TMA puede darse por válido.

Además se han realizado medidas en sólido y en líquido en el portamuestras de líquido sobre octadecano. La medida se ha realizado entre 0°C y 70°C a 1K/min y utilizando una muestra de longitud inicial 1,3841mm. En la tabla 4.10 se muestran los resultados obtenidos a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	Estado	$\rho_{\text{obtenida}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{teórica}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Error (%)
20	Sólido	0,794 (TMA)	0,784 [Yücel 2005]	1,31
30	Líquido	0,790 (TMA)	0,775 [Johansen 1960 /Kenisarin 2014]	1,90

Tabla 4.10: Comparación de resultados de octadecano teóricos y medidos.

Como puede verse el error cometido, tanto en sólido como en líquido, es menor del 2% por lo que se puede dar por válido el método de determinación de densidad en función de la temperatura con TMA para materiales de cambio de fase.

4.3.2 Comparación de medidas con ambos métodos

Con el fin de comparar los resultados obtenidos en líquido con ambos métodos se han seleccionado dos materiales de cambio de fase. Se han medido RT27 y una de las parafinas mostradas en el capítulo 5, la parafina 1. Además se muestra la comparación de las medidas hechas con el octadecano.

En primer lugar se ha medido RT 27 por presentar mayor viscosidad en estado fundido y por tanto era de esperar que su determinación fuera más sencilla. Para la medida en TMA, la muestra se ha preparado fundiendo la parafina, se ha introducido en estado líquido en el portamuestras con ayuda de una jeringa y llenando en exceso. Una vez introducida la muestra, se hace presión con el pistón que hace de tapa para expulsar el exceso de muestra y las burbujas.

Finalmente, se deja solidificar totalmente. Si no se hace suficiente presión o no se deja solidificar lo suficiente, al colocar el portamuestras lleno para medir su longitud, la medida no es estable porque el palpador sigue bajando y si se fija uno de estos valores como longitud inicial cuando comienza a medir parece que esté contrayendo en el segmento de isoterma. La medida se ha realizado entre 15°C y 75°C a 1K/min, con isoterma inicial de 10 minutos y con blanco o línea de corrección previa. La densidad se ha calculado a partir de los valores de volumen de la muestra a las temperaturas de 40°C, 45°C y 50°C usando la ecuación 4.9. En este caso, el valor del volumen de corrección V_c es de 0,0288cm³.

En el caso de la medida en el densímetro, se ha introducido la muestra fundida con ayuda de una jeringa en la celda del densímetro y las medidas se han realizado a 40°C, 45°C y 50°C con ajuste a 40°C, 45°C y 50°C con agua y aire seco.

En la siguiente tabla pueden verse los valores de densidad calculados a partir de las medidas del TMA comparados con los valores de densidad obtenidos con el densímetro para dos muestras distintas con dos tamaños de muestra diferentes.

Masa de muestra (g)	L ₀ del ensayo (mm)	Temperatura (°C)	Densidad calculada con medidas TMA (g/cm ³)	Densidad medida con DM40 (g/cm ³)	Diferencia entre TMA y densímetro (%)
0,1950	2,5704	40	0,8336	0,7758	7,45
0,1950	2,5704	45	0,8297	0,7725	7,40
0,1950	2,5704	50	0,8258	0,7707	7,14
0,21887	3,1301	40	0,7866	0,7758	1,39
0,21887	3,1301	45	0,7830	0,7725	1,36
0,21887	3,1301	50	0,7797	0,7707	1,17

Tabla 4.11: Comparación de medidas de densidad con TMA y densímetro (RT27)

En la tabla se puede ver que con mayor cantidad de muestra en el TMA los resultados son más similares a los obtenidos con el densímetro. El fabricante no tiene experiencia con el portamuestras porque está específicamente fabricado para nuestra aplicación por lo que se debe seguir trabajando en la explicación de la diferencia mayor con menor cantidad de muestra.

Es de esperar que con menor cantidad de muestra, la detección sea peor.

Además se comparó con el dato de densidad suministrado por Rubitherm en la ficha técnica del producto RT27 aunque en este caso el fabricante no cita el método por el que se han realizado las medidas. En la tabla 4.12 puede verse esta comparación.

Masa de muestra (g)	L _o del ensayo (mm)	Temperatura (°C)	Densidad calculada con medidas TMA (g/cm ³)	Densidad medida Rubitherm (g/cm ³)	Diferencia calculada (%)
0,1950	2,5704	40	0,8336	0,76	9,69
0,1950	2,5704	15	0,9444	0,88	7,32
0,21887	3,1301	40	0,7866	0,76	3,49
0,21887	3,1301	15	0,8861	0,88	0,69

Tabla 4.12: Comparación de medidas de densidad con TMA y valores del fabricante (RT27: valores de densidad en www.rubitherm.com)

Como puede verse, también en este caso las mayores diferencias se producen en el caso de la muestra más pequeña aunque al no disponer del método de medida utilizado no se trata de una validación sino de una comparación. No podemos determinar qué valor es el más correcto.

Tras la medida de RT27 se realizaron medidas sobre la parafina 1 cuya caracterización completa se muestra en el capítulo 5. En este caso la viscosidad de la muestra en estado fundido es menor. Por lo tanto uno de los problemas es que tras el cambio de fase la muestra fugue del portamuestras, lo que invalida la medida porque la longitud medida no es válida. Esto puede detectarse en la gráfica obtenida porque se produce un brusco descenso de la longitud y al extraer la muestra del horno se observa muestra en la parte exterior del portamuestras. En la figura 4.20 puede verse un ejemplo de portamuestras con fuga de muestra al exterior. Se distingue del portamuestras vacío en que se puede observar una pequeña cantidad de parafina que parece sellar la parte donde se unen la base y el pistón que hace de tapa. Tras realizar varias pruebas se ha llegado a la conclusión de que se debe preparar la muestra con la cantidad justa de muestra para que no exista fuga. La máxima cantidad de muestra que puede introducirse en el portamuestras es la que corresponde a una longitud de 6mm aunque para asegurar que no quede con un llenado excesivo no debería llenarse por encima de 4mm que corresponde a dos terceras partes del máximo.

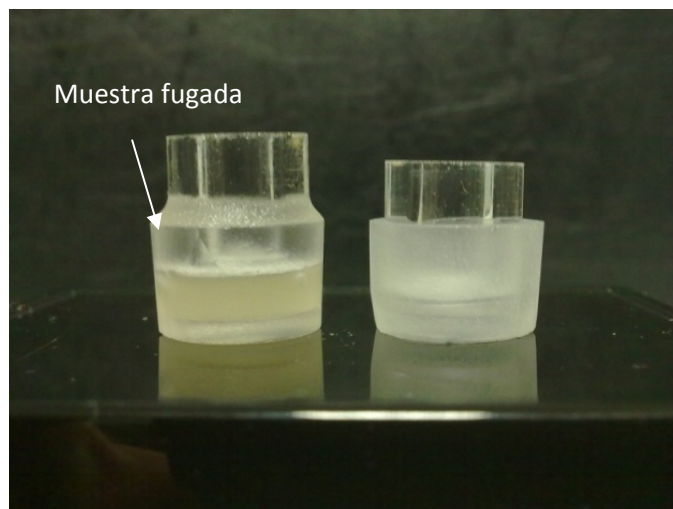


Figura 4.20: Comparación de portamuestras vacío con portamuestras con muestra fugada

Las medidas fueron realizadas entre 0°C y 70°C a 1K/min con isoterma inicial de 10 minutos y blanco o línea de corrección previa. En este caso el volumen de corrección, V_c , es de 0,0256 cm³. La densidad se calcula de la forma ya descrita a partir de los valores de longitud de la muestra a cada temperatura.

En el caso de las medidas con el densímetro, se introdujo la muestra fundida con ayuda de una jeringa en la celda del densímetro y se realizaron medidas a 60°C y 70°C con ajuste a 50°C.

En la tabla 4.13 se muestran los resultados de densidad obtenidos por ambos métodos y la diferencia entre ellos. En este caso se han realizado seis medidas en el TMA con distintos tamaños de muestra para poder comprobar su relación con las diferencias entre ambos métodos.

L _o del ensayo (mm)	Temperatura (°C)	Densidad calculada por medidas TMA (g/cm ³)	Densidad medida con DM40 (g/cm ³)	Diferencia calculada (%)
0,6957	60	0,9800	0,7758	26,32
0,6957	70	0,9800	0,7692	27,41
0,7298	60	0,8404	0,7758	8,33
0,7298	70	0,8403	0,7692	9,24
1,0962	60	0,7597	0,7758	2,08
1,0962	70	0,7597	0,7692	1,23
1,1277	60	0,7795	0,7758	0,47
1,1277	70	0,7795	0,7692	1,33

L _o del ensayo (mm)	Temperatura (°C)	Densidad calculada por medidas TMA (g/cm ³)	Densidad medida con DM40 (g/cm ³)	Diferencia calculada (%)
1,1658	60	0,7637	0,7758	1,56
1,1658	70	0,7637	0,7692	0,71
1.2643	60	0,7647	0,7758	1,43
1.2643	70	0,7648	0,7692	0,57

Tabla 4.13: Comparación de medidas de densidad con TMA y densímetro (Parafina 1).

En la figura 4.21 se muestran los valores de la tabla representados. Se ha realizado la media de diferencias encontradas para cada longitud inicial.

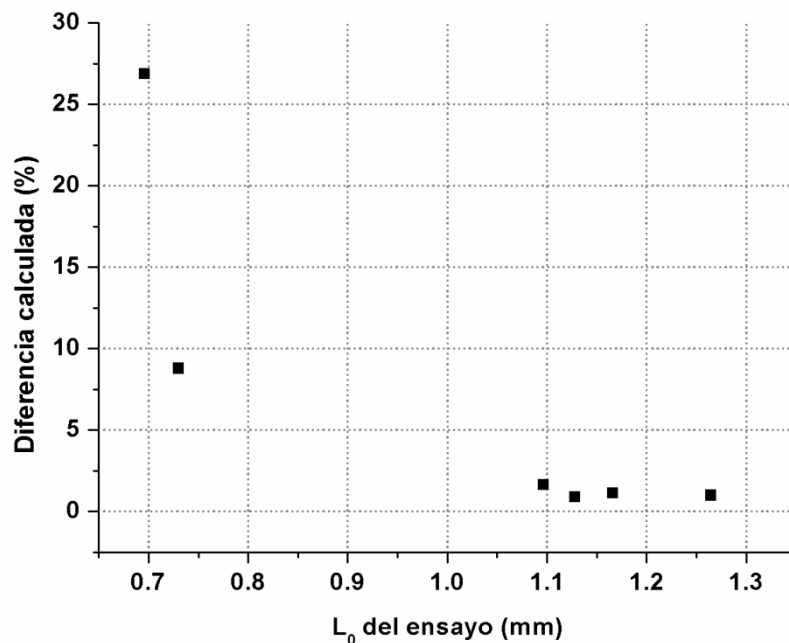


Figura 4.21: Diferencia entre TMA y densímetro en función de la longitud inicial del ensayo

Como puede observarse, las menores discrepancias entre los dos métodos se encuentran en los ensayos realizados en muestras de longitud inicial (L_o) mayor de 1,1mm. La causa puede estar en la relación entre la cantidad de muestra y el tamaño del portamuestras que en vacío está entre 11,7mm y 12,3mm. No son todos los portamuestras iguales porque se realizan a mano. En las muestras más pequeñas, el tamaño de la muestra corresponde aproximadamente al 5% del tamaño del portamuestras por lo que es posible que la detección de su variación sea peor. En las muestras más grandes esta relación está más cercana al 10% del tamaño del portamuestras y por tanto se introduce menos error de esta forma. Como conclusión se obtiene que el llenado del portamuestras debería ser mayor de 1,1mm para obtener menor error y menor de 4mm para evitar fugas de muestra tras el cambio de fase.

Además, como se ha descrito en la puesta en marcha de ambos equipos, se ha medido n-octadecano. En la tabla 4.14 se muestran los resultados obtenidos a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	Estado	$\rho_{\text{obtenida}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{teórica}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Error (%)
20	Sólido	0,794 (TMA)	0,784 [Yücel 2005]	1,31
30	Líquido	0,790 (TMA)	0,775 [Johansen 1960 /Kenisarin 2014]	1,90
30	Líquido	0,7755 (densímetro)	0,775 [Johansen 1960 /Kenisarin 2014]	0,06

Tabla 4.14: Comparación de determinación de densidad de octadecano con TMA en portamuestras para líquidos con el valor teórico.

Como puede verse el error cometido tanto en sólido como en líquido es menor del 2% en el caso del TMA y menor del 0,1% en el densímetro por lo que se confirma que ambos métodos son válidos para determinar densidad de materiales de cambio de fase. Al obtenerse medidas con menor error con el densímetro, estas medidas pueden servir para comprobar las realizadas en líquido con el TMA.

4.4 Determinación de difusividad térmica

Tal y como se ha descrito en el capítulo 2, la determinación de difusividad térmica se lleva a cabo con el LFA 457 de Netzsch, en adelante LFA, que es el equipo seleccionado y disponible en el laboratorio donde se ha desarrollado esta tesis.

El rango de temperatura del LFA es de 20°C hasta 1100°C. Aunque en realidad sólo se usa hasta 600°C como máximo porque tanto el DSC, con el que se determina capacidad calorífica específica, como el TMA, con el que se determina densidad, su rango de temperatura es hasta 600°C.

En la figura 2.13 se muestra el esquema del equipo y pueden verse cada una de las partes más importantes del mismo.

Tal y como se ha descrito en el capítulo 2, la técnica de laser flash se diseñó inicialmente para medidas en sólido aunque tal y como se vio en el citado capítulo, se han diseñado distintos portamuestras adaptados a distintos tipos de muestra. En concreto, en el caso de los materiales de cambio de fase medidos en la presente tesis se ha utilizado sobre todo el portamuestras de líquidos de Pt/Rh.

4.4.1 Preparación de la muestra:

Lo más importante a la hora de la preparación de la muestra es asegurar los siguientes aspectos:

- Homogeneidad en el flujo de calor. La muestra debe ser lo más plana posible en ambas superficies (inferior y superior) y además la muestra debe ser rociada con grafito si se trata de una muestra no porosa. Si se trata de una muestra porosa se rocía con grafito con un tratamiento especial que se detalla más adelante.
- Correcta detección de temperatura en la superficie superior. Para ello se rocía la superficie superior con grafito porque de esta forma el sensor de IR detecta mejor la muestra.
- Uniformidad del espesor y espesor conocido. Tal y como se ha indicado la difusividad térmica está relacionada con el cuadrado del espesor. Si el espesor no es uniforme o si este no se determina correctamente, se introduce un valor de espesor que no es el real de la muestra y esto introduce un error elevado en el resultado.
- Correcto llenado del portamuestras de líquido. Si el portamuestras no está completamente lleno, quedará una capa de aire, se estará midiendo muestra y aire, y tomando el espesor como si fuese sólo muestra. Además con la existencia de aire en la parte superior de la muestra no se asegura el contacto térmico entre la muestra y la parte superior del portamuestras.

En el caso de las muestras sólidas, estas deben tener el diámetro adecuado para poder colocarlas en el portamuestras (12,7mm o 25,4mm en función del portamuestras utilizado). En la figura 4.22 se puede ver el portamuestras de 12,7mm con una muestra patrón en su interior.



Figura 4.22: Portamuestras de sólido de 12,7mm vacío y con muestra de patrón en su interior

En la figura 4.23 se muestra el portamuestras de 25,4mm en el que pueden colocarse muestras sólidas más grandes o el portamuestras para líquidos poco viscosos.

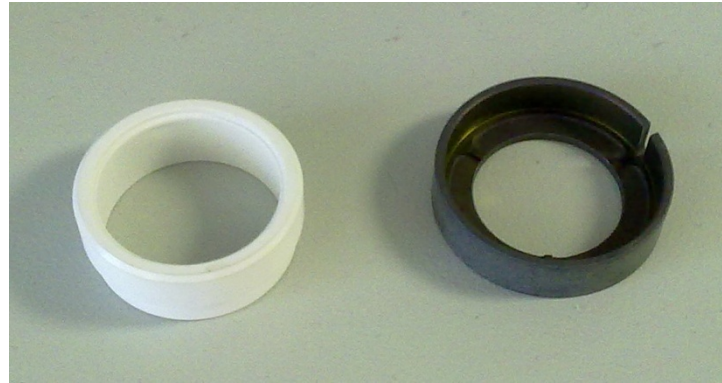


Figura 4.23: Portamuestras de sólido de 25,4mm

Como puede verse, ambos portamuestras dejan la parte inferior de la muestra expuesta para que pueda incidir el laser.

En la figura 4.24 se muestra la colocación de los soportes y los portamuestras en el equipo.

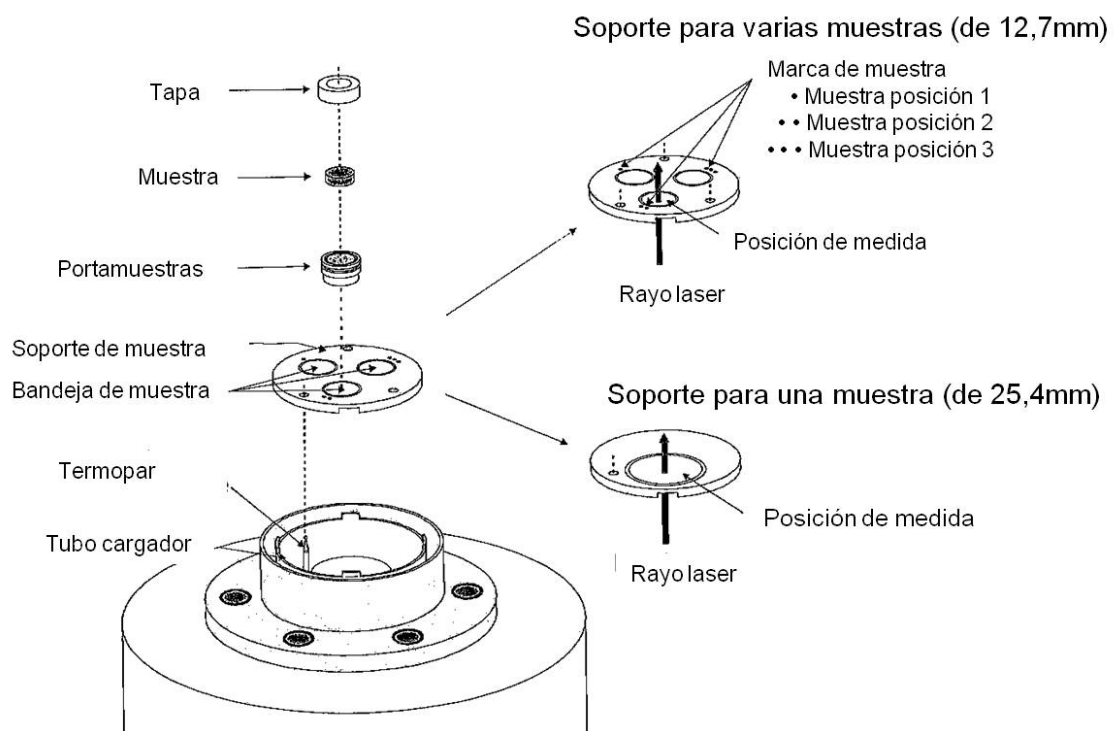


Figura 4.24: Esquema de la colocación de los portamuestras en el horno del LFA 457 de Netzsch [manual LFA 457 de Netzsch]

Como puede verse, en el caso de las muestras de 12,7mm el soporte permite medir tres muestras a la vez. Cuando se utiliza el portamuestras de mayor tamaño solo es posible la medida de una muestra cada vez que queda colocada en la posición 2.

Si la cantidad de grafito es lo suficientemente fina en relación con el espesor de la muestra, se garantiza que no afecta a la medida y no es necesario aplicar el modelo de 3 capas que se describe más adelante [Lim 2009]. Para asegurar que la capa es fina, el grafito se deposita con ayuda de un aerosol.

Si la muestra es porosa al rociar con grafito este penetrará en la muestra y falseará el resultado. En este caso la muestra se recubre en sus superficies inferior y superior con papel de aluminio adherido con silicona conductora. El grafito se rocía sobre el papel de aluminio. En medidas realizadas con este método sobre muestras patrón, se ha comprobado que el error en la medición es menor del 7%.

En el laboratorio en el que se ha desarrollado este trabajo existen dos opciones para determinar el espesor de la muestra: Con micrómetro y con el TMA descrito en el apartado 4.3.

Como ya se ha adelantado, en el caso de los PCM se ha utilizado un portamuestras para líquidos. En este caso las medidas han sido realizadas con el portamuestras de Pt/Rh. El portamuestras para líquidos poco viscosos ha sido probado recientemente pero se debe seguir trabajando con el suministrador en el diseño del mismo. Los resultados de momento no han sido satisfactorios. Se han obtenido errores en la medida del agua en torno al 30% frente a los obtenidos con el portamuestras de Pt/Rh con agua mostrados en el capítulo 5 que están en torno al 10%.

En la figura 2.14 se muestra el esquema del portamuestras de líquido Pt/Rh. La muestra queda confinada entre la tapa y el crisol. Como ya se ha indicado, es importante tanto que el hueco entre ellos quede completamente lleno de muestra como que el espesor de esta sea lo más homogéneo posible.

Como en el caso de las muestras líquidas, también es necesario rociar con grafito. El grafito se rocía sobre la tapa y sobre la parte inferior del portamuestras tal y como se muestra en la figura 4.25.

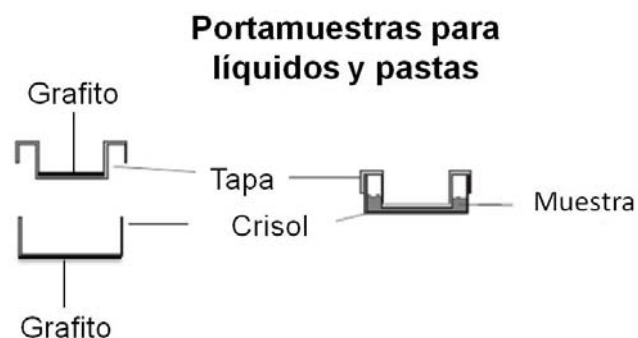


Figura 4.25: Disposición del grafito en el portamuestras para líquidos y pastas [adaptado de Blumm 2007]

En la tapa, el grafito se coloca solamente en la parte plana central que es la zona donde la muestra está en contacto con el portamuestras. En la figura 4.26 se muestra el portamuestras de líquido preparado para introducir en el LFA.



Figura 4.26: portamuestras de Pt/Rh para líquidos sobre el portamuestras de sólido

El portamuestras de líquido se coloca sobre el portamuestras de la muestra sólida pero sin la tapa tal y como se muestra en la figura 4.26. Y ambos portamuestras sobre el soporte tal y como se muestra en la figura 4.24 y se cierra el horno.

4.4.2 Preparación del equipo

El sistema de refrigeración del modelo disponible es un baño termostático. El detector se refrigera con nitrógeno líquido para evitar sobrecalentamientos, por lo que antes de realizar la medida se debe llenar el Dewar del detector con nitrógeno líquido. La atmosfera utilizada es como en el caso del DSC y del TMA, de nitrógeno para que sea inerte. Para generar la atmósfera inerte más rápidamente el equipo dispone de un sistema de vacío que elimina el aire del horno de medida y un sistema de llenado rápido que lo reemplaza por nitrógeno o el gas seleccionado. Además cuando se realizan medidas a temperatura muy próxima al ambiente o ligeramente por debajo es conveniente eliminar correctamente el aire presente en el horno para evitar condensaciones de agua que dificultan la detección. En el caso de muestras acuosas no es recomendable utilizar vacío y llenado rápido porque en el momento de hacer vacío la muestra se evapora. En este caso es más recomendable usar solo el llenado rápido y que el nitrógeno desplace el aire del horno.

Los parámetros que deben seleccionarse para realizar el ensayo se muestran en la tabla 4.15.

Parámetro	Rango	Significado	Observaciones
Voltaje	Entre 1538V y 2978V	Energía del laser	No varía en el modo automático
Ganancia del amplificador	1-127	Relacionado con la altura de la señal del detector para un voltaje constante	Varía en el modo automático
Duración de la adquisición de la señal	50ms-50.000ms	Tiempo de medida de la señal del detector	Varía en el modo automático y además puede variarse en el cálculo tras la medida

Determinación de propiedades

Parámetro	Rango	Significado	Observaciones
Filtro	10%, 25% y 100%	Aplica un filtro que impide que toda la energía transmitida por el laser llegue a la muestra	No varía en el modo automático

Tabla 4.15: Parámetros que deben seleccionarse al realizar la medida

El rango a seleccionar en cada uno de estos parámetros depende del tipo de muestra y no se conocen antes de realizar las primeras medidas por lo que debe ajustarse para cada tipo. La combinación de los parámetros debe ser tal que permita que llegue suficiente señal al detector pero no demasiada para no poner el riesgo el mismo por sobreexposición. Muestras muy conductoras requerirán bajos voltajes, bajas ganancias y filtros bajos (que no permitan que toda la energía del laser llegue a la muestra). Para muestras poco conductoras o que contengan aire se deberá ir aumentando el voltaje, la ganancia y el filtro de forma que llegue más energía del laser a la muestra. En general, lo mejor es comenzar con voltajes bajos y si se obtienen señales bajas en el detector ir aumentando, voltaje, ganancia y filtro hasta obtener la combinación adecuada.

Además de los parámetros relacionados con el laser, se deben introducir las temperaturas a las que se desea determinar la difusividad. Se debe tener en cuenta que el método sólo es válido para estados monofásicos porque durante el cambio de fase la energía suministrada por el laser se invierte en el cambio de fase sin modificarse la temperatura de la muestra. El método está basado en el aumento de la temperatura de la muestra en el lado contrario al que recibe el pulso por lo que se determinará la difusividad térmica en sólido y en líquido. Tal y como se ha adelantado, en el caso de muestras sólidas el modelo de medida es en una capa de forma que se determina la difusividad de la muestra directamente. En el caso de los PCM al introducir la muestra en el portamuestras de líquidos, el método de medida es en tres capas. Se introduce la difusividad térmica del material del que está elaborado el portamuestras que en el caso de las medidas realizadas es Pt/Rh y el programa calcula la difusividad de la muestra a partir de la medida. Además se debe seleccionar un modelo de cálculo que sea adecuado. Estos modelos se detallan más adelante. En el momento de programar la medida no tiene mucha importancia porque el modelo de cálculo se debe modificar con posterioridad en el análisis de resultados y de esta forma seleccionar el modelo que mejor permita simular los valores medidos. Por último se introducen las temperaturas a las que se desea medir. En general se programan cinco disparos por cada temperatura para poder disponer de cinco valores en las mismas condiciones.

Una vez preparado el programa, el equipo realiza los distintos disparos y calcula la difusividad según el modelo seleccionado siempre que la señal que le llega al detector es suficiente. Si no lo es, el programa modifica de forma automática la ganancia y la duración de la adquisición de datos hasta que se alcanzan valores de señal adecuados.

La difusividad térmica se calcula a partir del espesor de la muestra y el valor del tiempo en el que se alcanza la mitad de la señal máxima según la ecuación 4.9

$$\alpha = 0,1388 \cdot \frac{L^2}{t_{1/2}} \text{ Ecuación 4.10 [Parker 1961]}$$

Donde α es la difusividad térmica en (m^2/s), L es el espesor de la muestra (en m) y $t_{1/2}$ es el tiempo (en s) en el que se alcanza la mitad de la altura máxima de la señal que se ha descrito anteriormente. Si se selecciona un modelo que no se ajuste a la señal medida, tal y como puede verse en la figura 4.28, el $t_{1/2}$ seleccionado para el cálculo será muy distinto a lo que realmente se ha medido y el error será mayor.

Según Lim 2009 y A. Cezairliyan 1994 la ecuación sólo es válida si se cumplen unas determinadas condiciones. En la tabla 4.16 se describe la justificación del cumplimiento de cada una de ellas.

Hipótesis	Justificación de cumplimiento
La anchura del pulso de luz es despreciable	En la figura puede verse que la anchura del pulso de luz es despreciable comparado con la señal
El calentamiento debido al pulso es uniforme en la cara contraria a la que incide	Rociando con grafito la cara contraria a la de incidencia del laser se asegura un calentamiento uniforme
No hay pérdidas de calor durante la medida después del pulso	Si la señal del modelo (línea roja) desciende significa que se están produciendo pérdidas. Se debe adecuar la duración del tiempo de observación para despreciar esa señal del cálculo (ver figura 4.32)
La muestra es uniforme y homogénea	Se asegura usando muestras lo más homogéneas y uniforme posible. Si no es una muestra homogénea se pueden ensayar varias muestras del mismo material.
La muestra no es transparente a la luz generada por la fuente de calor	Esto se asegura rociando con grafito las dos caras de la muestra.

Tabla 4.16: Comprobación del cumplimiento de las hipótesis para que la ecuación 4.10 sea válida

Cuando la medida ha terminado es necesario calcular el resultado utilizando el modelo de cálculo adecuado en función del tipo de medida realizada. Los modelos de cálculo disponibles dependen de la forma de medir. Para las medidas en 3 capas (las medidas que se realizan en los PCM) los modelos son los siguientes:

- Adiabático: Supone que toda la energía del pulso se absorbe instantáneamente, las propiedades termofísicas se mantienen constantes en la pequeña variación de temperatura que se produce durante la medida, la conducción es unidimensional y las pérdidas de energía son despreciables.
- Pérdidas de calor: Mejora del modelo anterior en el que se tienen en cuenta las pérdidas que puedan producirse en la medida. Este modelo es unidimensional y es el que mejor se ajusta en las medidas con portamuestras de líquido.

Para las medidas en sólido (una capa) los métodos disponibles en el programa de análisis son los siguientes:

- Adiabático: El mismo modelo descrito para la medida en líquido
- Cowan: Modelo de cálculo que añade un término para tener en cuenta las pérdidas de energía que pueden producirse. Como en el modelo adiabático, supone conducción unidimensional.
- Mehling o de radiación: Modelo de cálculo que añade un término de corrección para muestras semitransparentes.
- Cape-Lehman: Modelo de cálculo en el que se tienen en cuenta las pérdidas de energía. Es el único modelo que supone conducción en dos dimensiones. Es el más completo y el que mejor se ajusta en el caso de las muestras sólidas no semitransparentes.

En la figura 4.27 se puede ver la imagen de la señal medida, en azul, junto con la calculada con el modelo en rojo.

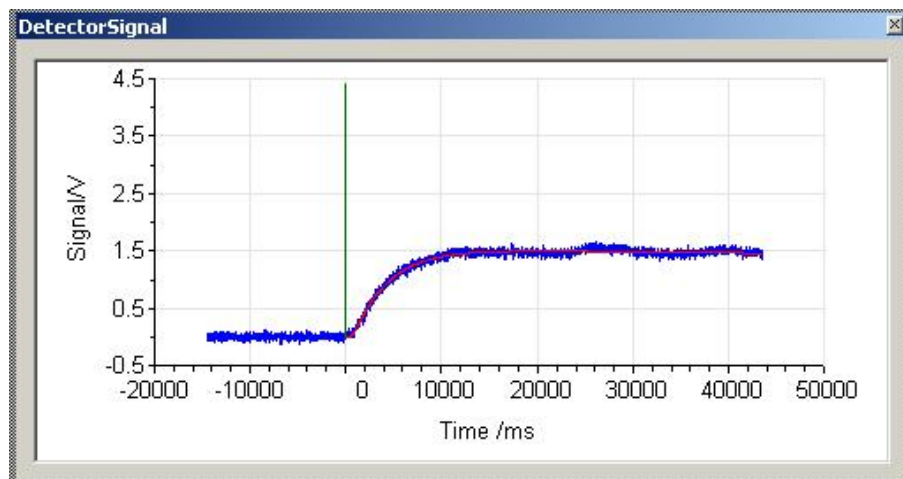


Figura 4.27: Imagen de la señal que llega al detector (en azul) comparada con el modelo calculado (en rojo).

La figura 4.27 es un ejemplo de buen ajuste del modelo de cálculo a la señal medida.

En las figuras 4.28 y 4.29 se puede ver la diferencia entre el ajuste de diferentes modelos en el caso de una parafina.

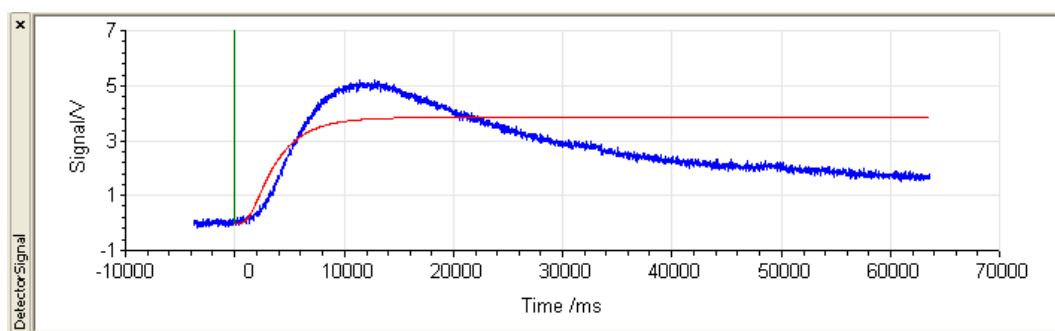


Figura 4.28: Comparación de señal del detector y modelo adiabático

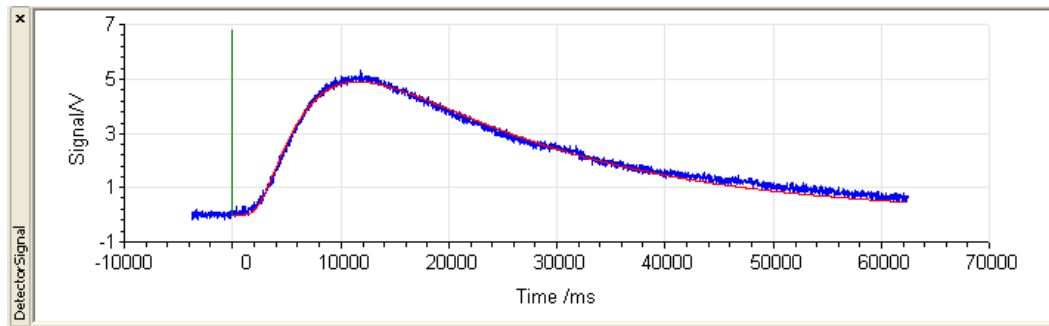


Figura 4.29: Comparación de señal en el detector y modelo pérdidas de calor

Como puede verse, el modelo de pérdidas de calor se ajusta mejor a lo medido en el detector y por tanto el error en el cálculo será menor.

En general, en el caso de muestras en una capa (sólidos) el modelo que mejor se ajusta es el definido por Cape y Lehman [Cape 1963]. En la figura 4.30 se puede ver la comparación de la señal obtenida en el detector y el modelo Cape Lehmann para una muestra de pirex.

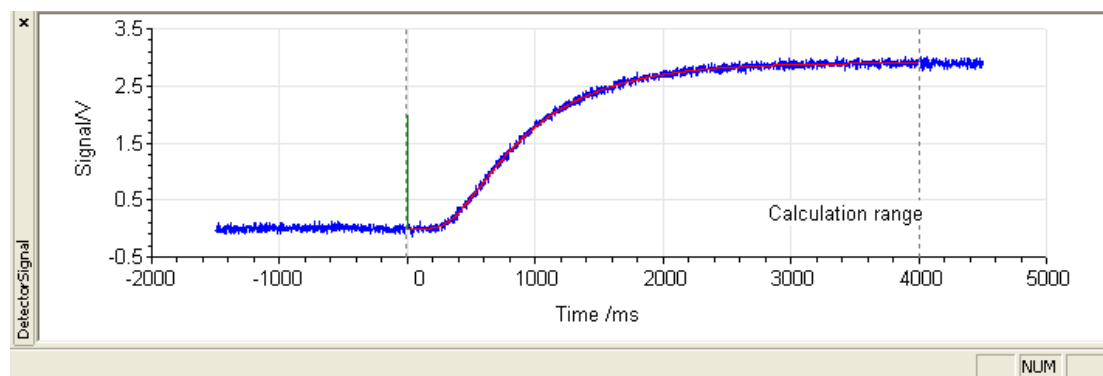


Figura 4.30: Comparación de señal del detector y modelo Cape Lehmann para muestra de pirex

Como puede verse el modelo se ajusta a la señal del detector.

Se ha comparado con el resultado con otros modelos disponibles para sólido:

- Adiabático: El ajuste es similar pero el error obtenido al comparar el valor de difusividad con el valor teórico está en torno al 0,7% frente al 0,38% obtenido con el modelo de Cape-Lehmann
- Cowan: El error es ligeramente inferior, 0,3% frente al 0,38% del obtenido con Cape-Lehmann pero el ajuste es peor porque el modelo es menos desarrollado.

En la figura 4.31 se puede ver cómo se ajusta el tiempo de observación para que se cumpla la tercera condición de la tabla 4.16. Las líneas verticales punteadas marcan el rango de tiempo de observación tenido en cuenta en la medida de la difusividad. Se debe tomar el rango de cálculo en el que el modelo se ajusta a la señal medida. En algunas medidas tras un largo periodo de observación el modelo se aleja de la señal medida. En estos casos se debe descartar la zona en la que se alejan seleccionando sólo la zona en la que coinciden.

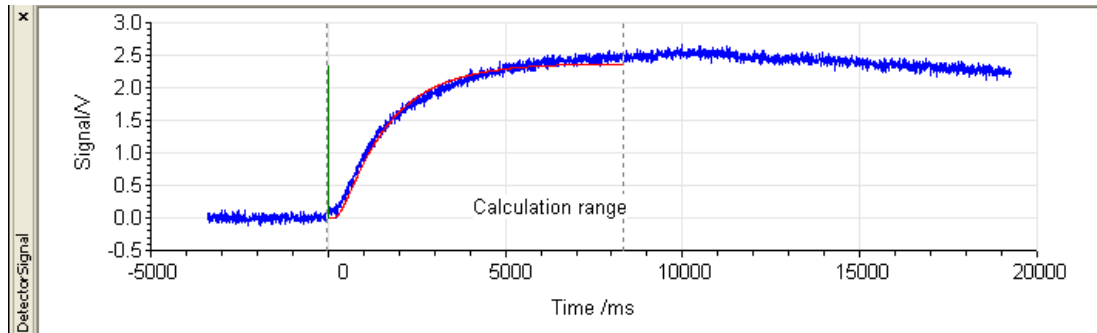


Figura 4.31: Modificación del tiempo de observación en el cálculo.

4.5 Determinación de conductividad térmica

La conductividad térmica se calcula a partir de los valores de densidad, capacidad calorífica y difusividad térmica a través de la ecuación 2.5:

La metodología de obtención de las tres magnitudes necesarias se ha descrito en los apartados 4.2, 4.3 y 4.4.

En el caso de la difusividad térmica se calcula la media de los 5 disparos realizados a cada temperatura. La temperatura de medida de la difusividad térmica es la que se toma como referencia para las otras dos magnitudes.

Para la densidad se utilizan los valores obtenidos en el densímetro porque son los que menor incertidumbre presentan. Se calcula la recta de densidad en función de la temperatura y se calcula la densidad a la temperatura a la que se ha medido la difusividad.

La capacidad calorífica se calcula también a la temperatura a la que se ha medido la difusividad en la curva de capacidad calorífica medida en el DSC.

En el caso de la conductividad también se está realizando un test intercompártivo con laboratorios de distintas instituciones como en el caso de la curva entalpía-temperatura dentro del marco de la Task 42-Annex 29. En este caso los participantes son el ZAE Bayern de Alemania y el laboratorio en que se ha desarrollado esta tesis. La sustancia a ensayar es n-octadecano. La misma utilizada en el test intercompártivo de curva entalpía-temperatura. En el caso del ZAE, las medidas se realizan con aguja caliente y en el laboratorio donde se ha desarrollado esta tesis la conductividad se ha calculado a partir de densidad, capacidad calorífica y difusividad térmica. Los primeros resultados obtenidos presentan diferencias significativas entre los valores encontrados incluso en una misma institución sobre distintas muestras.

En la tabla 4.17 se muestran las condiciones de ensayo utilizadas en el laboratorio donde se ha desarrollado la presente tesis para las tres magnitudes necesarias

Magnitud	Condiciones de ensayo
Capacidad calorífica	En DSC m=15mg, entre 10°C y 40°C a 0,2K/min
Densidad	Medida en sólido: TMA en portamuestras de pirex entre 0°C y 70°C a 1K/min con corrección de blanco Medida en líquido: Densímetro a 30°C con ajuste a 30°C con agua y aire.
Difusividad térmica	En LFA con portamuestras de Pt/Rh. V=1538V, Ganancia 127, tiempo de observación 6000ms filtro al 100%. Espesor de la muestra 0,518mm y 0,412mm. Medida a 20°C, 22°C, 25°C, 30°C, 33°C, 35°C y 37°C. 5 disparos a cada temperatura Con portamuestras de baja viscosidad V=1538V y 2018V, Ganancia 127, tiempo de observación 30000ms filtro al 100%. Espesor de la muestra 1,5mm. Medida a 20°C, 22°C, 25°C, 30°C, 33°C, 35°C y 37°C. 5 disparos a cada temperatura

Tabla 4.17: Condiciones de medida utilizadas en la determinación de conductividad térmica para el octadecano en el test interlaboratorio

Los resultados obtenidos con el portamuestras de Pt/Rh en sólido presentan ruido y una mala señal en el detector, quizá por medir a temperaturas demasiado próximas al cambio de fase. En estos puntos se obtiene además una alta dispersión de resultados tanto entre muestras como entre distintos disparos de una misma muestra. Entre disparos en una misma muestra la dispersión llega hasta el 30% y la diferencia encontrada entre distintas muestras está en torno al 25%. En el caso de muestras líquidas la señal en el detector es buena y no presenta ruido. La dispersión es menor, está en torno al 10% y la diferencia entre distintas muestras es del 15%. Comparado con valores de bibliografía en los que la conductividad se ha determinado con otros métodos como el plato caliente [Powell 1961] la diferencia encontrada está entre el 10% y el 20%. En el caso de los resultados con el portamuestras de líquidos poco viscosos los resultados encontrados son similares. Por el momento no se dispone de los resultados obtenidos en el ZAE Bayern. Como conclusión a estos primeros resultados se obtiene que será necesario seguir trabajando en la mejora del diseño del portamuestras de líquidos del LFA.

4.6 Determinación de viscosidad

En aplicaciones en las que el material no va a ser bombeado, la medida de viscosidad es importante para conocer los posibles movimientos convectivos dentro de encapsulados grandes. De esta forma se podrá simular y diseñar correctamente el sistema. Si el PCM va a ser bombeado la medida de la viscosidad se hace aún más necesaria para poder diseñar y simular correctamente la instalación.

4.6.1 Descripción del equipo

El equipo seleccionado fue el AR-G2 de TA instruments. En la figura 4.32 puede verse una imagen del equipo.



Figura 4.32: Imagen del reómetro AR-G2 [www.tainstruments.com]

Inicialmente se adquirió con la configuración horno y Dewar para nitrógeno líquido. Con posterioridad se adquirió también la configuración de plato Peltier. En la tabla 4.18 se muestran las diferencias entre cada una de las configuraciones.

Configuración	Rango de temperatura	Ventajas	Inconvenientes
Horno y nitrógeno líquido	Desde -150°C hasta 600°C	Rango de temperatura más amplio Permite atmósfera controlada	Pueden presentarse problemas de destrucción de la muestra en materiales poco viscosos y altos flujos de gas de la atmósfera
Plato peltier	Desde -40°C hasta 200°C	Muestra a la atmósfera o con solvent trap* por lo que no hay problemas de destrucción de muestra en materiales poco viscosos	Pueden presentar estratificación de muestra en ensayos a temperaturas lejanas a la ambiente. Aunque puede paliarse con geometrías calefactadas.

*El solvent trap es un accesorio para evitar que el disolvente de la muestra se evapore (ver figura 4.33).

Tabla 4.18: Diferencia entre la configuración horno y plato Peltier.

En la figura 4.33 se puede ver el esquema del solvent trap, que se coloca sobre la geometría y el plato Peltier para evitar la evaporación de la muestra durante la medida.

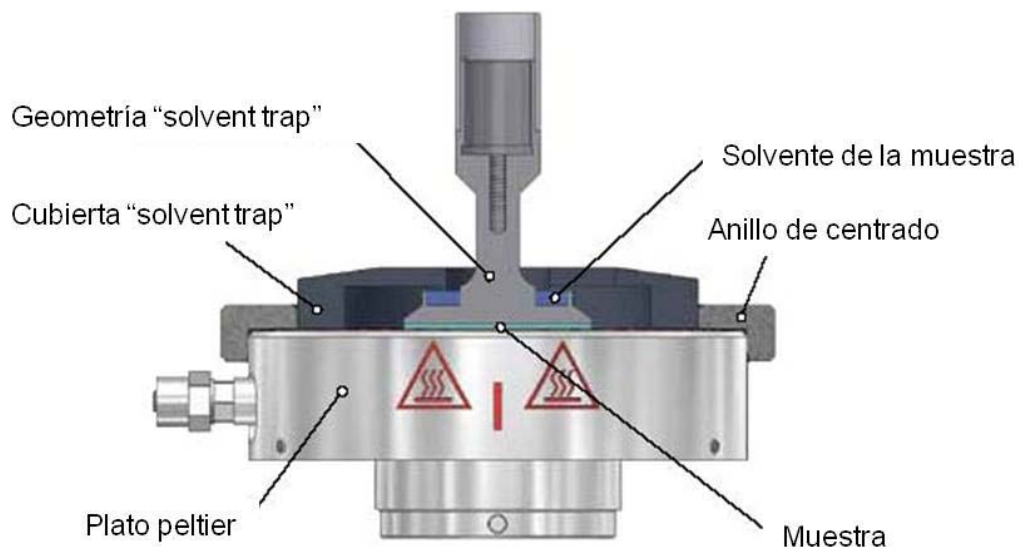


Figura 4.33: Esquema de solvent trap [www.tainstruments.com]

Como puede verse en el esquema, la geometría para solvent trap presenta un pequeño surco que debe llenarse del solvente presente en la muestra y así asegurar una atmósfera de solvente durante el ensayo que evite la evaporación en la muestra.

Las geometrías adquiridas junto con el equipo fueron plato-plato y cono-plato, en distintos tamaños para poder tener mayor versatilidad para distintas muestras. Otros tipos de geometrías como cilindros concéntricos y de pared doble no se seleccionaron porque son más apropiados para viscosidades mucho más bajas que las esperadas en los materiales de cambio de fase.

En la figura 4.34 se muestra un esquema de los distintos tipos de geometría y la posición de la muestra.

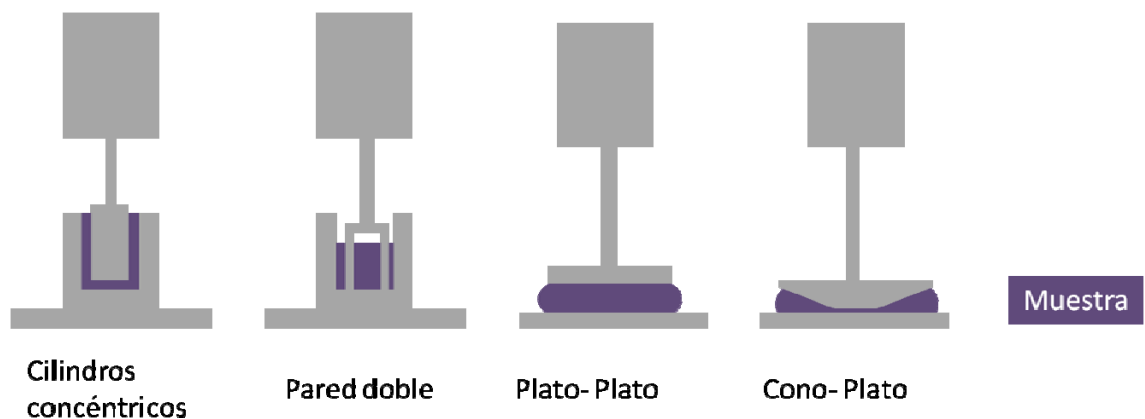


Figura 4.34: Esquema de las distintas geometrías y la colocación de la muestra

En la tabla 4.19 se muestran las diferencias entre ambas geometrías.

Geometría	Ventajas	Inconvenientes
Plato-plato	El espesor de la muestra o gap es variable, pueden realizarse ensayos con distintos espesores con una misma geometría. Permite realizar barridos y rampas de temperatura	El resultado no es constante en toda la geometría, depende del radio de giro. Aunque este problema se puede corregir con el programa del equipo. Pueden producirse pérdidas de muestra a altas velocidades de cizalla. Este problema puede solucionarse utilizando geometrías con superficie estriada (serradas).
Cono-plato	El resultado no depende del radio de giro	El espesor de la muestra depende del truncado de la geometría por lo que es fijo para cada geometría. No es adecuada para dispersiones con tamaño de partículas del mismo tamaño que el gap. No permite realizar barridos o rampas de temperatura.

Tabla 4.19: Diferencias entre plato-plato y cono-plato

Tras revisar las distintas opciones, la geometría más adecuada es el plato-plato porque permite medir en rampa de temperatura. En el caso del cono-plato el hecho de que el espesor de la muestra o gap deba ser fijo para cada geometría, porque depende del truncado, no permite realizar rampas de temperatura ya que con la temperatura el volumen de la muestra puede variar. Además, aunque pueda parecer una cuestión menos importante, dificulta la preparación de la muestra. Esto se produce porque con algunos materiales conseguir una correcta colocación de la muestra con un gap determinado puede resultar complicado.

El tamaño de la geometría se selecciona en función de la viscosidad de la muestra. Cuanto más baja es la viscosidad de la muestra mayor deberá ser el radio de la geometría utilizado.

4.6.2 Tipos de medidas:

Con el reómetro es posible realizar medidas en oscilatorio y en flujo. A continuación se muestran las diferencias entre ambos tipos de medidas.

4.6.2.1 Medidas en oscilatorio:

En este tipo de medidas se provoca una deformación oscilatoria de pequeña amplitud y se mide la respuesta o esfuerzo en la muestra. La diferencia entre la onda de entrada o estímulo y la de salida o respuesta se denomina ángulo de fase (δ). Si el ángulo de fase es igual a cero grados, la muestra se comporta como un sólido elástico y si el ángulo de fase es igual a noventa grados, la muestra se comporta como un líquido viscoso. Valores intermedios indican que la muestra presenta un comportamiento viscolástico y por tanto tiene una componente viscosa y otra elástica.

En los ensayos oscilatorios se determinan los módulos elástico (G') y viscoso (G'') y a través de ellos la viscosidad compleja (η^*) según la ecuación 4.11.

$$\eta^* = \sqrt{\left(\frac{G'}{w}\right)^2 + \left(\frac{G''}{w}\right)^2} \text{ Ecuación 4.11 [Barnes 1989]}$$

η^* es la viscosidad compleja [Pa s]

G' es el módulo elástico [Pa]

G'' es el módulo viscoso [Pa]

w es la frecuencia de la oscilación [Hz o s^{-1}].

4.6.2.2 Medidas en flujo

Las medidas en flujo son ensayos en los que se somete a la muestra a un esfuerzo continuo y se determina la deformación provocada. La viscosidad dinámica (η) es el cociente de ambos.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ Ecuación 4.12}$$

η es la viscosidad absoluta o dinámica. Se mide en Pa·s.

τ es el esfuerzo de corte o de cizalla que se define como la fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una determinada deformación y se mide en N/m^2 .

$\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte o de cizalla que se define como el cambio de velocidad a través de la distancia entre dos platos y se mide en s^{-1} .

Los ensayos para la determinación de la viscosidad de PCMs que van a ser encapsulados y por tanto en reposo se deben realizar a velocidades de cizalla muy bajas. El problema es que en ocasiones si la viscosidad del PCM en estado líquido es muy baja, se corre el peligro de entrar en la zona por debajo del torque mínimo del equipo y por tanto las medidas no son válidas.

Tal y como se ha indicado, la metodología utilizada para las medidas fue la establecida por la doctora Delgado en su tesis doctoral [Delgado 2013] y forma parte del trabajo de la COST Action TU0802 (Next generation cost effective phase change materials for increased energy efficiency in renewable energy systems in buildings). Además supone también una contribución a la Task 42-Annex 24 de la Agencia Internacional de la Energía (IEA). Se está comenzando un test interlaboratorio en medidas de viscosidad de materiales de cambio de fase que se coordina desde el laboratorio donde se ha desarrollado la presente tesis. En la tabla 4.20 se citan los equipos participantes.

Determinación de propiedades

Institución	Equipo
Universidad de Zaragoza	Reómetro de esfuerzo controlado TA Instruments con plato-plato de 40mm
Fraunhofer ISE	Reómetro de esfuerzo controlado Anton Para con plato-plato de 60mm y cilindros concéntricos.
Universidad de Bayreuth	Viscosímetro traslacional.

Tabla 4.20: equipos e instituciones participantes en el test interlaboratorio.

El primer paso ha sido medir en las tres instituciones un aceite de calibración en oscilatorio y en flujo en las condiciones descritas en el trabajo elaborado con el octadeno [Delgado 2012] y detalladas más adelante. Como resultado se obtiene que el reómetro con el que se consiguen errores menores es con el usado en el laboratorio en el que se ha realizado la tesis. Se obtienen errores entre el 1% y el 2% mientras que con el equipo del Fraunhofer los errores obtenidos están entre el 4% y el 9% con cilindros concéntricos y en torno al 4% con la geometría plato-plato. Con el viscosímetro traslacional los errores encontrados han sido de entre el 3% y el 9%. Se sigue trabajando en la comparación de resultados y en siguientes medidas.

4.7 Conclusiones: procedimientos de medida y recomendaciones

En este apartado se plasman las recomendaciones de medida para cada una de las propiedades termofísicas que se consideran más importantes para caracterizar un material de cambio de fase. Se han elaborado a partir de la participación y colaboración en los test interlaboratorio y con la experiencia adquirida en el manejo de los distintos equipos.

4.7.1 Curva entalpía-temperatura con DSC

Preparación de la muestra

El portamuestras más versátil es el de aluminio porque permite medir con tapa flotante o sellada y con orificio en la tapa o sin él.

1) Pesar el portamuestras vacío (base y tapa) en la balanza de precisión (precisión 0,1mg).

2) Colocar la muestra en el portamuestras asegurando un buen contacto térmico entre ambos. Para muestras tipo parafina fundir, solidificar en forma de gotas e introducir en el portamuestras. Para muestras tipo polvo realizar un calentamiento hasta fusión antes de comenzar a medir para eliminar el aire. Para muestras sólidas seleccionar un fragmento con una cara plana y colocar ésta en contacto con la parte inferior del portamuestras.

3) Si la medida es a una temperatura cercana a 600°C no sellar la celda para evitar deformaciones. Si la muestra es acuosa sellar la celda y no realizar orificio en la tapa para evitar evaporaciones durante la medida. En el resto de los casos realizar orificio en la tapa y sellar la celda.

4) Pesar el portamuestras con la muestra en la balanza de precisión y por diferencia con la masa del portamuestras vacío, obtener la masa de la muestra.

Preparación del equipo

5) Abrir la atmósfera seleccionada, en este caso es nitrógeno gas para que sea inerte.

6) Poner en funcionamiento el sistema de enfriamiento, en el caso del DSC Netzsch F3 Maia al ser nitrógeno líquido acoplado al equipo y a la botella se deben abrir las válvulas que comunican el Dewar con el equipo y el Dewar con el nitrógeno gas para conseguir presión. Aunque este paso dependerá del Dewar que se acople al equipo y su forma de presurizarlo.

Realización de la medida:

Se proponen las siguientes recomendaciones para la medida de la curva entalpía-temperatura de fusión en DSC:

5) Determinar cuál es la velocidad necesaria para medir en equilibrio. Para ello se mide una muestra a distintas velocidades cada una de ellas la mitad de la anterior y se comparan los picos obtenidos. Cuando la diferencia entre dos picos consecutivos es menor de 0,2K se considera que se alcanza el equilibrio. Tomar la menor velocidad de las dos.

6) Realizar la calibración de temperatura y sensibilidad con agua e indio en las mismas condiciones de velocidad de equilibrio. En el caso del DSC F3 Maia de Netzsch es necesario añadir sustancias adicionales: bismuto, estaño, cloruro de cesio, mercurio y galio.

7) Realizar la medida de la línea base en las mismas condiciones de velocidad y utilizando la calibración en temperatura y sensibilidad realizada en esas condiciones. La medida se realiza programando el equipo en los distintos segmentos de calentamiento y enfriamiento a la velocidad seleccionada en intercalando isoterma entre cada segmento. La forma de programarlo depende de cada equipo.

8) Realizar la medida de la muestra en las mismas condiciones.

9) Restar la señal de la línea base a la medida

10) En el caso de equipos con los que se obtiene línea base poco estable, realizar la corrección de la misma moviendo los valores negativos de la señal de la línea base a valores de cero.

11) Tomar como temperatura de cambio de fase el valor del comienzo del pico de cambio de fase

12) Realizar la integración de la curva de DSC (muestra menos línea base) entre dos temperaturas tales que se incluya como mínimo el pico de cambio de fase completo. Es recomendable tomar varios grados por debajo del comienzo del cambio de fase y varios grados por encima de su final para poder obtener la curva entalpía-temperatura no solo del cambio de fase. Esta integración debe hacerse de forma que se asegure que se tiene en cuenta la contribución latente y sensible de la entalpía. Por esta razón, en el caso del equipo Netzsch el tratamiento de datos no se realiza con el programa del equipo sino que se exportan los datos y se tratan con un programa de cálculo.

13) Si el DSC dispone de sistema de enfriamiento por nitrógeno líquido, debido a los problemas de control de temperatura a bajas velocidades de enfriamiento, realizar las medidas de enfriamientos por otro método como por ejemplo el T-history.

4.7.2 Capacidad calorífica específica

Los pasos de preparación de muestra y del equipo son comunes a lo descrito para la curva entalpía-temperatura, por lo tanto coinciden con los pasos 1 a 6 del apartado anterior.

Realización de la medida:

5) Realizar la medida de línea base a velocidad de 1K/min. No es necesario utilizar velocidades más lentas porque los resultados en los estados monofásicos son independientes de la velocidad. Utilizar solo el archivo de calibración de temperatura puesto que la calibración de la sensibilidad se realiza con el zafiro.

6) Medir zafiro y muestra con la corrección de la línea base.

7) Tratar los datos para obtener la capacidad calorífica específica. El programa utiliza la ecuación 4.1.

4.7.3 Densidad

En este apartado se detallan recomendaciones y procedimiento de medida tanto para el densímetro como para el TMA.

4.7.3.1 Densímetro:

Preparación del equipo:

1) Realizar el ajuste a la temperatura que se desee medir con dos sustancias de densidad conocida. Los más habituales por ser más accesibles son agua y aire seco. En el caso del agua a temperatura mayor que temperatura ambiente, se recomienda introducir la muestra a una temperatura lo más similar posible a la de medida para evitar la formación de burbujas en la celda por calentamiento. Con este paso se determina el factor F de ajuste descrito y en el equipo queda guardado como método de ajuste.

2) Programar el método de medida seleccionando temperatura de medida y método de ajuste a utilizar.

Preparación de la muestra y medida

- 3) Si la muestra es sólida a temperatura ambiente, fundirla. Si no lo es directamente acondicionar su temperatura a la temperatura de medida para evitar la formación de burbujas.
- 4) Introducir la muestra en la celda con ayuda de una jeringa y con la precaución de que no haya burbujas, ni partículas ajenas a la muestra.
- 5) Proceder a realizar la medida siguiendo las indicaciones del programa.
- 6) Cuando la medida finaliza, anotar el valor de la densidad

Limpieza

- 7) Tras la finalización de la medida extraer la muestra por arrastre con aire o agua con una jeringuilla.
- 8) Eliminar los restos de muestra con el disolvente adecuado hasta que la celda esté limpia. Limpiar con agua para eliminar los restos de disolvente y por último limpiar con acetona para arrastrar el agua y conseguir que al conectar el aire seco el secado sea más rápido.
- 9) Realizar una medida con agua destilada para comprobar que la limpieza ha sido efectiva.

4.7.3.2 TMA

Las recomendaciones del fabricante son generales y hacen referencia a errores comunes en todas las aplicaciones del TMA.

- El equipo debe colocarse lo más aislado posible de vibraciones y lo más nivelado posible
- Es conveniente realizar un calentamiento a alta temperatura previo a las medidas para evaporar el agua que pudiera quedar en el horno.
- Para garantizar la temperatura de la celda, colocar el baño termostático lo más cerca posible y con los tubos aislados.
- Para las medidas en sólido aplicar una fuerza de 0,1N utilizando para calibrar la fuerza, la masa, que viene por defecto en el equipo, de 51g.
- Para las medidas en el portamuestras de líquidos la fuerza a aplicar debe ser la mínima posible por lo que será mejor aplicar 0,001N y calibrar la fuerza con una masa de 6g.

Tras los ensayos realizados, se proponen las siguientes recomendaciones específicas.

Preparación del equipo.

1) Se han encontrado diferencias entre las medidas con y sin blanco, siendo más repetibles las que se han realizado con blanco. Por lo tanto es preferible realizar las medidas con corrección de blanco, es decir con el mismo programa de temperatura realizar una medida con el palpador directamente sobre el soporte en el caso de muestras sólidas o con el portamuestras vacío en el caso de materiales de cambio de fase. Como se desea determinar la densidad en sólido y en líquido la velocidad a utilizar en el calentamiento no es determinante por lo que se recomienda usar 1K/min.

Preparación de la muestra y ensayo

2) Para las medidas de sólidos, fijar la referencia inicial del ensayo (hacer el “zero” en L) con el palpador sobre el soporte y colocar la muestra en el soporte. Para las medidas con el portamuestras de líquido pesar el portamuestras vacío y hacer el “zero” con él. Para muestras poco viscosas en fase líquida (viscosidad similar al agua) y debido a que no todos los portamuestras son iguales, se recomienda seleccionar un portamuestras que ajuste lo mejor posible para minimizar el riesgo de fuga de la muestra.

3) Para ensayos con portamuestras de líquido:

- Introducir la muestra en el portamuestras con ayuda de una jeringa hasta que rebose.
- Colocar el pistón para extraer el exceso de muestra evitando aire.
- Volver a fundir la muestra dentro del portamuestras para conseguir extraer mayor cantidad de muestra ejerciendo presión sobre el pistón. La cantidad de muestra adecuada en el portamuestras de líquido es la que haga que la muestra no fugue a través del portamuestras pero sea suficiente cantidad como para que la variación de longitud permita obtener buenos resultados. Como referencia en el caso de la parafina 1 cuya viscosidad es de $4 \cdot 10^{-3}$ Pa.s la cantidad de muestra más adecuada está entre 1,1 mm y 1,2 mm de L_0 .
- Pesar el portamuestras lleno.
- Colocar el portamuestras con la muestra en el TMA y fijar L_0 del ensayo cuando se estabilice la lectura de la longitud.
- Esperar un tiempo (5-10 minutos) antes de comenzar el ensayo. De esta forma se consigue que la muestra haya solidificado antes de que comience el ensayo.

3') Para ensayos con muestras sólidas, colocar la muestra entre el soporte y el palpador y fijar la longitud inicial del ensayo o L_0 .

4) Comenzar el ensayo

Finalización:

5) Extraer la muestra o el portamuestras del TMA y colocar el palpador sobre el soporte para no dañarlo.

4.7.4 Difusividad térmica

En este caso los distintos pasos no están separados por apartados porque la preparación de la muestra y del equipo se intercalan en el procedimiento.

1) Llenar el Dewar del detector con nitrógeno líquido y poner en funcionamiento el baño termostático. La temperatura recomendada está entre 15°C y 20°C para medidas por encima de 25°C y entre 10°C y 15°C para medidas entre 20° y 25°C.

2) Preparar la muestra.

- Para muestras sólidas, medir el espesor y rociar grafito sobre las superficies inferior y superior. Si la muestra es porosa, se rocía sobre papel de aluminio que se coloca sobre la muestra con silicona conductora.
- Para muestras líquidas, medir los espesores y rociar con grafito las partes inferior y superior del portamuestras para líquido. Introducir la muestra en el portamuestras asegurando el llenado completo que garantice el buen contacto térmico entre la muestra y la parte inferior del portamuestras. Medir el espesor del conjunto para obtener, por diferencia con los espesores de tapa y base, el espesor de la muestra.

3) Colocar la muestra sólida o el portamuestras de líquido sobre el portamuestras de sólido. En el caso de las muestras sólidas colocar además la tapa para evitar que la muestra se mueva.

4) Introducir el portamuestras en el equipo y cerrar el horno.

5) Asegurar la atmósfera de nitrógeno gas.

- Para muestras con riesgo de evaporación dejar fluir el nitrógeno a través de la válvula de llenado rápido durante 15 minutos aproximadamente.
- Para muestras sin riesgo de evaporación, especialmente cuando se realizan medidas cercanas a 20°C, en primer lugar eliminar el aire del horno haciendo vacío para después llenarlo con nitrógeno gas a través del llenado rápido.

6) Programar la medida siguiendo los pasos marcados por el programa y con los siguientes criterios:

- Modelo de medida: una capa para muestras sólidas y tres capas para materiales de cambio de fase en portamuestras de líquidos. En el modelo de una capa sólo es necesario introducir los valores de capacidad calorífica específica, densidad y dimensiones de la muestra. En el modelo de tres capas además es necesario introducir los valores de difusividad térmica de las capas inferior y superior. Al utilizar un portamuestras comercial, esta información está en el programa del equipo puesto que el material es conocido, normalmente Pt/Rh pero tal y como se ha indicado en el capítulo 2 también pueden usarse portamuestras de acero inoxidable o de aluminio. Tal y como se ha indicado, el valor de espesor de la muestra es uno de los parámetros clave por lo que debe determinarse con el menor error posible. Por eso es recomendable el uso del TMA frente al micrómetro, porque la medida de longitud es más fiable debido a la calibración.
- Temperatura de medida: Seleccionar las temperaturas en las que medir teniendo en cuenta que en todos los casos la medida debe realizarse en estado sólido o líquido. Se debe disponer del valor de capacidad calorífica específica en todo el rango de temperatura porque si no, el programa no permite medir.
- Voltaje, ganancia y filtro. La combinación debe ser tal que garantice la llegada de buena señal al detector sin sobreexponerlo. Depende de la conductividad de la muestra. Para muestras con alta conductividad térmica lo más recomendable se deben usar valores bajos de voltaje, ganancia y filtro para evitar dañar el detector. Para muestras menos conductoras utilizar mayores valores de los tres para permitir que más energía llegue a la muestra. Se recomienda medir en modo automático para que la ganancia se ajuste a lo largo de la medida.
- Duración de la adquisición de la señal: Seleccionar un valor medio de 3000ms. Si no es suficiente, en el modo automático se modifica hasta que puede verse una señal adecuada. Si es demasiado largo, una vez terminada la medida se puede ajustar para que la aportación del portamuestras no distorsione la medida.
- El modelo de cálculo no es importante en este paso porque se debe calcular con posterioridad con el programa de tratamiento de datos.

7) Tras la medida, abrir el archivo con el programa de tratamiento de datos y seleccionar el modelo de cálculo y la duración de la medida. El modelo de cálculo más recomendable para medidas en sólido es el Cape- Lehman y para medidas en portamuestras de líquido el modelo de pérdidas de calor. La duración en la observación de la medida más adecuada es la que contiene la señal medida y la calculada con el modelo ajustadas lo más posible. Seleccionar este rango y volver a calcular.

8) Exportar los valores calculados para poder calcular la conductividad térmica

4.7.5 Viscosidad

El procedimiento de medida recomendado se detalla a continuación:

Selección de la configuración del equipo

Tal y como se ha indicado, se recomienda la utilización de la geometría plato-plato. La medida es de 40mm que es la mayor disponible y por tanto más adecuada para la viscosidad de los PCM.

Los sistemas de calentamiento disponibles son el horno/nitrógeno líquido entre -150°C y 600°C y el plato Peltier entre -40°C y 200°C . El sistema de calentamiento utilizado será el adecuado según la temperatura de cambio de fase del material. Si la temperatura de cambio de fase del material y por tanto la temperatura a partir de la cual se determinara la viscosidad está entre -40°C y unos grados por debajo de 200°C se puede utilizar el plato Peltier y si no está dentro de este rango se deberá utilizar la configuración de horno/nitrógeno líquido. Teniendo en cuenta que en el caso del sistema de horno se debe usar bajo flujo de gas en la atmósfera si la viscosidad es baja para que no afecte a la muestra. Además, en la configuración Peltier se debe tener en cuenta que si la muestra es susceptible de evaporar durante la medida, se deberá utilizar el solvent trap (figura 4.33). En este caso, una vez colocada la muestra, llenar el surco de la geometría con el mismo solvente de la muestra y colocar el solvent trap.

Preparación de la muestra

La muestra se coloca entre la geometría y el plato peltier o la base de la geometría en el horno tal y como se muestra en la figura 4.34. Para ello, si la muestra es líquida a temperatura ambiente, se coloca con ayuda de una pipeta desechable o una jeringa. Si el material es sólido a temperatura ambiente, colocar en sólido y fundir. Por último bajar la geometría para formar el menisco que puede verse en la figura 4.34.

Procedimiento de medida

- 1) Barrido de deformación para determinar cuál es el rango de viscoelasticidad lineal. Medida en oscilatorio a frecuencia baja (1Hz o menos) para poder determinar en qué rango de deformación ésta es proporcional al esfuerzo (rango de viscoelasticidad lineal) y utilizar esa deformación en el paso posterior.
- 2) Barrido de frecuencia: Medida en oscilatorio usando una deformación dentro del rango de viscoelasticidad lineal obtenido en el paso anterior. Su finalidad es determinar la viscosidad compleja en función de la frecuencia.
- 3) Curva de flujo para determinar la viscosidad absoluta. Medida en flujo en la que se obtiene la viscosidad absoluta en función de la velocidad de cizalla.
- 4) Comparación de ambas medidas para saber si se cumple la regla de Cox-Merz [Cox-Merz 1958]. Se comprueba si los valores obtenidos de viscosidad compleja pueden ser tomados como valores de viscosidad de flujo, puesto que las muestras poco viscosas no se puede medir en modo rotacional a muy bajas velocidades de cizalla porque se roza el límite de torque mínimo del equipo. Cuando se cumple la regla de Cox-Merz [Cox-Merz 1958] se podrán tomar los valores de viscosidad compleja como si fuesen valores de viscosidad absoluta a velocidad de cizalla muy baja y se hubiera medido por debajo del límite de detección del equipo. Se debe comparar la curva de viscosidad absoluta vs velocidad de cizalla o curva de flujo y la curva viscosidad compleja vs frecuencia.

En el caso de materiales que van a ser bombeados la medida a realizar es una curva de flujo para determinar la viscosidad en función de la velocidad de cizalla. Si se mantiene constante en todo el rango de velocidad de cizalla el fluido será newtoniano y la viscosidad coincidirá con ese valor constante. Si no se mantiene constante el valor de la viscosidad será el que corresponda a la velocidad de cizalla que se obtenga con la bomba.

Este procedimiento de medida es con el que mejores resultados se han obtenido en el test intercomparativo porque se han obtenido errores más bajos. Por lo tanto, es el que se ha utilizado en las medidas sobre las parafinas de bajo coste cuya caracterización se muestra en el capítulo 5.

Capítulo 5:

Búsqueda y análisis de nuevos materiales PCM-TES de bajo coste

En este capítulo se presenta el trabajo realizado para la búsqueda y análisis materiales de bajo coste. Se describe la metodología propuesta y se detalla su aplicación sobre las cuarenta muestras encontradas. La caracterización completa se aplica sobre cuatro de las muestras seleccionadas, las parafinas.

Contenido del capítulo

5.1 Introducción

5.2 Descripción de la metodología

5.2.1 Búsqueda de candidatos

5.2.2 Ensayos previos

5.2.3 Determinación de propiedades

5.3 Aplicación de la metodología

5.3.1 Ensayos previos y primeras medidas

5.3.1.1 Parafinas

5.3.1.5 Residuos

5.3.1.2 Subproductos de fibras

5.3.1.6 D- Glucosa

5.3.1.3 Productos naturales

5.3.1.7 Azufre

5.3.1.4 Polímeros

5.3.1.8 Acetato de sodio trihidratado (SAT)

5.3.2 Caracterización completa

5.3.2.1 Curva entalpía-temperatura

5.3.2.2 Resistencia a los ciclados

5.3.2.3 Conductividad térmica

- Capacidad calorífica específica

- Difusividad térmica

- Densidad

- Cálculo de conductividad térmica

5.3.2.4 Viscosidad

5.4 Conclusiones y comparación con materiales comerciales

5.1 Introducción

Los resultados obtenidos en el grupo de investigación respecto al almacenamiento térmico de energía mediante materiales de cambio de fase, demuestran que es viable técnicamente para algunas aplicaciones. Sin embargo, el alto precio de estos materiales hace que su explotación comercial a gran escala no se haya producido hasta el momento.

El rango de temperatura en el que se pueden aplicar los materiales de cambio de fase es muy amplio. En la figura 5.1 se han representado diferentes aplicaciones en un amplio rango de temperatura. La figura no está a escala porque las aplicaciones no se distribuyen uniformemente en todo el rango de temperatura. Como puede verse en la figura, la zona de temperatura de climatización es el rango en el que se encuentra la mayor concentración de aplicaciones. Se puede ver además, que se pueden encontrar aplicaciones desde temperaturas por debajo de 0°C para transporte de alimentos fríos y congelados o aplicaciones médicas, hasta el almacenamiento en plantas termosolares a más de 400°C. La información para elaborar el diagrama se ha extraído de la publicación realizada por Zalba y cols. en 2003 [Zalba 2003].

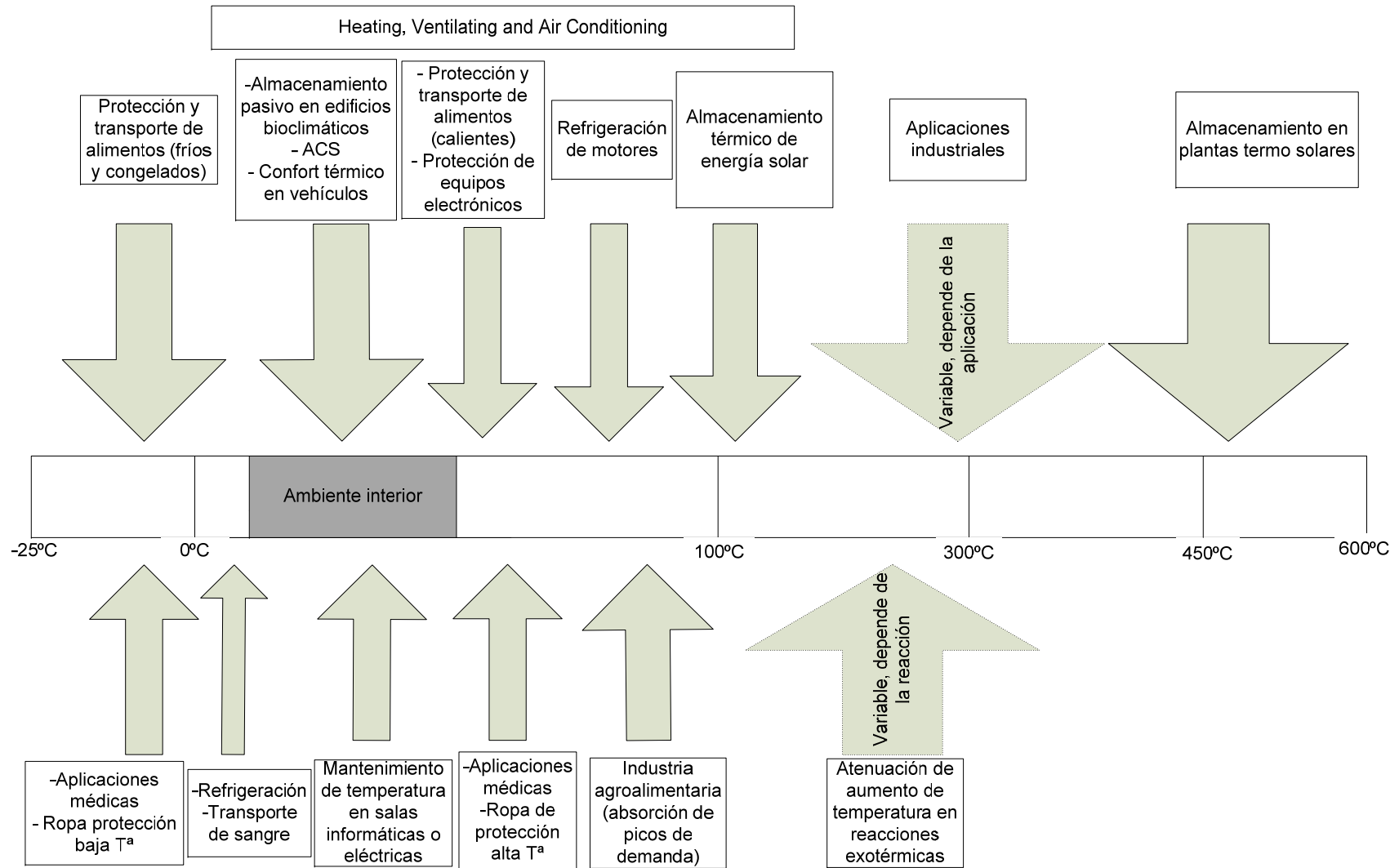


Figura 5.1: Diagrama de aplicaciones de los PCM

En los trabajos realizados dentro del grupo de investigación, antes de esta tesis, partiendo de la aplicación en la que se deseaba utilizar PCM, se buscaba el material apropiado. Con la metodología propuesta en la presente tesis, en primer lugar se obtendrá un material con buenas prestaciones para ser utilizado en almacenamiento térmico de energía, y después se buscará la aplicación. Por tanto se invierte la dirección de trabajo habitual, tal como se muestra en la figura 5.2:

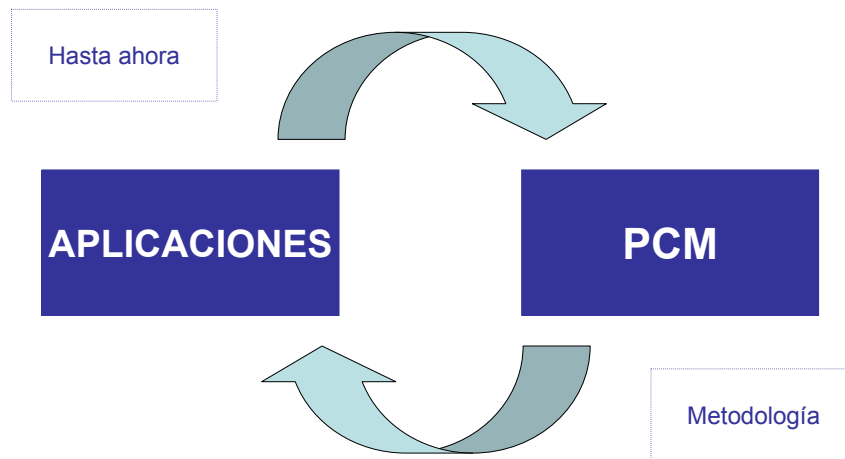


Figura 5.2: Cambio de dirección en la búsqueda de PCM-aplicación en la metodología propuesta.

Por tanto, partiendo de la idea del impedimento que supone el precio del PCM para la explotación comercial a gran escala del almacenamiento térmico de energía con materiales de cambio de fases, se tratará de encontrar PCMs de bajo coste.

La probabilidad de no encontrar aplicación una vez que se ha determinado que el material puede utilizarse en almacenamiento térmico es baja. Tal y como se muestra en la figura 5.1 es posible encontrar aplicación en un amplio rango de temperatura desde por debajo de 0°C hasta más de 400°C.

El tipo de materiales entre los que buscar serán: ácidos grasos y sus mezclas, ésteres de ácidos grasos, polímeros, residuos o subproductos de procesos, azúcares y otros materiales de bajo coste (acetato de sodio trihidratado por ejemplo).

En el caso de la posible utilización de residuos o subproductos de procesos, además de resolver el problema del precio de los materiales de cambio de fase se actuaría sobre uno de los problemas ambientales al que se está tratando de poner remedio. En la normativa de referencia sobre residuos [Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados] y en la correcta gestión de los mismos, el orden de prioridades de menor a mayor incidencia ambiental es el siguiente:

- 1) Prevención.
- 2) Preparación para la reutilización.
- 3) Reciclado.
- 4) Otro tipo de valorización
- 5) Eliminación

La eliminación debería ser el último recurso y realizarse sólo cuando el resto de soluciones no son viables. Se pretende buscar en los residuos destinados a la eliminación con el fin de encontrar un uso que evite esta eliminación y por tanto su cambio de denominación de residuo a subproducto.

5.2 Descripción de la metodología

La metodología propuesta, permite sistematizar la búsqueda, la clasificación y el análisis de los materiales de bajo coste

Con el fin de poder tener los materiales ensayados en una escala de energía almacenada, se ha establecido una clasificación de los resultados en función del potencial de almacenamiento. Para establecer las franjas de clasificación, se ha utilizado como referencia la energía de almacenamiento de los materiales de cambio de fase más utilizados. Estos materiales con una capacidad de almacenamiento media son las parafinas y los ácidos grasos. Las sales hidratadas aunque son también ampliamente utilizadas tienen una capacidad de almacenamiento muy alta como para tomarla como referencia. En la figura 5.3 se muestran los materiales de cambio de fase utilizados en función de su temperatura de cambio de fase y su energía de almacenamiento.

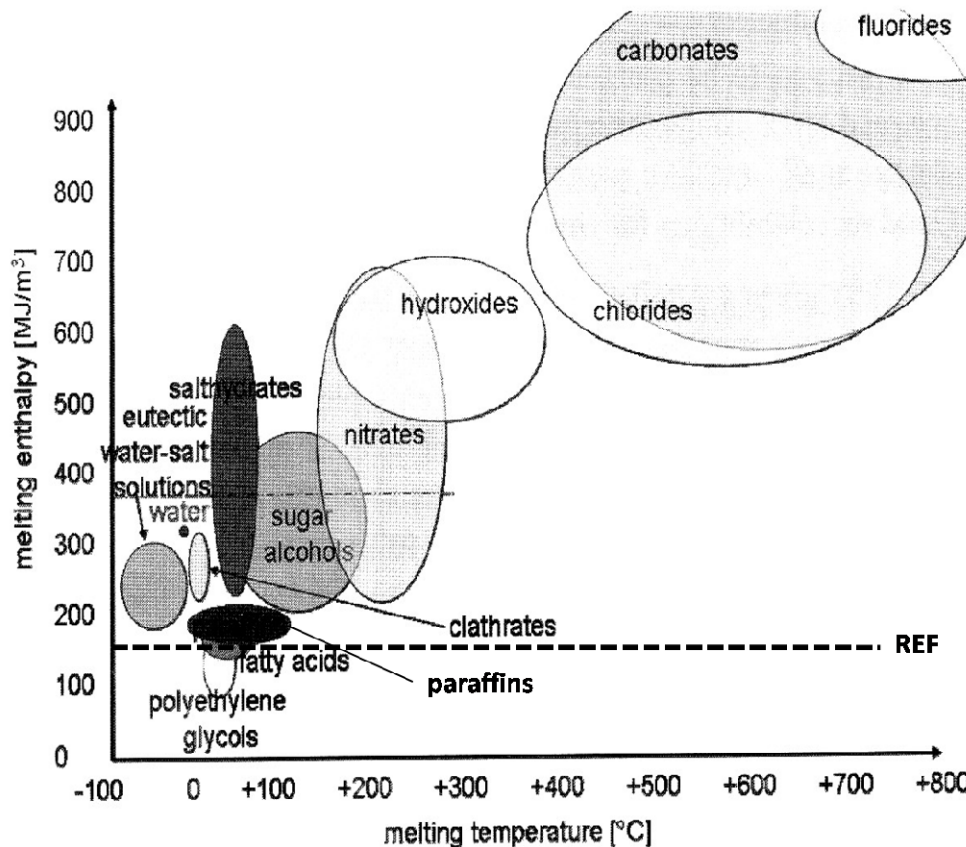


Figura 5.3: Materiales típicos utilizados como PCM (ZAE Bayern; Fuente: "Heat and cold storage with PCM" Mehling-Cabeza [Mehling 2008])

Como puede verse en la figura 5.3, los materiales que se han tomado como referencia tienen una capacidad de almacenamiento entre 150 y 200MJ/m³.

La mejor forma de disponer del dato de capacidad de almacenamiento es en energía por unidad de volumen porque facilita su selección para las aplicaciones y el diseño del sistema. Sin embargo, para una primera clasificación se utiliza la capacidad de almacenamiento en energía específica a partir de la entalpía de cambio de fase (J/g) obtenida por medida en laboratorio, ante de la dificultad de disponer del valor de la densidad que permite calcular la energía por unidad de volumen. La clasificación propuesta es la siguiente:

- HPSM: Material con alto potencial de almacenamiento: materiales cuya entalpía de cambio de fase es igual o mayor de 200J/g.
- PSM: Material con potencial de almacenamiento medio: Materiales cuya entalpía de cambio de fase está entre 150 y 200J/g.
- LPSM: Material con bajo potencial de almacenamiento: Materiales cuya entalpía de cambio de fase está por debajo de 150J/g, no presenta cambio de fase pero podría ser interesante en almacenamiento en sensible o no es competitivo frente al agua.

- NPSM: Material con nulo potencial de almacenamiento: Materiales con transiciones no reversibles, que presenten fenómenos peligrosos durante el cambio de fase o sus propiedades no son estables a los ciclados.

Para los materiales clasificados con alto potencial de almacenamiento y con potencial de almacenamiento, al realizarse la caracterización completa incluida la densidad se obtiene el valor de energía almacenada en energía por unidad de volumen.

En la figura 5.4 se muestra el esquema de la metodología que se detalla a continuación. La metodología se divide en tres etapas que permiten sistematizar el trabajo desde la búsqueda hasta la caracterización del material. Las etapas mostradas en la figura y detalladas a continuación son las siguientes:

- 5.2.1 Búsqueda de candidatos
- 5.2.2 Ensayos previos
- 5.2.3 Caracterización

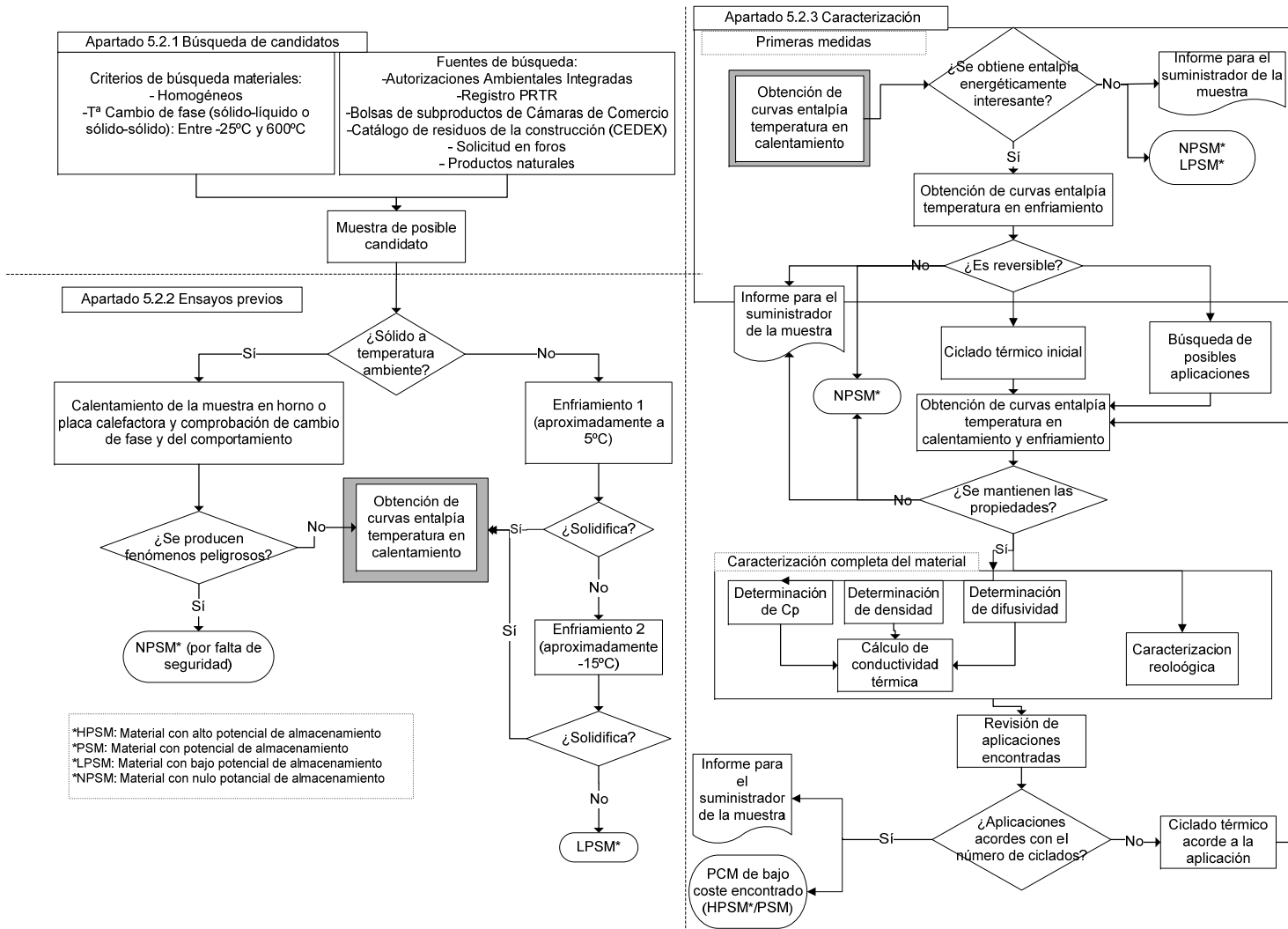


Figura 5.4: Esquema de la metodología utilizada para la búsqueda de materiales de cambio de fase de bajo coste

5.2.1 Búsqueda de candidatos

Los materiales que se presuponen más interesantes como candidatos son:

- Polímeros,
- Ésteres de ácidos grasos,
- Ácidos grasos y mezclas de ácidos grasos
- Residuos y subproductos.
- Polialcoholes y otros azúcares

Teniendo en cuenta estas familias de materiales, los criterios de búsqueda utilizados han sido los siguientes:

- Materiales lo más homogéneos posible para que la muestra a ensayar sea representativa
- Temperaturas de cambio de fase sólido-líquido entre -25°C y 600°C . Se ha acotado este rango de temperatura debido a que por debajo de -25°C es más sencillo encontrar mayor variedad de PCMs comerciales con precio bajo. Por encima de 600°C , no se han detectado aplicaciones por el momento.
- Sustancias no corrosivas ni inflamables. Si encontramos un material de bajo coste que para su aplicación sea necesario macroencapsularlo en materiales de alto coste porque no sea compatible con ningún polímero, no se conseguirá el objetivo marcado de alcanzar la viabilidad económica. Además dificultará su uso en aplicaciones.

Con estos criterios se han utilizado distintas fuentes para la búsqueda de posibles candidatos:

- Base de datos de Autorizaciones Ambientales Integradas (AAI): Como consecuencia de distintas Directivas europeas sobre prevención de la contaminación y su transposición española mediante la ley 16/2002 y su modificación por la ley 5/2013, las empresas cuyas actividades aparecen en los anexos de dicha reglamentación deben solicitar a la administración competente la Autorización Ambiental Integrada (AAI). Dicha autorización es un compendio de todas las autorizaciones desde el punto de vista ambiental. Además de recoger los límites aplicables para cada instalación, contiene la información de consumos (de energía, combustibles y materias primas), residuos, emisiones a la atmósfera, ruido y vertidos. Las citadas autorizaciones son de fácil acceso porque se publican en el Boletín Oficial de cada región, por tanto es posible tener acceso a los residuos generados por las empresas a las que les aplica la Autorización Ambiental Integrada.

En el caso de la Comunidad Autónoma de Aragón, las Autorizaciones Ambientales Integradas se publican en el Boletín Oficial de Aragón y las resoluciones pueden consultarse en la página web del Gobierno de Aragón en el Instituto Aragonés de Gestión Ambiental (INAGA) [<https://servicios.aragon.es/inareia>]. Además, las empresas a las que les aplica la reglamentación de AAI deben declarar todos los años los datos de emisiones, vertidos y residuos generados el año anterior a través del Registro E-PRTR (Registro europeo de emisiones y transferencia de contaminantes, del inglés European Pollutants Release and Transfer Register). Esta información, una vez revisada por la administración competente, es pública [www.prtr-es.es]. Aunque a priori puede parecer información duplicada porque cada empresa declara residuos autorizados en su AAI (o incluso menos porque sólo tienen obligación de declarar residuos a partir de un umbral de generación), debido a que la obtención o modificación de la AAI es un procedimiento lento (9 meses) es posible encontrar algún residuo generado y que no se encuentre recogido en su AAI todavía.

- Bolsas de subproductos Cámaras de Comercio. A través de la página web de la Cámara de Comercio de Zaragoza [www.camarazaragoza.com] se puede consultar la bolsa de subproductos de las cámaras de comercio de toda España.
- Catálogo de residuos de la construcción [www.cedexmateriales.vsf.es/view/catalogo.aspx]. El Centro de estudios de experimentación y obras públicas (Cedex) dependiente del Ministerio de Fomento y del Ministerio de agricultura, alimentación y Medio Ambiente, (anterior Ministerio de Medio Ambiente Medio Rural y Marino) ha realizado el catálogo de residuos que pueden utilizarse en la construcción. En el catálogo aparecen los residuos procedentes de distintos procesos industriales que se están utilizando en la construcción.
- Solicitud en foros: Además de las fuentes citadas, se han solicitado muestras de residuos en los distintos foros en los que el grupo GITSE participa y a los grupos con los que está relacionado en sus trabajos de investigación:
 - Red Temática Española de Almacenamiento de Energía Térmica
 - Reuniones Instituto de Ingeniería de Aragón (I3A)
 - Congresos en los que se presentan trabajos
 - Grupos de investigación con los que se tiene relación

5.2.2 Ensayos previos

Antes de comenzar con la determinación de propiedades, se realizan ensayos sencillos con el fin de fijar las condiciones de trabajo y de descartar muestras que puedan dar problemas posteriores o que su temperatura de cambio de fase no sea adecuada.

- Ensayos previos para conocer la temperatura de cambio de fase: Si la muestra es líquida a temperatura ambiente, se introduce en la nevera durante 24h para comprobar si en torno a 5°C solidifica. Si al cabo de este tiempo no ha solidificado, se introduce en el congelador durante 24h para comprobar si en torno a -25°C solidifica. Las muestras que a -25°C no solidifiquen se descartan para el análisis porque en ese rango es más sencillo encontrar una gran variedad de PCM comerciales con costes asequibles.
- Ensayos para comprobar el comportamiento de la muestra: Si la muestra es sólida a temperatura ambiente se realiza el calentamiento de la muestra fuera de los equipos (en placa calefactora o en horno) hasta la temperatura final prevista de ensayo para comprobar el comportamiento de la misma (emisión de gases, cambio de fase violento, etc.). De esta forma se descartan las muestras que puedan dificultar la posterior aplicación por problemas de seguridad y poner en riesgo los equipos de medida.

5.2.3 Determinación de propiedades

En primer lugar se realiza una determinación rápida de la curva entalpía-temperatura en DSC con el fin de determinar si el material puede ser un posible candidato o no. Esta primera determinación se realiza a una velocidad rápida, normalmente a 2K/min, porque sólo tiene por objetivo descartar o no el material. En el caso de obtenerse una entalpía de cambio de fase superior a 150 J/g se realiza la curva de enfriamiento para comprobar su reversibilidad y un ciclado térmico para comprobar que se mantienen las propiedades. Si la entalpía de cambio de fase es inferior a 150J/g el material se clasifica como LPSM. Tanto si no es reversible como si no se mantiene la entalpía de cambio de fase con los ciclados, el material se descarta por tener nulo potencial de almacenamiento (NPSM).

En caso de que el cambio de fase sea reversible, se mantenga la entalpía de cambio de fase y sea superior a 150J/g se realiza una caracterización completa del material ya que se trata de un material con potencial de almacenamiento alto o medio. Las propiedades a caracterizar:

- Curva entalpía temperatura
- Resistencia a los ciclados
- Capacidad calorífica, densidad y difusividad térmica en sólido y en líquido con el fin de calcular conductividad térmica en ambos estados.
- Viscosidad

Estas propiedades se determinan tal y como se describe en el capítulo 4 de la presente tesis.

Además, se buscan aplicaciones, revisando si el número de ciclados inicial realizados es adecuado. Si no es así se realizan más ciclados y se vuelve a comprobar si se mantiene la entalpía de cambio de fase.

5.3 Aplicación de la metodología:

En el presente apartado se detallan los resultados obtenidos en la búsqueda de materiales de bajo coste.

En la tabla 5.1 se recogen las muestras que han sido ensayadas, la fuente de obtención de cada una y se adelanta el resultado obtenido.

Nº	Muestra	Origen	Fuente	Estado a T_{amb}	Clasificación
1	Parafina 1	Subproductos de RLESA-Repsol	Solicitud en foros Repsol (Red Temática Española de Almacenamiento de Energía Térmica)	Sólido	HPSM
2	Parafina 2			Sólido	HPSM
3	Parafina 3			Sólido	LPSM
4	Parafina 4			Sólido	LPSM
5	Parafina 5			Sólido	HPSM
6	Parafina 6			Sólido	HPSM
7	Subproducto fibra 1	Subproductos de fabricación de fibras (poliamida)	Bolsa de subproductos de la Cámara de Comercio	Líquido	HPSM
8	Subproducto fibra 2 Sobrenadante			Líquido	PSM
9	Subproducto fibra 2 Sólido			Sólido	LPSM
10	Subproducto fibra 3			Sólido	LPSM

Nº	Muestra	Origen	Fuente	Estado a T _{amb}	Clasificación
11	Aceite de sésamo	Producto natural Mezcla de ácidos grasos	Solicitud en foros GITSE	Líquido	LPSM
12	Aceite de ricino			Líquido	LPSM
13	Aceite de linaza			Líquido	LPSM
14	Parafina medicinal			Líquido	LPSM
15	Aceite de hígado de bacalao			Líquido	LPSM
16	Aceite de almendras			Líquido	PSM
17	Aceite de germen de trigo			Líquido	LPSM
18	Aceite de coco			Pastoso	HPSM
19	Aceite de jojoba			Líquido	HPSM
20	Aceite de palma refinado			Pastoso	LPSM
21	Aceite de cacahuete refinado			Líquido	PSM
22	Ácidos grasos de tall-oil			Líquido	LPSM
23	Mezcla de polímeros	Residuo de planta de selección de residuos plásticos	Solicitud en foros ExpoRecicla	Sólido	NPSM
24	PEG 6000	Polímero	Solicitud en foros (Red Temática Española de Almacenamiento de Energía Térmica)	Sólido	HPSM
25	PP		Solicitud en foros GITSE	Sólido	HPSM
26	PET		Sólido	PSM	
27	LDPE		Sólido	LPSM	
28	Aceite de soja	Producto natural Mezcla de ácidos grasos	Solicitud en foros GITSE	Líquido	LPSM
29	Grasa de pato			Pastoso	LPSM
30	D-Glucosa monohidrato	Azúcar	Solicitud en foros Industria Agroalimentaria	Sólido	NPSM

Nº	Muestra	Origen	Fuente	Estado a T_{amb}	Clasificación
31	Aceite hidráulico usado	Residuos de industria agroalimentaria	Autorización Ambiental Integrada Industria agroalimentaria aragonesa (España)	Líquido	LPSM
32	Aceite usado de cocina	(fabricación de almidón y jarabe de glucosa a partir de maíz)		Líquido	LPSM
33	Taladrina			Líquido	LPSM
34	Yeso* (procedente de la fabricación de H_3PO_4)	Residuo de fabricación de H_3PO_4	Catálogo de residuos de la construcción	Sólido	NPSM
35	Glicerina 1	Residuo de la obtención de biodiesel (proviene de distintas materias primas y procesos y tienen distintas impurezas)	Solicitud en foros Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica Campinas, SP - Brasil	Líquido	LPSM
36	Glicerina 2		Solicitud en foros Grupo de Procesos Termoquímicos I3A	Líquido	LPSM
37	Glicerina 3			Líquido	LPSM
38	Bio-oleo	Residuo de pirólisis de biomasa	Solicitud en foros Bioware (Brasil)	Pastoso	NPSM
39	Azufre	Subproducto de desulfuración de petróleo de RLESA-Repsol	Solicitud en foros Repsol (Red Temática Española de Almacenamiento de Energía Térmica)	Sólido	LPSM
40	Acetato de sodio trihidratado (SAT)	Sal hidratada	Solicitud en foros (Technical University of Denmark)	Sólido	HPSM

Tabla 5.1: Muestras ensayadas

En todas estas muestras se ha aplicado la metodología descrita en el apartado 5.2.

Se han ensayado 40 muestras, de las cuales, 4 de ellas muestran nulo potencial de almacenamiento, 22 un bajo potencial de almacenamiento, 4 potencial de almacenamiento y 10 un alto potencial de almacenamiento. A las 14 muestras con potencial de almacenamiento se tiene previsto aplicar la metodología propuesta en el apartado de caracterización completa. En la presente tesis, a modo de ejemplo, se realiza esta caracterización completa a las 4 muestras de parafina. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

5.3.1 Ensayos previos y primeras medidas

Los ensayos previos tienen como finalidad determinar el intervalo de temperatura de cambio de fase del material y si se trata de un material desconocido, comprobar si durante el cambio de fase se produce algún fenómeno peligroso que pudiera comprometer la posterior aplicación.

En estas primeras medidas se trata sólo de discriminar las que pueden tener una capacidad de almacenamiento competitiva de las que no por lo que no es tan importante la velocidad a la que se realiza la medida de curva entalpía vs temperatura.

5.3.1.1 Parafinas:

En la tabla 5.2 se muestran las temperaturas de cambio de fase suministradas por la empresa RLESA-Repsol para cada una de sus parafinas y su codificación.

Muestra		Punto de fusión (°C)
Nombre parafina	Codificación	
1ST	Parafina 1	40-48
295D	Parafina 2	57,6
M145	Parafina 3	77,1
Rylewax 739	Parafina 4	114
PFM-C	Parafina 5	60
PWH-P	Parafina 6	70

Tabla 5.2: Codificación y puntos de fusión de las muestras de parafina de RLESA (Repsol)

Los nombres de las parafinas se han codificado para simplificar el manejo de los datos.

En la tabla 5.3 se muestran las condiciones de ensayo de las primeras medidas. Los rangos de temperatura utilizados son los adecuados para poder observar el cambio de fase completo y de esta forma poder calcular la energía almacenada. La velocidad utilizada no es lo suficientemente lenta como para que se esté midiendo en equilibrio según lo descrito en el RAL [www.pcm.ral] porque sólo se trata de hacer una primera clasificación.

Muestra	Rampa de temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (K/min)	Masa de la muestra (mg)
Parafina 1	Desde -10 hasta 100	0,5	24,83
Parafina 2	Desde -10 hasta 100	0,5	20,41
Parafina 3	Desde -10 hasta 100	0,5	21,67
Parafina 4	Desde -10 hasta 150	0,5	31,14
Parafina 5	Desde 10 hasta 75	0,5	21,61
Parafina 6	Desde 20 hasta 75	0,5	24,44

Tabla 5.3: Condiciones de ensayo de las parafinas

Tras estos ensayos, se calcula la primera curva entalpía-temperatura para cada una de las parafinas y se compara con lo es posible almacenar mediante calor sensible con agua. En la figura 5.5 se muestra esta comparación.

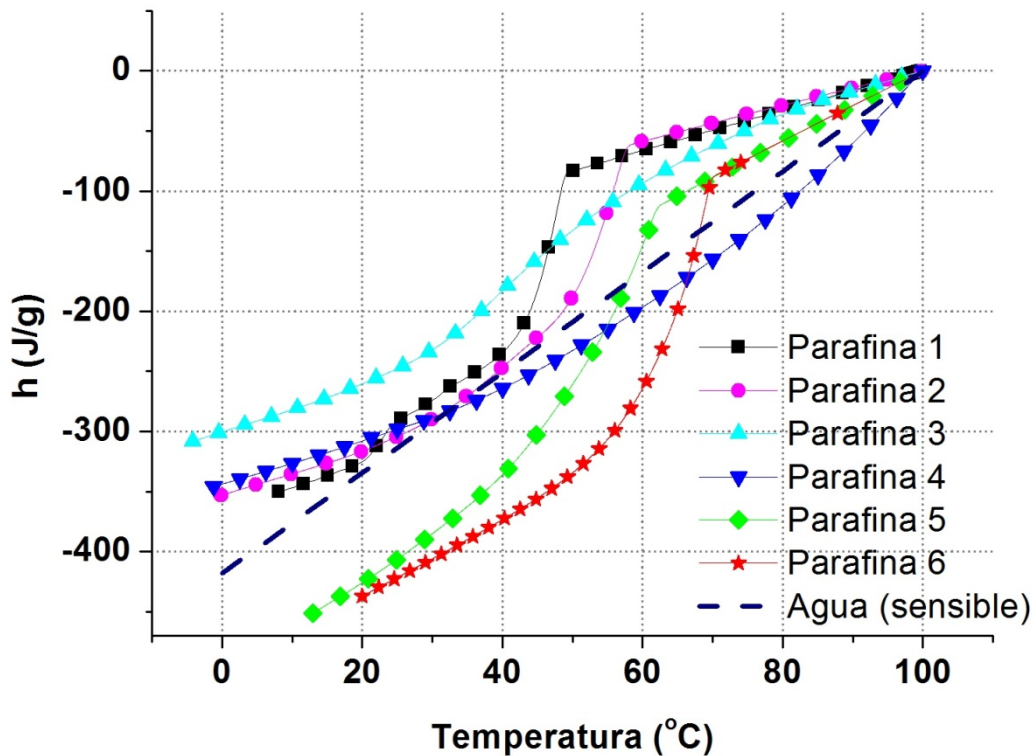


Figura 5.5: Comparación de curvas $h(T)$ de las parafinas 1 a 6 y almacenamiento mediante energía sensible en agua.

Como puede verse en la figura 5.5, las parafinas 1, 2, 5 y 6 pueden ser competitivas frente al almacenamiento mediante energía sensible en agua porque en el cambio de fase permiten almacenar mayor energía en un mismo salto de temperatura. En la tabla 5.4 se muestra la comparación entre la energía almacenada en cada una de las parafinas en su cambio de fase y el agua sin cambio de fase en el mismo rango de temperatura.

Muestra	Rango de cambio de fase (°C)	Energía acumulada (J/g)	
		Muestra	Agua
Parafina 1	Entre 17 y 50	250	137
Parafina 2	Entre 15 y 59	270	183
Parafina 3	Entre 7 y 90	270	347
Parafina 4	Entre 20 y 120	380	334 (hasta 100°C)
Parafina 5	Entre 23 y 60	230	155
Parafina 6	Entre 42 y 72	260	144

Tabla 5.4: Energía almacenada en el cambio de fase de cada parafina y en agua

Sólo en el caso de las parafinas 1, 2, 5 y 6 la energía que puede almacenarse en el cambio de fase es mayor que en el caso del agua en el mismo rango de temperatura. Pueden almacenar entre un 50% y un 80% más de energía que el agua en el mismo rango de temperatura. Las parafinas 3 y 4 al almacenar menos energía en el cambio de fase que el agua en el mismo rango de temperatura no son competitivas frente a ella. Por tanto las parafinas 3 y 4 al no ser competitivas frente al almacenamiento con agua en sensible, se clasifican como materiales con bajo potencial de almacenamiento y no se continúa con su caracterización completa.

Las parafinas 1, 2, 5 y 6 se clasifican como HPSM (material con alto potencial de almacenamiento). Su caracterización completa se muestra en el apartado 5.3.2.

5.3.1.2 Subproductos de fibras:

A través de la bolsa de subproductos de la Cámara de Comercio se entró en contacto con una factoría de producción de fibras que disponía de varios subproductos pendientes de valorizar.

De los subproductos de obtención de fibras, las muestras recogidas en las instalaciones de la factoría fueron las siguientes:

- Subproducto fibra 1: Polímero disuelto en agua
- Subproducto fibra 2: Polímero disuelto en agua. En el proceso está a 90°C pero al enfriar precipita el polímero. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y por tanto el polímero disuelto precipita. Se filtra y se obtienen 2 muestras: subproducto fibra 2 sólido y subproducto fibra 2 sobrenadante. Se hace la prueba de calentar una vez precipitado por si el polímero se redisuelve pero no es así.
- Subproducto de fibra 3: Restos de cadenas cortas. En estado sólido.

Las pruebas realizadas se muestran en la tabla 5.5. Las muestras que a temperatura ambiente son líquidas se enfrían en dos fases para obtener el rango de temperatura en el que se produce la solidificación. Por el contrario, las muestras sólidas a temperatura ambiente se van calentando poco a poco para obtener el rango de temperatura en la que se produce la fusión.

Muestra	Estado a T ambiente	Pruebas	T fusión aproximada
Subproducto de fibra 1	Líquido	Enfriamiento a 5°C: líquido Enfriamiento a -27°C: sólido	Entre -27°C y 5°C
Subproducto de fibra 2 sobrenadante	Líquido	Enfriamiento a 5°C: líquido Enfriamiento a -27°C: sólido	Entre -27°C y 5°C
Subproducto de fibra 2 sólido	Sólido	Calentamiento a 100°C: sólido Calentamiento a 150°C: sólido Calentamiento a 200°C: sólido y se quema	- Posible transición sólido-sólido
Subproducto de fibra 3	Sólido	Calentamiento a 100°C: sólido Calentamiento a 150°C: sólido Calentamiento a 200°C: sólido y se quema	- Posible transición sólido-sólido

Tabla 5.5: Muestras de subproductos de fibra y ensayos previos realizados

Las muestras subproducto de fibra 1 y subproducto de fibra 2 sobrenadante presentan el cambio de fase sólido-líquido por debajo de 5°C. Sin embargo las muestras sólidas a temperatura ambiente se queman antes de fundir. En la figura 5.6 se puede ver el aspecto de ambas muestras tras los calentamientos y como puede observarse han adquirido un tono dorado típico del material quemado. Inicialmente ambas muestras son blancas.



Figura 5.6: Imagen de las muestras sólidas quemadas antes de fundir. La muestra de la izquierda corresponde a la muestra subproducto de fibra 3 y la de la derecha corresponde a la muestra de subproducto de fibra 2 sólido.

Estas muestras contienen cadenas polimérica y alguno de los polímeros presentes puede presentar transiciones sólido-sólido. Se han realizado calentamientos en la fase sólida para comprobar si las transiciones sólido-sólido de alguna de las fibras presentes pueden ser competitivas frente al almacenamiento con agua en sensible.

Por tanto se realizaron los primeros ensayos en las condiciones que se muestran en la tabla 5.6. Como en el caso de las parafinas la velocidad de calentamiento utilizada es para tener un valor orientativo con el fin de clasificar el material. El rango de temperatura utilizado está acorde con los resultados obtenidos en los ensayos previos y es el necesario para poder medir el cambio de fase completo.

Muestra	Rampa de temperatura (°C)	de Velocidad de calentamiento (K/min)	de Masa (mg)
Subproducto de fibra 1	De -50°C a 15°C	2	25,28
Subproducto de fibra 2 sobrenadante	De -40°C a 15°C	2	23,44
Subproducto de fibra 2 sólido	De -20°C a 100°C	2	33,36
Subproducto de fibra 3	De -40°C a 100°C	2	14,83

Tabla 5.6: Condiciones de los primeros ensayos en DSC realizados a las muestras de subproductos de fibra.

Tras los primeros ensayos, se calcula la curva entalpía vs temperatura y se compara con la energía que se puede almacenar utilizando la energía en forma de calor sensible del agua. Esta comparación se muestra en la figura 5.7. En el caso de la muestra de fibra 2 sólido, el pico observado en la curva de DSC es tan pequeño y se extiende en un rango de temperatura tan grande (entre -17°C y 40°C) que al hacer la integral para calcular la curva h(T) se obtiene casi una recta.

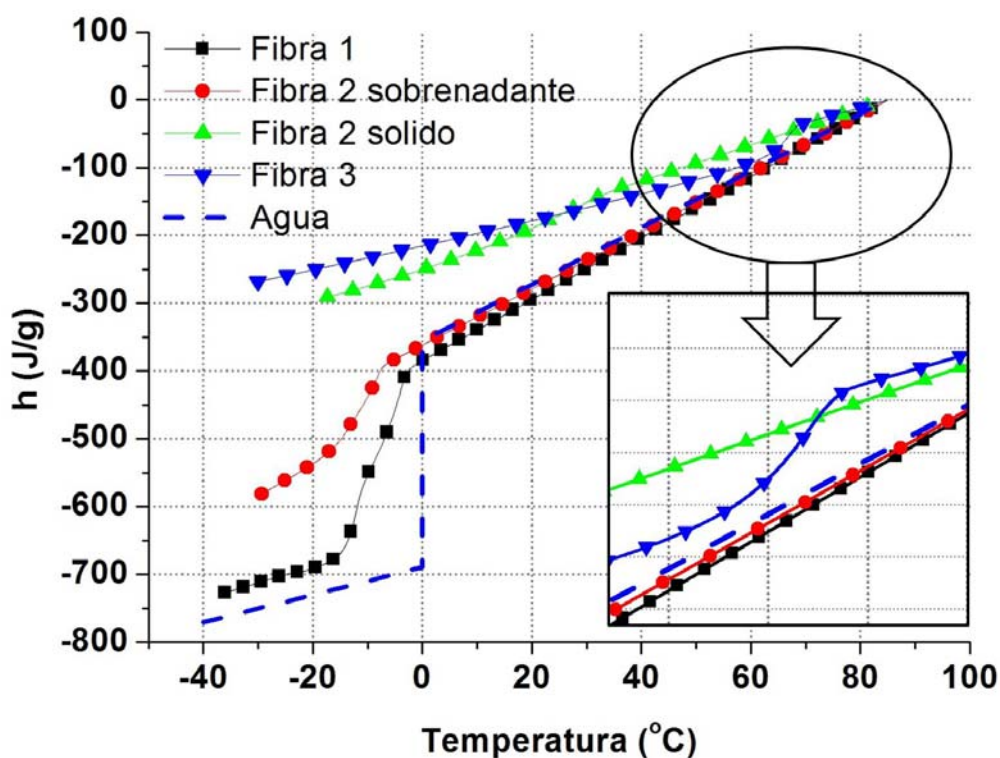


Figura 5.7: Comparación curvas h(T) de los subproductos de fibras y agua.

Las muestras subproducto de fibra 1 y subproducto de fibra 2 sobrenadante son competitivas frente al agua porque en el rango de temperatura de cambio de fase son capaces de almacenar más energía que el agua en el mismo rango de temperatura. Sin embargo las transiciones sólido-sólido que se han observado en las muestras sólidas (subproducto de fibra 2 sólido y subproducto de fibra 3) presentan menor capacidad de almacenamiento.

En la tabla 5.7 se muestra la comparación entre la energía almacenada en cada una de las muestras de fibra en su cambio de fase y el agua en el mismo rango de temperatura.

Muestra	Rango de cambio de fase (°C)	Energía almacenada (J/g)	
		Muestra	Agua
Subproducto fibra 1	Entre -20°C y 0°C	290	41
Subproducto fibra 2 sobrenadante	Entre -25°C y -5°C	180	41
Subproducto fibra 2 sólido	Entre -17°C y 40°C	173	536
Subproducto fibra 3	Entre 45°C y 65°C	89	84

Tabla 5.7: Energía almacenada en el cambio de fase de cada subproducto de fibra y en agua

Las dos muestras sólidas (subproducto de fibra 2 sólido y subproducto de fibra 3) presentan en su cambio de fase sólido-sólido menor o similar capacidad de almacenamiento que el agua en el mismo rango de temperatura. No son competitivas frente al almacenamiento con agua en sensible y por tanto se clasifican como LPSM (Material de bajo potencial de almacenamiento).

Las muestras líquidas (fibra 1 y fibra 2 sobrenadante) muestran mayor capacidad de almacenamiento que el que presenta el agua en sensible, entre 3 y 6 veces más si sólo se tiene en cuenta el almacenamiento en sensible del agua. Al tratarse de muestras acuosas, como era de esperar presentan subenfriamiento. Con el fin de comprobar si es posible reducirlo se ha añadido un agente nucleante. Como agente nucleante se ha usado yeso procedente de la obtención de ácido fosfórico ya que se trata de una sal hidratada ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como el bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) tal y como se cita en el trabajo de Farid en 2004 [Farid 2004]. El yeso al tratarse de un residuo no aumentará el precio final.

En las figuras 5.8 y 5.9 se muestran las señales de DSC en calentamiento y en enfriamiento con y sin yeso para cada una de las muestras líquidas de fibras.

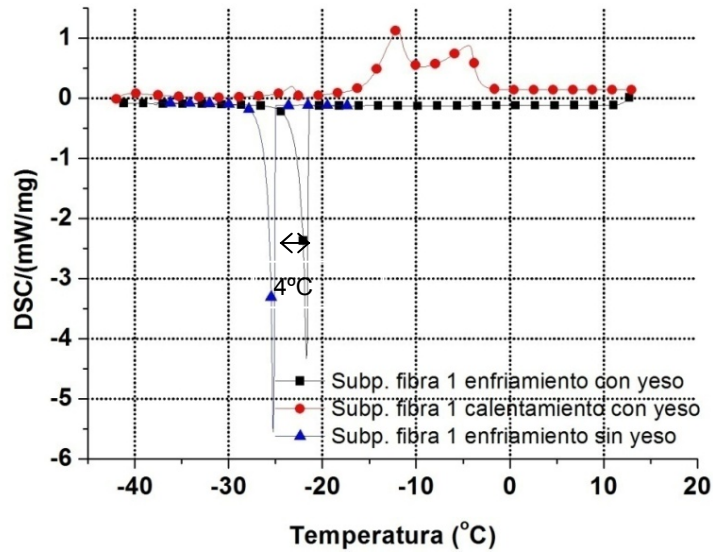


Figura 5.8: Señal de calentamiento y enfriamiento con agente nucleante del subproducto de fibra 1

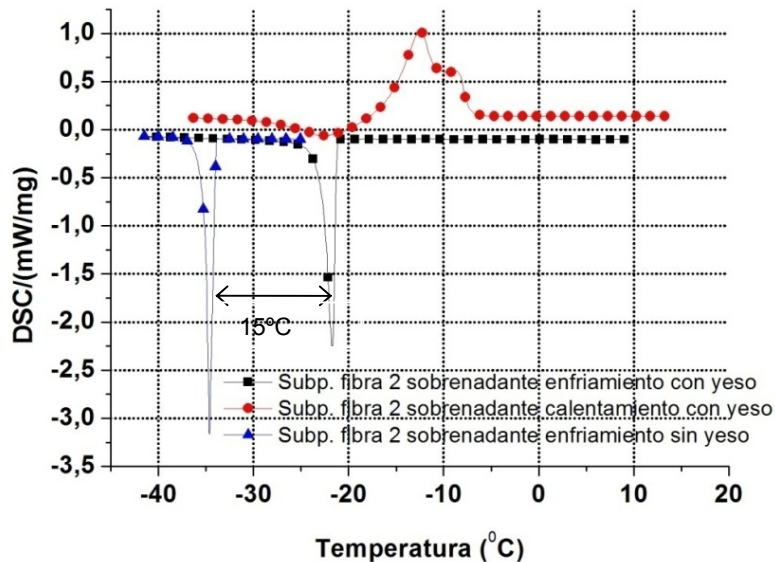


Figura 5.9: Señal de calentamiento y enfriamiento con agente nucleante del subproducto de fibra 2 sobrenadante

Como puede verse en las figuras 5.8 y 5.9, el subenfriamiento en la muestra de subproducto de fibra 2 sobrenadante con agente nucleante se reduce en 15°C. Para poder reducir el subenfriamiento en el subproducto de fibra 1 sería necesario usar otro agente nucleante distinto, lo que podría aumentar el precio final.

Por lo tanto, aunque las muestras se clasifican como HPSM (subproducto de fibra 2 sobrenadante) y PSM (subproducto de fibra 1) sería necesario trabajar con agentes nucleantes para poder hacerlos competitivos frente al agua o podrían usarse en aplicaciones en las que el subenfriamiento sea una característica deseable como en el almacenamiento estacional.

5.3.1.3 Productos naturales

Se seleccionaron distintos productos naturales que se muestran en la tabla 5.8. Excepto la parafina medicinal que es una mezcla de alcanos, el resto son mezclas de ácidos grasos.

Muestra	Estado a T_{amb}	Pruebas	T cambio de fase
Aceite de sésamo	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Pastoso	-
Aceite de ricino	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -27°C: Pastoso	-
Aceite de linaza	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Pastoso	-
Parafina medicinal	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Pastoso	-
Aceite de hígado de bacalao	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Sólido	Entre -25°C y 5°C
Aceite de almendras	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Sólido	Entre -25°C y 5°C
Aceite de germen de trigo	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Pastoso	-
Aceite de coco	Pastoso	Enfriamiento a 5°C: Sólido Calentamiento a 30°C: Líquido	Entre 5°C y 30°C
Aceite de jojoba	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Sólido Enfriamiento a -25°C: Sólido	Entre 5°C y 20°C
Aceite de palma refinado	Pastoso	Enfriamiento a 5°C: Sólido Enfriamiento a -25°C: Sólido Calentamiento a 50°C: Líquido	Entre 5°C y 50°C
Aceite de cacahuete refinado	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Sólido	Entre -25°C y 5°C
Ácidos grasos de tail-oil	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Sólido	Entre -25°C y 5°C
Aceite de soja	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Sólido	Entre -25°C y 5°C
Grasa de pato	Pastoso	Enfriamiento a 5°C: Sólido Calentamiento a 50°C: Líquido	Entre 5°C y 50°C

Tabla 5.8: Muestras de productos naturales y ensayos previos realizados

Tras realizar los ensayos previos, las muestras de aceite de sésamo, de ricino, de linaza, de germen de trigo y parafina medicinal no han solidificado completamente a -25°C por lo que se clasifican como LPSM.

En la tabla 5.9 se muestran los aceites ensayados en DSC y las condiciones utilizadas en los primeros ensayos. Las condiciones usadas (velocidad y masa utilizada) no garantizan la medida en condiciones de equilibrio porque la finalidad de estos ensayos es la clasificación de los materiales.

Muestra	Rampa de temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (K/min)	Masa de muestra (mg)
Aceite de hígado de bacalao	Desde -30°C a 30°C	2	21,81
Aceite de almendras	Desde -30°C a 30°C	2	11,69
Aceite de coco	Desde -10°C a -30°C	2	10,29
Aceite de jojoba	Desde -10°C a -30°C	2	7,77
Aceite de palma refinado	Desde -40°C a 60°C	2	19,23
Aceite de cacahuete refinado	Desde -40 a 20°C	2	19,08
Ácidos grasos de tall-oil	Desde -40 a 20°C	2	21,58
Aceite de soja	Desde -30°C a 20°C	2	21,76
Grasa de pato	Desde -10°C a 50°C	2	10,05

Tabla 5.9: Condiciones de los primeros ensayos en DSC realizados a las muestras de productos naturales.

Tras estos ensayos se calcula la curva entalpía vs temperatura, excepto en el caso de la grasa de pato que no se observa ningún pico en el rango de temperatura ensayado. En la figura 5.10 se muestran las curvas entalpía frente a temperatura junto a la del agua para poder establecer comparaciones.

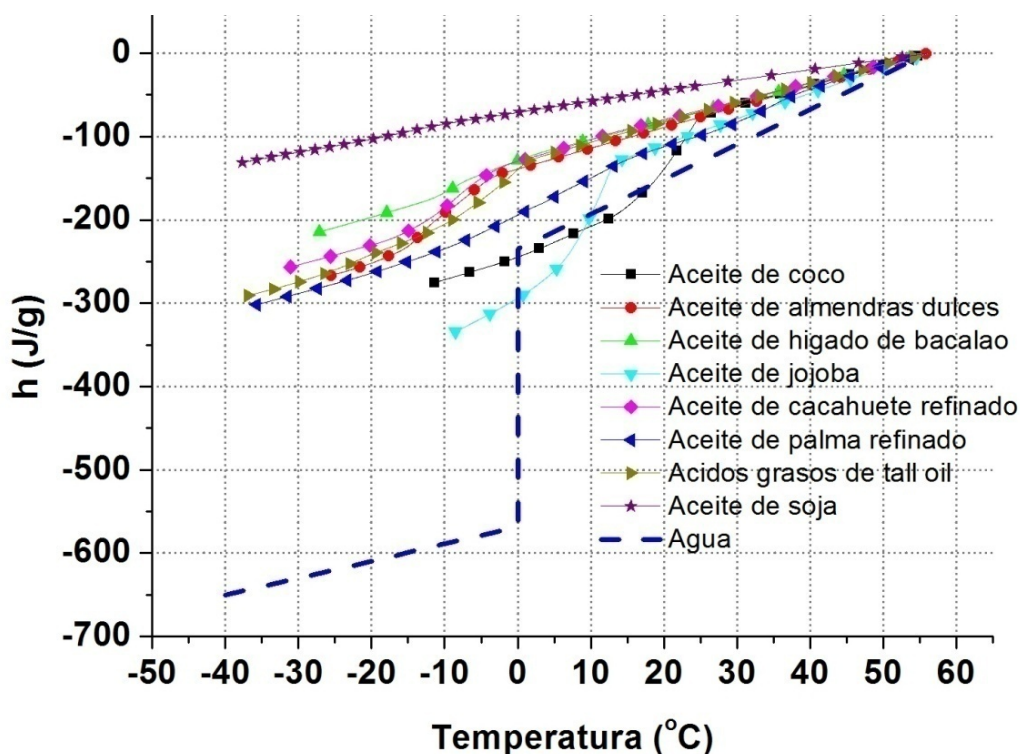


Figura 5.10: Comparación de las primeras curvas h(T) de aceites y agua en sensible

Se observa en general cambios de fase muy amplios debido a que los aceites son mezclas de ácidos grasos y no sustancias puras. En muchos de los casos el contenido del ácido mayoritario no es superior al 50% y las diferencias de cambio de fase de ácidos grasos mayoritarios que componen un mismo aceite pueden estar entre los 20°C. Aunque teniendo en cuenta la presencia de ácidos grasos minoritarios (contenido menor de 10%) las diferencias pueden alcanzar los 60°C.

En la tabla 5.10 se muestra la energía almacenada para cada muestra en su cambio de fase y la que presenta el agua en el mismo rango de temperatura.

Muestra	Rango de cambio de fase (°C)	Energía almacenada (J/g)	
		Muestra	Agua
Aceite de coco	Entre -10°C y 30°C	210	480
Aceite de almendras	Entre -25°C y 10°C	150	427
Aceite de hígado de bacalao	Entre -15°C y 5°C	68	383
Aceite de jojoba	Entre -10°C y 20°C	220	438
Aceite de cacahuete refinado	Entre -20°C y 10°C	150	417
Aceite de palma refinado	Entre -27°C y 46°C	258	581
Ácidos grasos de tall oil	Entre -34°C y 3°C	161	417
Aceite de soja	Entre -30°C y 5°C	55	477

Tabla 5.10: Energía almacenada en el cambio de fase de cada producto natural y en agua

Sólo los aceites de almendras, de cacahuete, de coco y de jojoba son competitivos frente al almacenamiento con agua en sensible. Aunque los aceites de jojoba y coco tienen el cambio de fase en temperaturas no muy alejadas de las del cambio de fase del agua y esto puede restarles competitividad desde el punto de vista de almacenamiento. En la figura 5.11 se muestran representadas sólo las curvas entalpía-temperatura del agua, el aceite de jojoba y el aceite de coco con el fin de facilitar la observación.

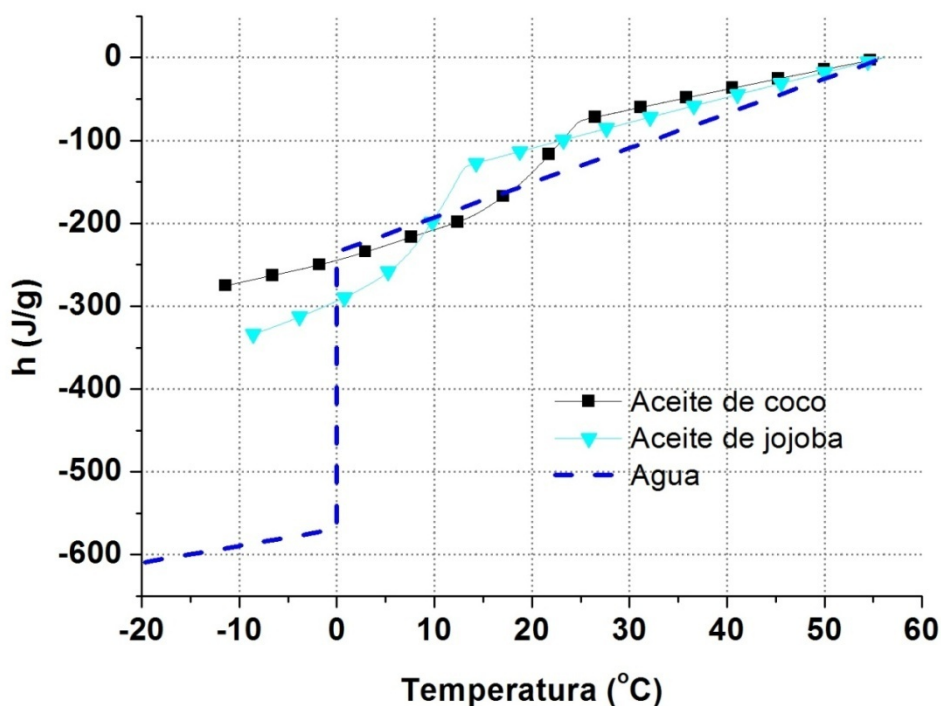


Figura 5.11: Comparación de las primeras curvas $h(T)$ de aceites de coco, aceite de jojoba y agua en sensible

En ambos casos, su capacidad de almacenamiento en el cambio de fase es aproximadamente un 50% menor que la capacidad de almacenamiento del agua en el mismo rango de temperatura. Sin embargo, tienen la ventaja respecto del agua, de no presentar subenfriamiento. Se clasifican como HPSM. En el caso de los aceites de cacahuete y almendras dulces se ha comprobado que presentan un subenfriamiento de 15°C por lo que será necesario añadirles agentes nucleantes. Además su almacenamiento durante el cambio de fase está por debajo de 200J/g por lo que los aceites de almendras y cacahuete se clasifican como PSM.

5.3.1.4 Polímeros:

Como ya se ha indicado, otra familia de materiales a tener en cuenta por su bajo coste son los polímeros. En la bibliografía se encuentran trabajos en los que se cita el uso de distintos polímeros como materiales de cambio de fase.

- HDPE: Zalba 2003, Hailiot 2011
- Poliglicol E600 y poliglicol E6000: Cabeza 2011
- Polietilenglicol 3400: Meng 2008
- Polietilenglicol 6000: Sari 2012 a
- Polietilenglicol (varios tamaños): Günther 2011 y Craig 1991

Excepto en el caso del poliglicol E600 y algunos polietilenglicoles de bajo peso molecular en los que la energía almacenada en el cambio de fase está en torno a 100 J/g, la energía que citan que pueden almacenar estos materiales en su cambio de fase es superior a 150J/g.

En la tabla 5.11 se muestran los polímeros seleccionados como posibles candidatos de bajo coste y los ensayos previos realizados para poder determinar su comportamiento en el cambio de fase.

Muestra	Estado a T _{amb}	Pruebas	T cambio de fase
Polietilenterftalato (PET)	Sólido	Calentamiento a 120°C: Sólido Calentamiento a 170°C: Sólido Calentamiento a 250°C: Líquido	Entre 170°C y 250°C
Polipropileno (PP)	Sólido	Calentamiento a 120°C: Sólido Calentamiento a 170: Líquido	Entre 120°C y 170°C
Polietileno de baja densidad (PEBD o LDPE)	Sólido	Calentamiento a 120°C: Pastoso Calentamiento a 170°C: Líquido	Entre 100°C y 170°C
PEG 6000	Sólido	Calentamiento a 50°C: Pastoso Calentamiento a 70°C: Líquido	Entre 40°C y 70°C
Mezcla de polímeros	Sólido	Calentamiento a 100°C: Sólido Calentamiento a 150°C: Sólido Calentamiento a 200°C: Comienzo de cambio de fase de algunos Calentamiento a 250°C: Algunos líquidos y otros quemados	-

Tabla 5.11: Ensayos previos realizados sobre los polímeros

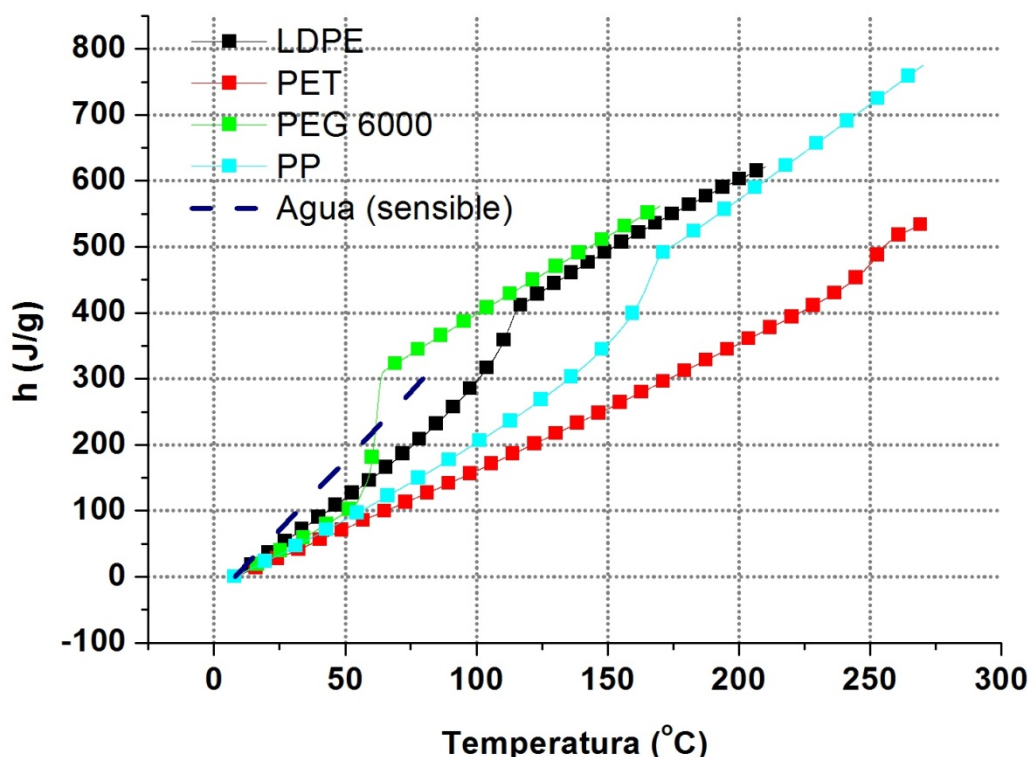
En este caso la única muestra clasificada como con nulo potencial de almacenamiento es la muestra mezcla de polímeros que proviene del rechazo de una planta de clasificación de polímeros para su posterior reciclado. Esta muestra presenta el problema de que al contener una variedad de polímeros y por tanto de puntos de fusión, algunos se queman mientras otros no han llegado a fundir. Por lo tanto, esta muestra se clasifica como con nulo potencial de almacenamiento (NPSM).

En la tabla 5.12 se muestran las condiciones de los primeros ensayos en DSC para los polímeros.

Muestra	Rampa de temperatura (°C)	de	Velocidad de calentamiento (K/min)	Masa de la muestra (mg)
Polietilenterftalato (PET)	Desde 25°C hasta 120°C		2	15,65
Polipropileno (PP)	Desde 20°C hasta 180°C		2	25,19
Polietileno de baja densidad (PEBD o LDPE)	Desde 30°C hasta 120°C		2	20,25
PEG 6000	Desde 26°C hasta 70°C		2	13,21

Tabla 5.12: Condiciones de primeros ensayos en DSC de los polímeros

En la figura 5.12, se muestran los resultados obtenidos para los polímeros medidos en DSC.

Figura 5.12: Comparación de las primeras curvas $h(T)$ de polímeros y agua en sensible

Excepto el PEG 6000 que se trata de una muestra formada por moléculas del mismo tamaño, los otros tres polímeros ensayados contienen una distribución de moléculas de distinto peso molecular que es lo habitual en los polímeros. Esta distribución de moléculas de distinto tamaño hace que el cambio de fase se produzca en una ventana térmica más amplia. En la figura 5.12 puede verse como mientras el PEG 6000 cambia de fase entre 50°C y 65°C, PET, PP y LDPE presentan ventanas térmicas de cambios de fase por encima de 60°C.

El polímero PEG 6000 es claramente competitivo frente al agua porque en su cambio de fase entre 50°C y 65°C presenta una capacidad de almacenamiento de 220J/g frente a 63 J/g que presenta el agua en el mismo rango de temperatura. Por lo tanto, se clasifica como HPSM. El LDPE no resulta interesante porque en su cambio de fase entre 40°C y 120°C presenta una capacidad de almacenamiento muy inferior al agua. Presenta 175J/g frente a 250J/g del agua entre 40°C y 100°C. EL LDPE se clasifica como LPSM. El PP se clasifica como material con alto potencial de almacenamiento (HPSM) porque a pesar de que su ventana térmica de cambio de fase es de 90°C, su capacidad de almacenamiento es muy alta (superior a 250J/g) y su cambio de fase se produce en un rango de temperatura demasiado alto para competir con el agua. El PET se clasifica como material con potencial de almacenamiento (PSM) porque presenta una alta capacidad de almacenamiento en el cambio de fase (175J/g) y éste se produce también en un rango de temperatura en el que no puede competir con el agua.

5.3.1.5 Residuos

Tal y como se describe en la metodología propuesta, se realizó una búsqueda de residuos en distintas fuentes. En la tabla 5.13 se muestran los residuos encontrados y los ensayos previos realizados.

Muestra	Estado a T _{amb}	Pruebas	T cambio de fase
Aceite hidráulico usado	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Líquido	-
Aceite usado de cocina	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Sólido	Entre -25°C y 5°C
Taladrina	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Sólido	Entre -25°C y 5°C
Glicerina 1 (residuo de la obtención de biodiesel)	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Sólido	Entre -25°C y 5°C
Glicerina 2 (residuo de la obtención de biodiesel)	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Líquido	-
Glicerina 3 (residuo de la obtención de biodiesel)	Líquido	Enfriamiento a 5°C: Líquido Enfriamiento a -25°C: Líquido	-
Yeso (procedente de la obtención de ácido fosfórico)	Sólido	Calentamiento 250°C: Sólido	-
Bio-oil (residuo de pirolisis de biomasa)	Pastoso	Enfriamiento a -25°C: Pastoso Calentamiento: Se desprenden vapores de alquitrán que pueden dificultar la aplicación posterior	-

Tabla 5.13: Ensayos previos realizados a las muestras de residuos.

La muestra de aceite hidráulico usado no ha solidificado tras el enfriamiento a -25°C . En su formulación este tipo de aceites contienen anticongelantes que impiden su solidificación a temperaturas invernales, en este caso la presencia de estas sustancias impiden el cambio de fase en el rango de temperatura seleccionado. Se clasifica como LPSM (Material con bajo potencial de almacenamiento).

Las muestras de glicerina 2 y 3 no han solidificado a -25°C . Ambas son gliceras procedentes del mismo proceso de obtención de biodiesel. En el proceso intervienen metóxido sódico y metanol. En el caso de la glicerina 2 se ha eliminado el metanol quedando presente el metóxido sódico y en el de la glicerina 3 ambas sustancias están presentes procedentes del proceso. Ambas sustancias tienen puntos de fusión por debajo de -50°C . El metanol es sólido por debajo de -97°C y el metóxido sódico por debajo de -200°C . De forma que tanto estén presentes ambas sustancias como sólo el metóxido sódico, el punto de fusión de las gliceras estará muy por debajo de -25°C . Por tanto se clasifican como LPSM (Material con bajo potencial de almacenamiento).

En el caso del yeso, se trata de una sal hidratada ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) cuya temperatura de cambio de fase es superior a los 1.000°C , sin embargo se ha comprobado si la pérdida de agua intramolecular podía ser utilizada para almacenamiento térmico de energía. Se comprueba en el horno el comportamiento durante el calentamiento antes de realizar medidas en DSC. Se trata de una transición no reversible porque en el primer calentamiento se pierden las moléculas de agua y no se vuelven a recuperar en la cristalización por lo que se clasifica como NPSM (Material con nulo potencial de almacenamiento).

La muestra de bio-oil se clasifica como NPSM (Material con nulo potencial de almacenamiento) debido a que al bajar hasta -25°C no ha solidificado, sigue siendo pastoso. Además su comportamiento durante el calentamiento dificultará la aplicación posterior debido a la emisión de vapores que pueden contener alquitrán.

El resto de muestras se someten a pruebas de calentamiento en DSC en condiciones de velocidad y masa de muestra en las que no se produce el equilibrio porque se trata de clasificar las muestras.

En la tabla 5.14 se muestran las condiciones de ensayo utilizadas en cada caso.

Muestra	Rampa de temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (K/min)	Masa de la muestra (mg)
Aceite usado de cocina	Entre -30°C y 30°C	2	23,33
Taladrina	Entre -30°C y 30°C	2	27,68
Glicerina 1	Entre -25°C y 20°C	2	25,33

Tabla 5.14: Condiciones de los primeros ensayos realizados en DSC sobre los residuos

Se calculan las curvas entalpía vs temperatura por integración de las curvas obtenidas en estos primeros ensayos. En la figura 5.13 se muestran los resultados obtenidos y su comparación con el almacenamiento con agua.

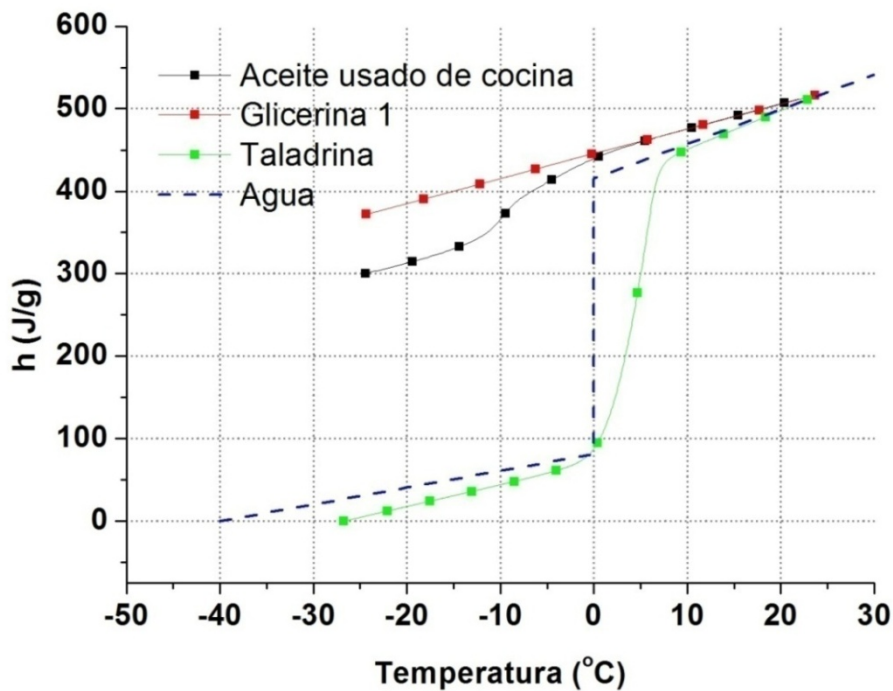


Figura 5.13: Primeros ensayos en muestras de residuos comparados con el almacenamiento con agua

Como puede verse en la figura, la curva entalpía-temperatura de la glicerina 1 es similar a una recta. Esto es debido a que el pico de cambio de fase, que se produce entre -20°C y -2°C es muy poco pronunciado. La energía almacenada en el cambio de fase es de 60J/g frente a 383 J/g que presenta el agua en el mismo rango de temperatura. En el caso del aceite de cocina usado la integral del pico del cambio de fase entre -20°C y 5°C es de 140J/g frente a los 395 J/g del agua en el mismo rango de temperatura. La taladrina presenta el cambio de fase se produce en torno a 0°C cuya integral es de 388 J/g. Un cambio de fase muy similar al del agua tal y como puede verse en la figura. Este cambio de fase es debido al agua contenida en la muestra, ya que la taladrina es una emulsión de agua y aceite. Además, tal y como se ha comprobado, sigue manteniendo los problemas asociados a ella como son el subenfriamiento con lo que la hace menos competitiva. Por lo tanto los tres materiales se clasifican como LPSM (Material con bajo potencial de almacenamiento).

5.3.1.6 D-Glucosa monohidrato

En la bibliografía se cita a la glucosa como material de bajo coste [Hailot 2011] y además es un material que forma parte de la familia de los azúcares tan investigados en los últimos años. La muestra de glucosa ensayada es D-glucosa monohidrato proveniente de producto fuera de especificaciones para la industria farmacéutica.

Se trata de una muestra sólida a temperatura ambiente cuya temperatura de cambio de fase según su ficha de datos de seguridad se encuentra a 86°C.

En los ensayos previos realizados para comprobar su comportamiento durante el cambio de fase, se comienza calentado hasta 90°C. No se observa cambio de fase de sólido a líquido por lo que se va aumentando la temperatura paulatinamente para observar su paso a líquido y su comportamiento durante el cambio de fase. El cambio de fase de sólido a líquido se observa en torno a 140°C y a 160°C se observa el comienzo de la caramelización de la muestra. Por tanto se considera seguro medir hasta 165°C.

En la tabla 5.15 se muestran las condiciones de los primeros ensayos realizados.

Muestra	Rampa de temperatura (°C)	Velocidad (K/min)	Masa de muestra (mg)
D- Glucosa monohidrato muestra 1	Calentamiento entre 40°C y 170°C Enfriamiento entre 170°C y 40°C Calentamiento entre 40°C y 170°C	2	10,88
D- Glucosa monohidrato muestra 2	Calentamiento entre 40°C y 90°C Enfriamiento entre 90°C y 40°C Calentamiento entre 40°C y 90°C	2	8,63

Tabla 5.15: Condiciones de los primeros ensayos realizados en DSC sobre la D-Glucosa

En la figura 5.14, se muestran los ensayos realizados en la muestra 1.

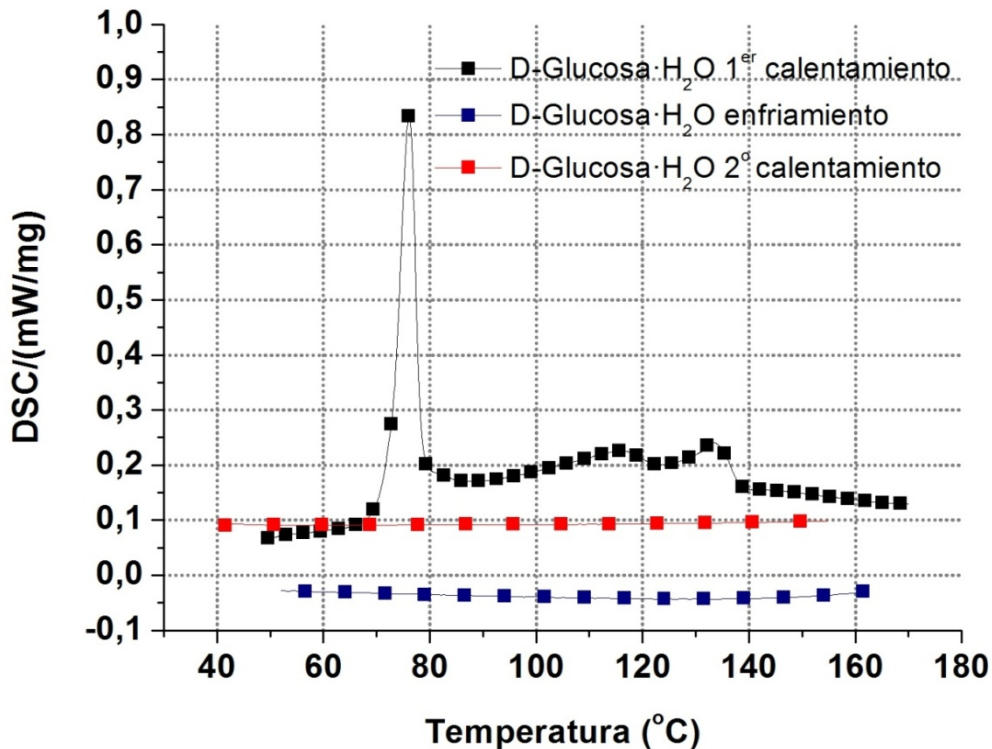


Figura 5.14: Ensayos de calentamiento-enfriamiento y segundo calentamiento de la D-Glucosa

Como puede verse, se produce un primer pico entre 70°C y 80°C y uno más ancho entre 90°C y 140°C. Tras el calentamiento, durante el enfriamiento no se observan picos y por tanto en el calentamiento posterior tampoco. Durante el enfriamiento no se ha producido la cristalización y por tanto en el segundo calentamiento no se pueden observar transiciones.

El ensayo sobre la muestra 2 hasta temperatura más baja, se realiza con el fin de comprobar si no calentando la muestra hasta 170°C el cambio de fase es reversible. El resultado es el mismo que en el ensayo sobre la muestra 1.

Pruebas realizadas fuera del DSC muestran una cristalización difícil de conseguir. Se realizaron enfriamientos rápidos tal y como se indica que el trabajo sobre azúcares [Lappalainen 2010] pero no se consiguió la cristalización. Se consiguió cristalizar en dos muestras distintas pero al cabo de varias semanas de haber permanecido fundidas. En una de ellas se había introducido una pequeña cantidad de aire con ayuda de una jeringuilla, tal y como se ha encontrado en los trabajos realizados dentro del proyecto europeo sobre polialcoholes SAMMSA [<http://samssa.eu/>]. La otra muestra que cristalizó no había sido sometida a la introducción de aire por lo que en el caso de la glucosa el comportamiento durante la cristalización requiere mayor profundización.

Por tanto, se clasifica como con nulo potencial de almacenamiento hasta que se haya profundizado en el proceso de cristalización y sea posible controlarlo.

5.3.1.7 Azufre

El azufre se obtiene en grandes cantidades en las refinerías de petróleo debido a los procesos de desulfuración necesarios inicialmente por motivos económico y en los últimos años además por motivos medioambientales.

El precio del azufre obtenido en refinería está entre 0,1 €/Kg y 0,3€/Kg cuando se adquiere en grandes cantidades por lo que se decidió realizar ensayos con el fin de comprobar su utilidad para almacenamiento de energía.

La muestra fue suministrada por RLESA-Repsol.

Los ensayos previos realizados se muestran en la tabla 5.16

Muestra	Estado a T_{amb}	Pruebas	T cambio de fase
Azufre	Sólido	Calentamiento a 115°C: Sólido Calentamiento a 120°C: Líquido	Entre 115°C y 120°C

Tabla 5.16: Ensayos previos realizados para el azufre

El azufre en su forma más frecuente, S_8 , presenta dos formas alotrópicas cristalinas mayoritarias: α y β . La tercera conocida (γ) se transforma lentamente en α y β . La forma α cambia de fase en torno a 113°C y la forma cristalina β cambia de fase a 119°C aunque a 95°C se produce la transición sólido-sólido de la forma α a β [Cotton 1998]. Por tanto es de esperar que la mayor parte de la muestra esté en forma β en el momento del cambio de fase.

Las condiciones de ensayo en DSC son las que se muestran en la tabla 5.17. Como en todos los primeros ensayos, las condiciones no aseguran el equilibrio térmico en la medida y sólo servirán para poder hacer una clasificación del material.

Muestra	Rampa de temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (K/min)	Masa de la muestra (g)
Azufre	Entre 75°C y 120°C	2	22,03

Tabla 5.17: Condiciones en los primeros ensayos sobre el azufre

Tras el ensayo, se calcula la curva entalpía-temperatura y se compara con el almacenamiento en calor sensible del agua. En la figura 5.15 puede verse la curva entalpía-temperatura frente a la de agua en sensible. Se ha tomado la curva correspondiente al segundo calentamiento de la muestra en la que sólo se aprecia un pico. En los primeros calentamientos se aprecian dos picos que pueden corresponder el primero a la transición sólido-sólido entre formas alotrópicas porque se produce en torno a 95°C y el segundo al cambio de fase de la forma β porque se produce en torno a 120°C. A partir del segundo calentamiento se obtiene un solo pico entre 100°C y 115°C.

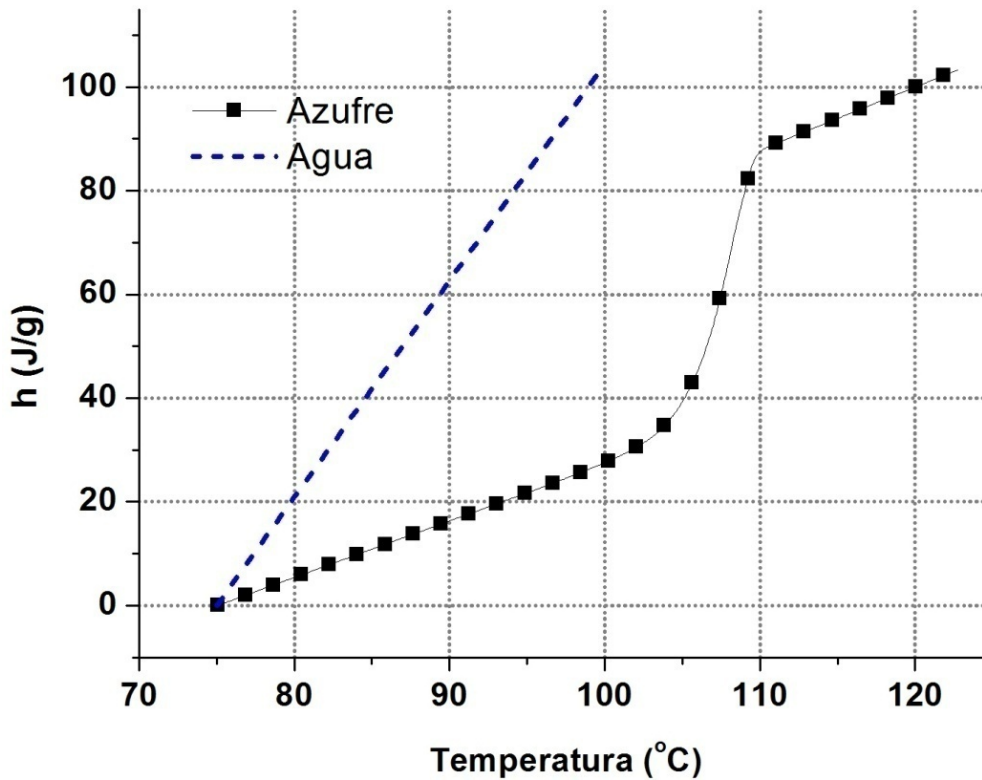


Figura 5.15: Curva $h(T)$ del azufre.

El cambio de fase se produce entre 96°C y 112°C y la energía almacenada es de 67J/g. Por lo tanto, se clasifica como material de bajo potencial de almacenamiento (LPSM) debido a que la energía almacenada está por debajo de 150J/g. En este caso al producirse el cambio de fase a temperatura mayor que 100°C no es posible compararla con el almacenamiento en agua.

5.3.1.8 Acetato de sodio trihidratado (SAT, del inglés Sodium Acetate Trihydrate)

Como consecuencia de los contactos mantenidos en congresos, fue posible obtener una muestra de acetato sódico trihidratado cuyo precio está en torno a 0.4€/kg. Este material se investiga para su uso en almacenamiento estacional [Furbo 2012 y Fan 2012] aprovechando su gran subenfriamiento [Sandnes 2005 y Lázaro 2006].

Otros autores [Cabeza 2003, Sandnes 2006 y Lázaro 2006] ya han medido previamente este material para almacenamiento térmico de energía por lo que ya se dispone de datos del cambio de fase.

Se han tomado varias muestras por la dificultad de conseguir la cristalización en el DSC. Es un material con subenfriamiento y el pequeño tamaño de la muestra en el DSC dificulta aún más la cristalización. Los primeros calentamientos se han realizado justo hasta el final del cambio de fase para evitar un sobrecalentamiento de la muestra y comprobar así si esto favorece la cristalización. Los calentamientos y enfriamientos se han realizado a distinta velocidad para comprobar si esto influye en la cristalización porque en la primera muestra medida a la misma velocidad de enfriamiento y calentamiento, no se produjo la cristalización. En la tabla 5.18 se muestran las condiciones de ensayo utilizadas en las distintas muestras. En las muestras cero, cuatro y cinco no se ha producido la cristalización en el enfriamiento, lo que refrenda la dificultad de caracterizar este material en DSC. Además se comprueba que el sobrecalentamiento no es el responsable de la no cristalización porque esta no se ha producido a pesar de detener el calentamiento justo al final del cambio de fase. Tampoco la diferencia entre la velocidad de calentamiento y enfriamiento parece favorecer o empeorar la cristalización.

Muestra	Rampa de temperatura (°C)	Velocidad de medida (K/min)	Masa de la muestra (mg)
SAT muestra 0	1 ^{er} calentamiento entre 25°C y 62°C Enfriamiento entre 62°C y 10°C	1 1	21,32
SAT muestra 1	1 ^{er} calentamiento entre 25°C y 62°C Enfriamiento entre 62°C y 10°C 2 ^o calentamiento entre 10°C y 65°C	0,5 5 0,5	21,42
SAT muestra 2	1 ^{er} calentamiento entre 25°C y 62°C Enfriamiento entre 62°C y 10°C	0,5 2	20,02
SAT muestra 3	1 ^{er} calentamiento entre 25°C y 61,1°C Enfriamiento entre 61,1°C y 10°C 2 ^o calentamiento entre 10°C y 66°C	0,5 2 2	20,25
SAT muestra 4	1 ^{er} calentamiento entre 25°C y 62°C Enfriamiento entre 62°C y 10°C	0,5 2	21,41
SAT muestra 5	1 ^{er} calentamiento entre 25°C y 60,6°C Enfriamiento entre 62°C y 10°C	0,5 2	21,83

Tabla 5.18: Condiciones de ensayo de tres muestras de SAT

En la figura 5.16 se pueden ver las señales de calentamiento y enfriamiento de las muestras 1, 2 y 3 que son las que han cristalizado durante el enfriamiento.

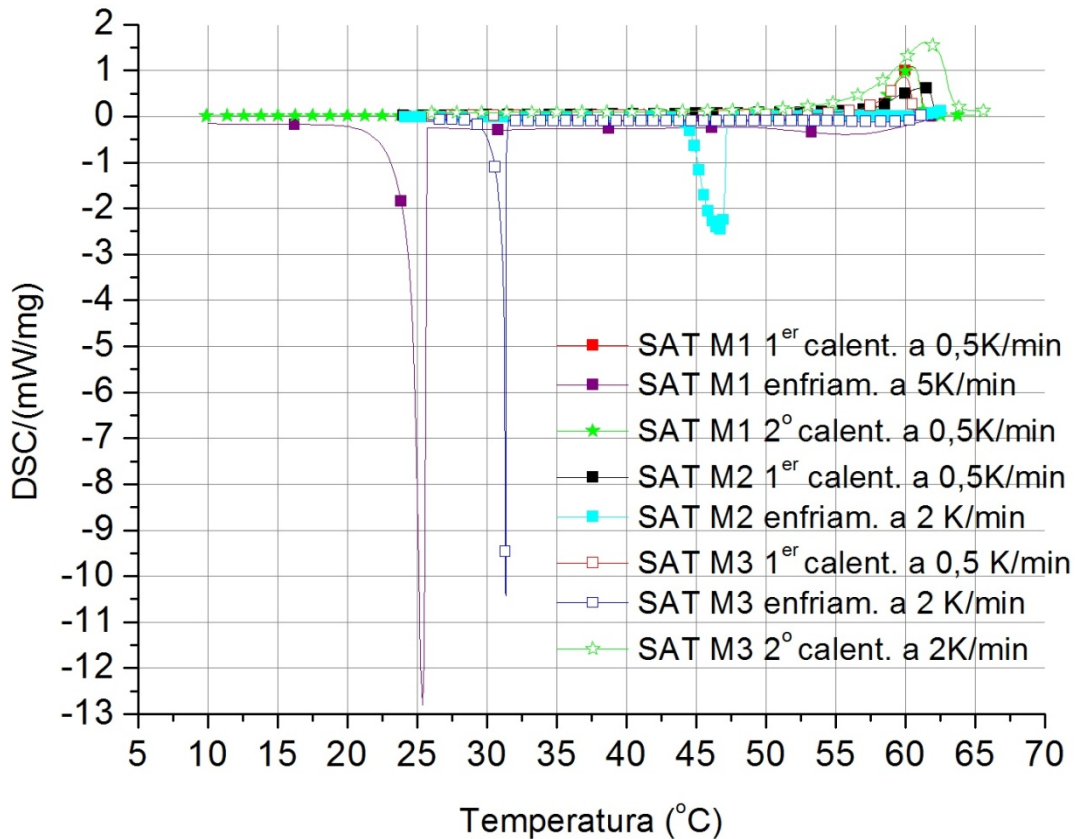


Figura 5.16: Señales de calentamientos y enfriamientos de las 3 muestras que han cristalizado

La cristalización es un fenómeno aleatorio en el que influyen distintos factores como la temperatura, la presión, el tamaño de muestra o la velocidad de enfriamiento. Como puede verse en la figura 5.16, la cristalización es diferente en ensayos con la misma velocidad de enfriamiento por lo que se demuestra que es la combinación de varios factores y no sólo depende de la velocidad de enfriamiento. Como es de esperar, los calentamientos a distinta velocidad son distintos y por tanto la curva entalpía-temperatura calculada también lo será.

Se han tomado las señales del segundo calentamiento de las muestras 1 y 3, que contienen además del cambio de fase completo valores de la muestra sobrecalentada, para poder calcular la curva entalpía-temperatura que permita clasificar el material. Obviamente, hay diferencias en las dos curvas porque están determinadas a distinta velocidad de calentamiento.

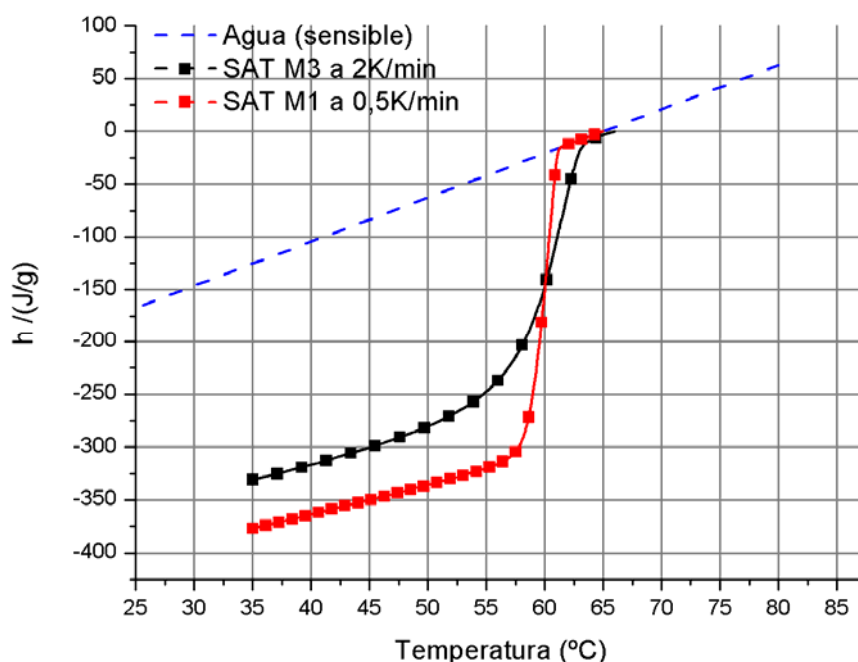


Figura 5.17: Curvas $h(T)$ para el SAT a dos velocidades distintas comparado con el almacenamiento en agua en sensible

En ambos resultados la muestra resulta competitiva frente al agua y con una elevada capacidad de almacenamiento. De la curva obtenida a 2 K/min se obtiene una capacidad de almacenamiento de 306 J/g frente a 94 J/g del agua en sensible en el mismo rango de temperatura (entre 42,5°C y 65°C). De la curva obtenida a 0,5K/min se obtiene un cambio de fase entre 55 y 62,5°C y una capacidad de almacenamiento de 310 J/g frente a 31 J/g del agua en sensible en el mismo rango de temperatura.

Por lo tanto se clasifica como material de alto potencial de almacenamiento (HPSM). La cristalización en este caso es complicada en el DSC debido al pequeño tamaño de muestra pero fuera del equipo el comportamiento para que se produzca la cristalización es conocido. Es necesario realizar un cambio de presión en la muestra y se produce la cristalización.

5.3.2 Caracterización completa.

Como ejemplo, se muestra la caracterización completa de las cuatro parafinas clasificadas con alto potencial de almacenamiento, las parafinas 1, 2, 5 y 6.

Dicha caracterización incluye:

- Curva entalpía en función de la temperatura: Apartado 5.3.2.1
- Ciclados térmicos: Apartado 5.3.2.2
- Conductividad térmica en función de la temperatura calculada a partir de las medidas de difusividad térmica, capacidad calorífica específica y densidad: Apartado 5.3.2.3
- Viscosidad cinemática: Apartado 5.3.2.4

Todas las propiedades se han determinado según lo establecido en el capítulo 4.

5.3.2.1 Determinación de la curva entalpía vs temperatura

En la figuras 5.18 y 5.19 pueden verse las curvas DSC realizadas a distintas velocidades para obtener la velocidad de equilibrio térmico de la parafina 1.

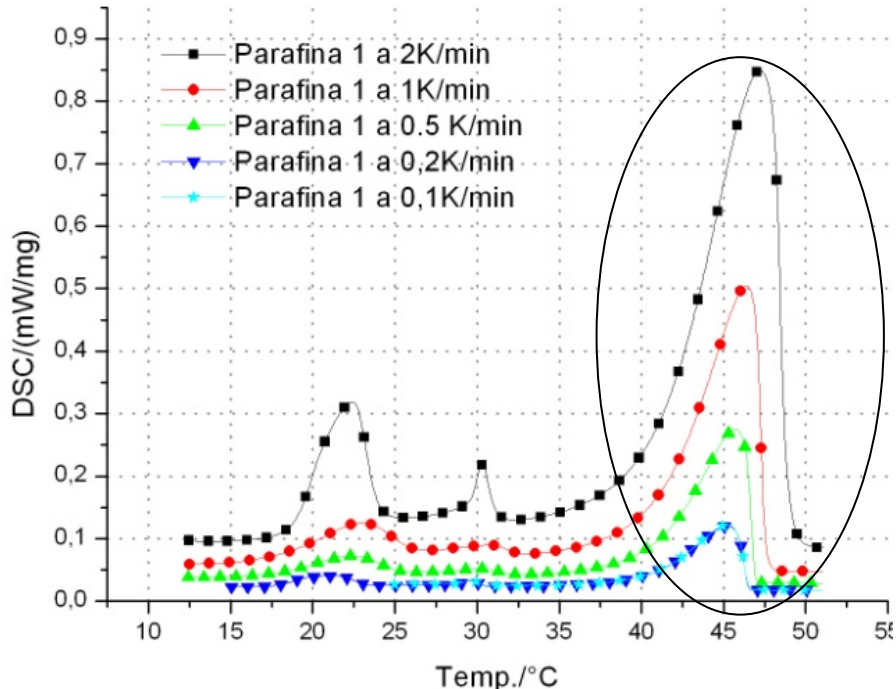


Figura 5.18: Medida de parafina a distintas velocidades para determinar el equilibrio térmico

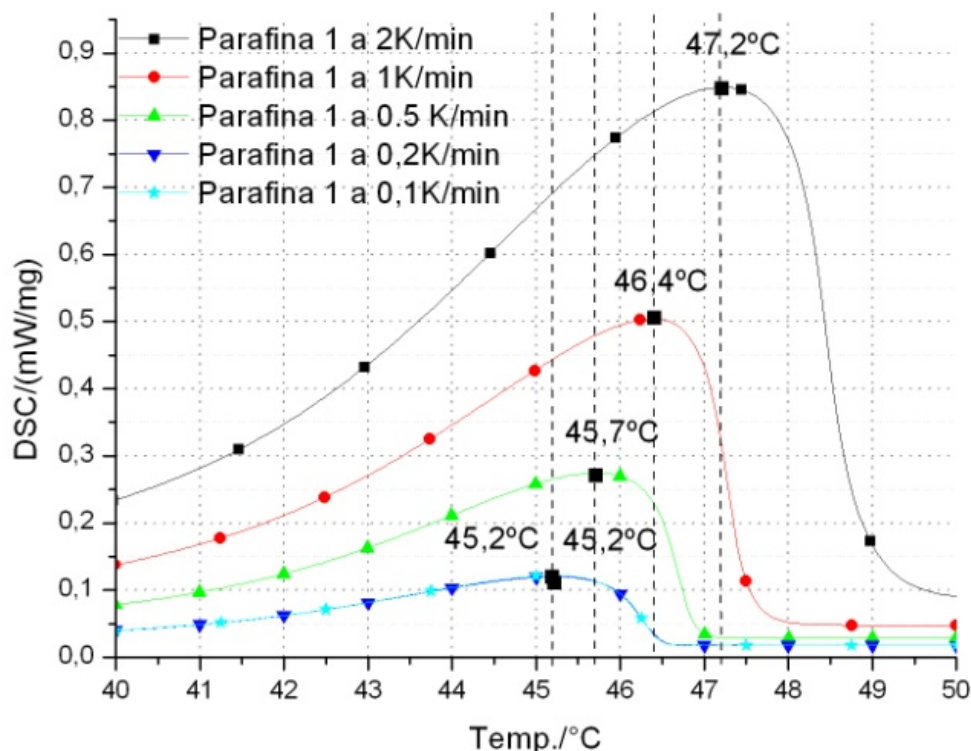


Figura 5.19: Ampliación de la zona marcada en la figura 5.18

Las medidas se realizaron sobre una muestra de 17,49 mg a distintas velocidades. En la figura 5.18 se pueden ver los ensayos completos y en la figura 5.19 se muestran los picos de cambio de fase ampliados para poder distinguir más fácilmente los puntos de inflexión. Se asume que el equilibrio térmico se produce cuando entre dos curvas de calentamiento a distintas velocidades la diferencia en el punto de inflexión es menor de 0,2 K. Esto se produce entre 0,2 K/min y 0,1 K/min, por tanto la medida de la curva entalpía-temperatura se ha realizado a 0,2 K/min.

Para las parafinas 2, 5 y 6 se ha realizado el mismo procedimiento obteniéndose en todos los casos la diferencia menor de 0,2 K entre 0,2K/min y 0,1K/min. Por lo tanto en todos los casos la velocidad de equilibrio es 0,2K/min. Todos los ensayos de equilibrio térmico se han realizado sobre muestras de entre 15 y 20mg. Las medidas de curva entalpía-temperatura se han realizado en todos los casos con muestras de masa igual o menor que la masa de la muestra con la que se ha realizado la prueba de equilibrio. De esta forma se garantiza que la condición de equilibrio se cumple.

En la figura 5.20 puede verse la curva entalpía-temperatura para la parafina 1 en las condiciones obtenidas en la prueba de equilibrio.

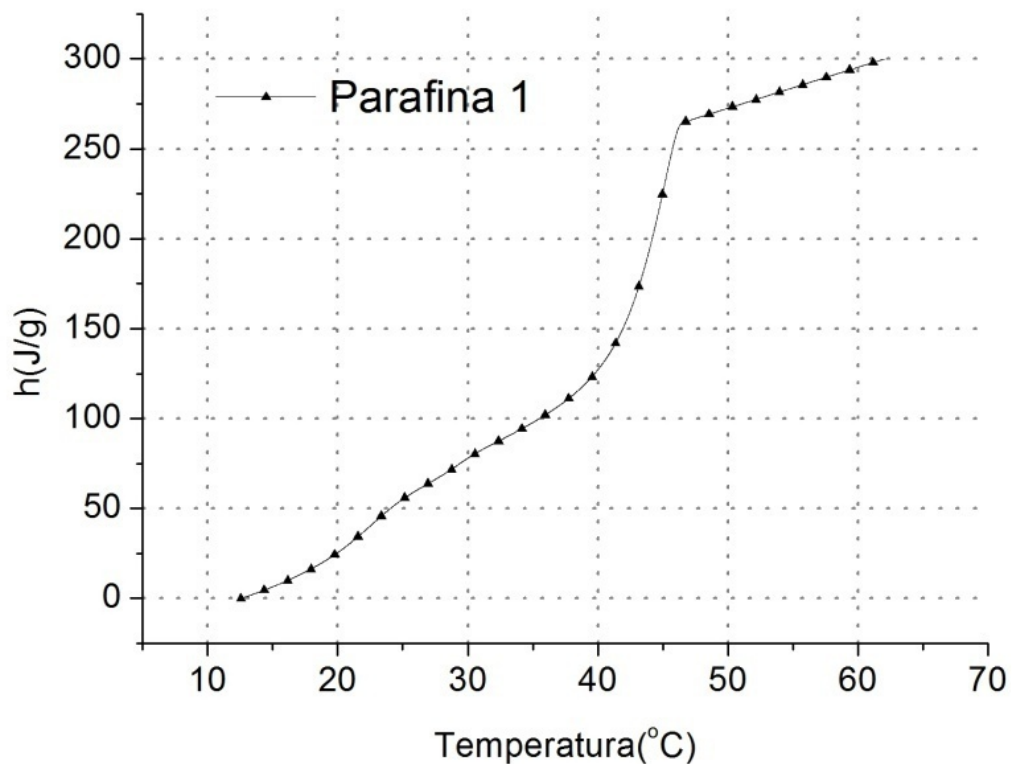


Figura 5.20: Curva de $h(T)$ de la parafina 1 medida a 0,2 K/min y 17mg de muestra

Tal y como se puede ver en la figura, en el cambio de fase entre 17°C y 50°C, la energía almacenada asciende a 250 J/g. Además, entre 35°C y 50°C se aprecia una pendiente mayor que en la primera parte de la curva y por tanto mayor capacidad de almacenamiento en menor salto térmico. En este rango se observa una energía almacenada de 175 J/g.

En la figura 5.21 se muestra la curva entalpía-temperatura de la parafina 2 realizada en las condiciones obtenidas en la prueba de equilibrio.

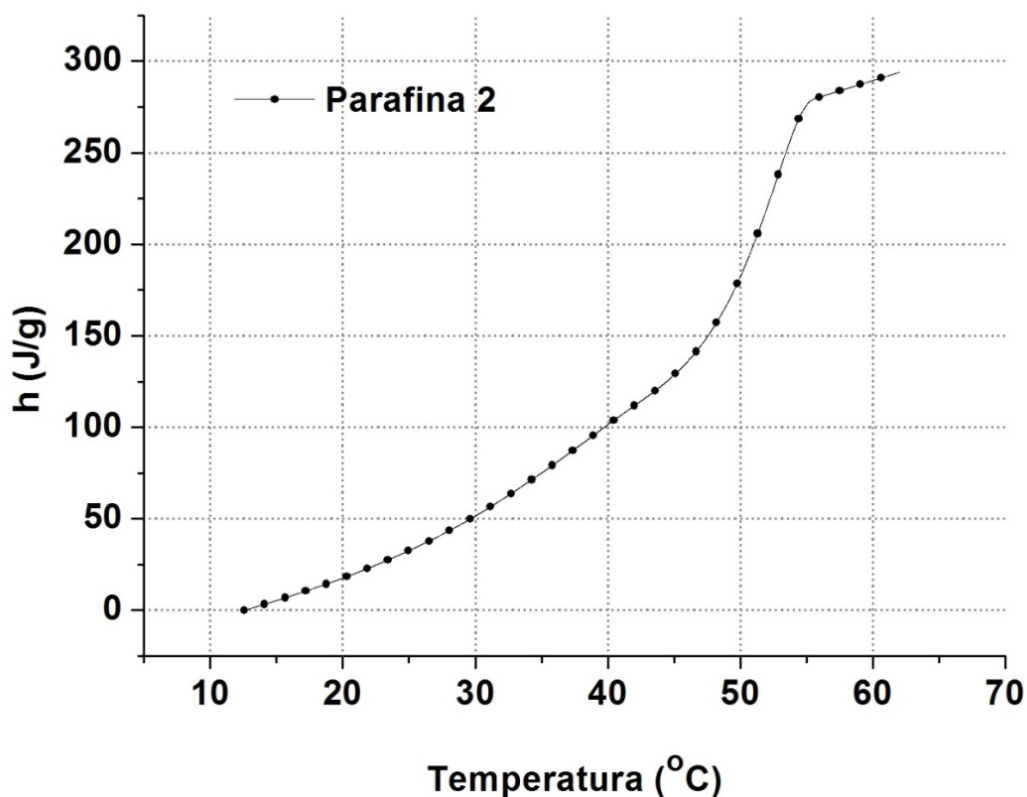


Figura 5.21: Curva de $h(T)$ de la parafina 2 medida a 0,2 K/min y 17,71mg de muestra

Tal y como se puede ver en la figura, en el cambio de fase entre 15°C y 57°C , la energía almacenada asciende a 270 J/g. Además, se aprecia una pendiente mayor y por tanto mayor capacidad de almacenamiento en menor salto térmico entre 45°C y 57°C . En esta segunda parte de la curva se observa un almacenamiento de energía de 146J/g.

En la figura 5.22 se muestra la curva entalpía-temperatura de la parafina 5 medida en las condiciones obtenidas en la prueba de equilibrio.

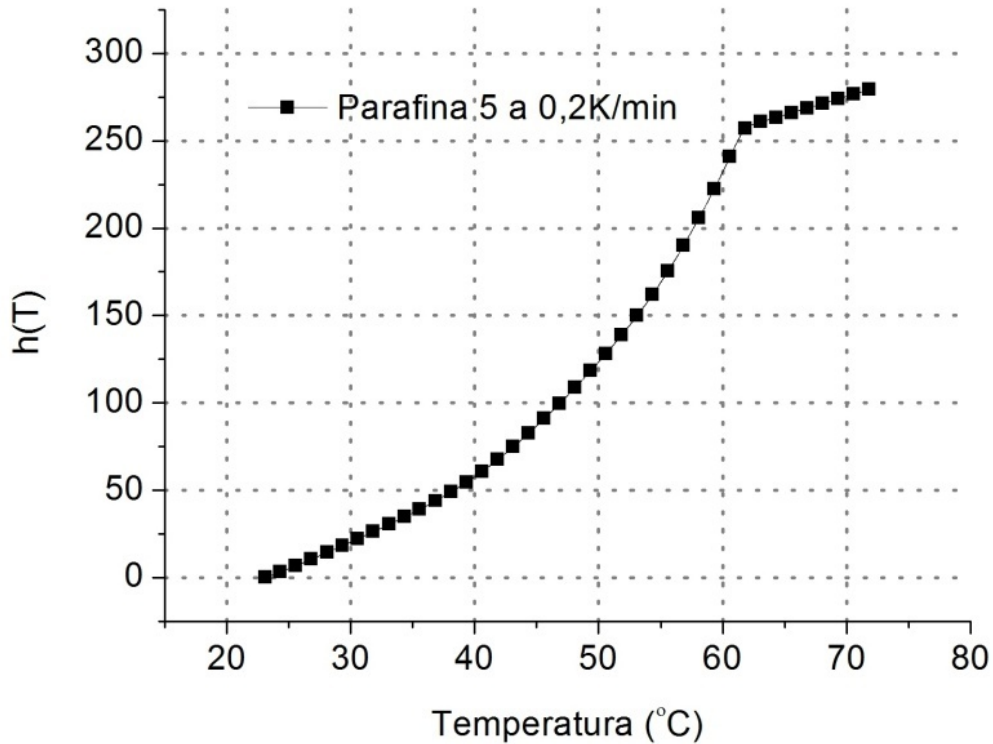


Figura 5.22: Curva de $h(T)$ de la parafina 5 medida a 0,2 K/min y 21,61 mg de muestra

Se observa el cambio de fase entre 27°C y 62°C siendo la energía almacenada de 240 J/g. En este caso se produce un ligero cambio de pendiente en la segunda parte de la curva aunque no tan marcado con en las parafinas 1 y 2. Este cambio se produce entre 50°C y 62°C y la energía almacenada en este rango de temperatura es de 135J/g.

En la figura 5.23 se muestra la curva entalpía-temperatura para la parafina 6 medida a 0,2 K/min y usando una muestra de 23,66 mg.

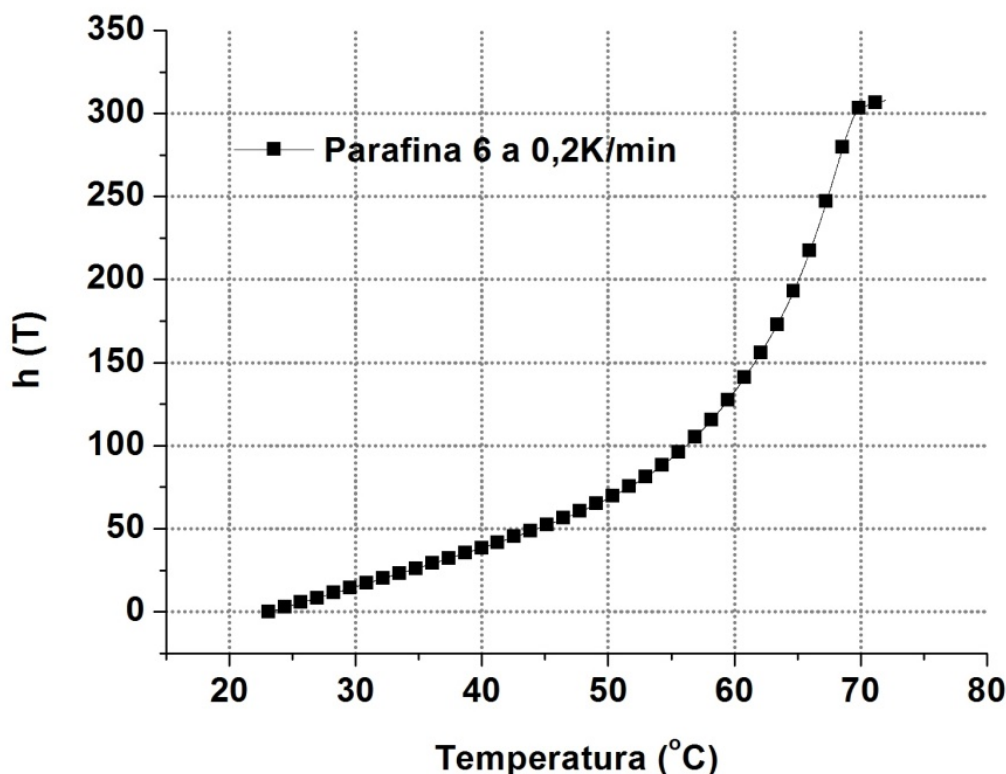


Figura 5.23: Curva de $h(T)$ de la parafina 5 medida a 0,2 K/min y con 23,66mg de muestra

Se puede observar que el cambio de fase produce entre 42°C y 72°C y la energía almacenada en este cambio de fase asciende a 260 J/g. También en este caso la parte final de la curva presenta una mayor pendiente y por tanto una mayor capacidad de almacenamiento en menor rango de temperatura que en la primera parte del cambio de fase. Este cambio de pendiente se observa entre 60°C y 72°C y la energía almacenada en este rango de temperatura es de 175J/g.

Con el mismo procedimiento se ha medido n-octadecano cuya entalpía de cambio de fase es conocida [Domalski 1996], se ha obtenido un error por comparación entre los resultados medidos y de la bibliografía del 5%.

Por lo tanto en todos los casos se confirma el resultado obtenido en los primeros ensayos y las parafinas 1, 2, 5 y 6 tienen un alto potencial de almacenamiento porque su entalpía de cambio de fase es superior a los 200J/g con saltos térmicos de 33°C, 44°C, 35°C y 30°C respectivamente.

5.3.2.2 Resistencia a los ciclados

Con el fin de comprobar si la muestra es estable a los ciclados, se han realizado 25 ciclos en un baño termostático desde 20 °C hasta 60°C para las parafinas 1 y 2 y entre 37°C y 72°C para las parafinas 5 y 6. Se ha comparado la curva de DSC de cada muestra tras 25 ciclos con la de la cada parafina sin ciclar. En las figuras 5.24 a 5.27 pueden verse la comparación de las señales antes y después de ciclar. En todos los casos los ensayos han sido realizados a 2 K/min, se han usando muestras de masa similar en cada par de muestras y entre 10 y 25mg.

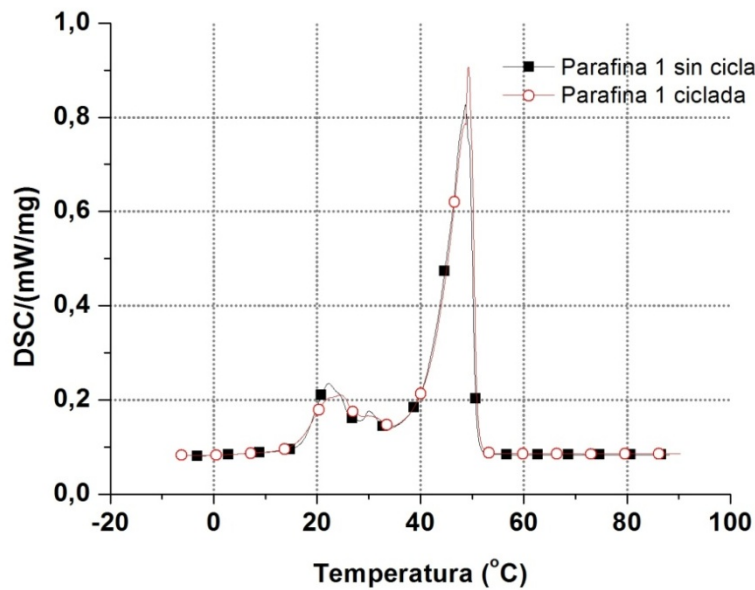


Figura 5.24: Señal de DSC antes y después de ciclar la parafina 1

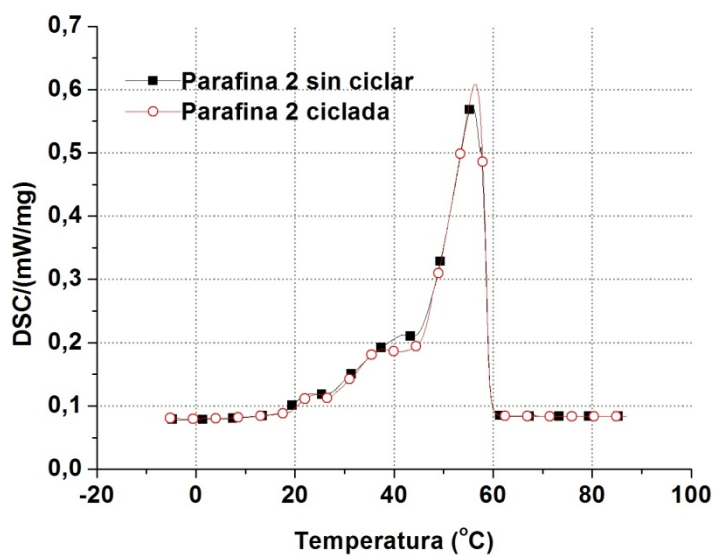


Figura 5.25: Señal de DSC antes y después de ciclar la parafina 2

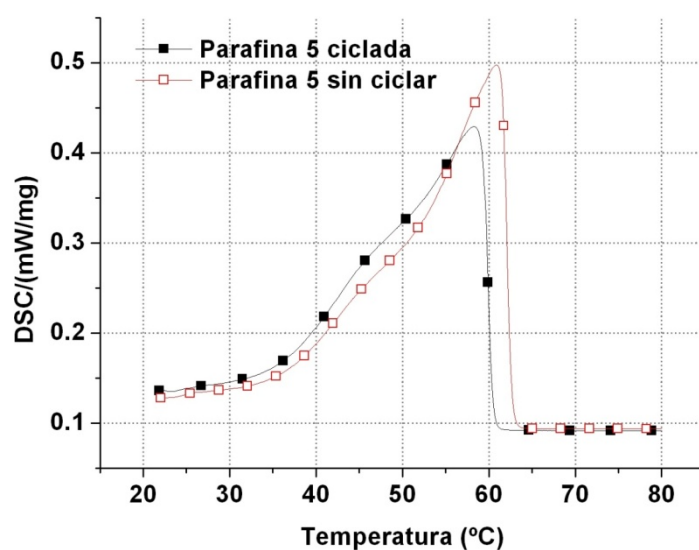


Figura 5.26: Señal de DSC antes y después de ciclar la parafina 5

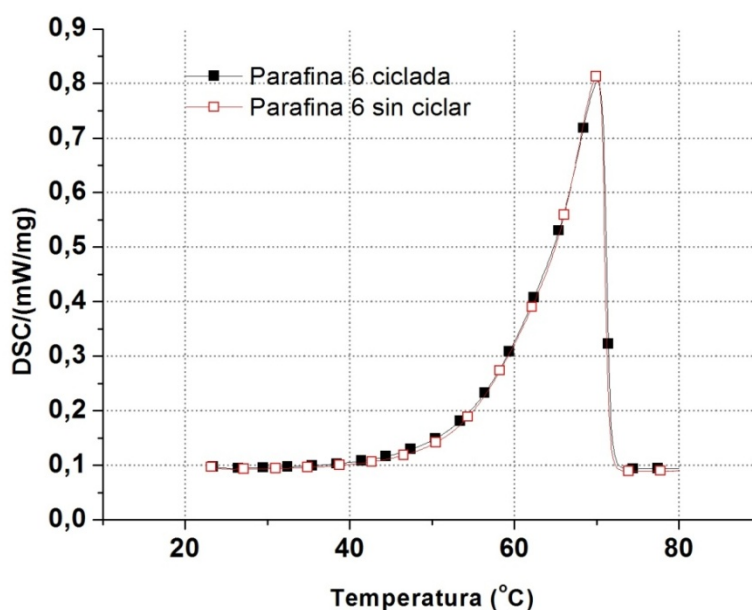


Figura 5.27: Señal de DSC antes y después de ciclar la parafina 6

La energía almacenada se ha modificado un máximo del 3% en las parafinas 1, 2 y 5. Únicamente en el caso de la parafina 5 las señales no son tan reproducibles pero en este caso la diferencia entre la energía almacenada en ambas muestras es del 5%. En la tabla 5.19 pueden verse estas diferencias con más detalle. Al estar realizadas las medidas a una velocidad mayor que la que corresponde al equilibrio porque se han realizado a 2K/min, los rangos de temperatura de cambio de fase son diferentes a los mostrados en el apartado anterior.

Muestra	Rango de cambio de fase (°C)	E. almacenada sin ciclar (J/g)	E. almacenada ciclada (J/g)	Diferencia (%)
Parafina 1	Entre 15 °C y 54 °C	294	299	2
Parafina 2	Entre 15 °C y 61 °C	308	305	1
Parafina 5	Entre 22 °C y 64 °C	303	289	5
Parafina 6	Entre 40 °C y 73 °C	289	297	3

Tabla 5.19: Comparación de energía almacenada en las parafinas sin ciclar y tras 25 ciclos

Puede decirse que tras 25 ciclos la energía almacenada se mantiene porque la diferencia es menor o igual que el error. Esto hace que estos materiales puedan ser usados en aplicaciones en las que su vida útil sea 25 ciclos o menos. Para aplicaciones en las que el material esté previsto que sufra más ciclos será necesario evaluar mayor número de ciclos.

Se ha observado además que las parafinas 1,2 y 5 adquieren una tonalidad más oscura con los ciclados. En la figura 5.28 se puede apreciar el ligero oscurecimiento de la parafina 1. Las parafinas 2 y 5 muestran un oscurecimiento similar.

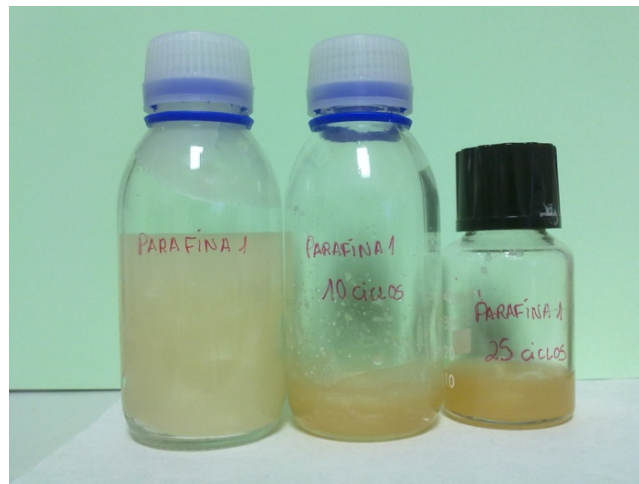


Figura 5.28: Oscurecimiento de la parafina 1 con los ciclados

Según el fabricante, el oscurecimiento se debe a la oxidación de las trazas de aceite que están presentes en la muestra.

En el caso de la parafina 6 no se produce este oscurecimiento, tal y como se observa en la figura 5.29.

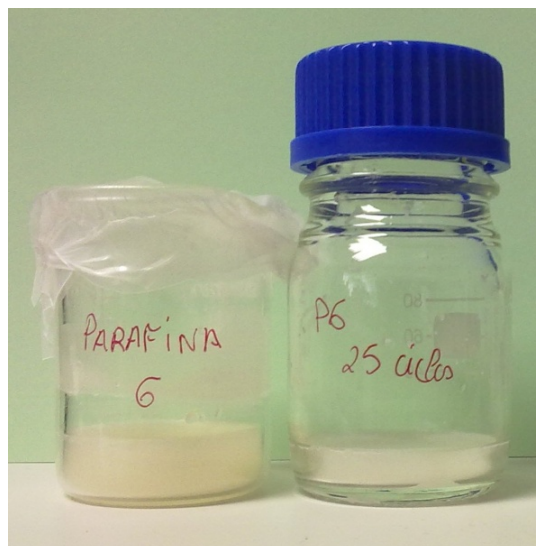


Figura 5.29: Imagen de la parafina 6 antes y después de los ciclos.

5.3.2.3 Determinación de la conductividad térmica

Como se ha descrito, se determina por cálculo a partir de capacidad calorífica específica, densidad y difusividad térmica.

- Determinación de la capacidad calorífica específica

La determinación de la capacidad calorífica específica (c_p) en los estados sólido y líquido es independiente de la velocidad a la que se mide. Se han determinado usando un equipo DSC Netzsch F3 Maia ® a 1K/min en dos muestras de cada una de las parafinas y utilizando zafiro como material de referencia para el cálculo de capacidad calorífica específica.

En la figuras 5.30 a 5.33 pueden verse las curvas de capacidad calorífica específica en función de la temperatura para las dos muestras de cada una de las parafinas ensayadas.

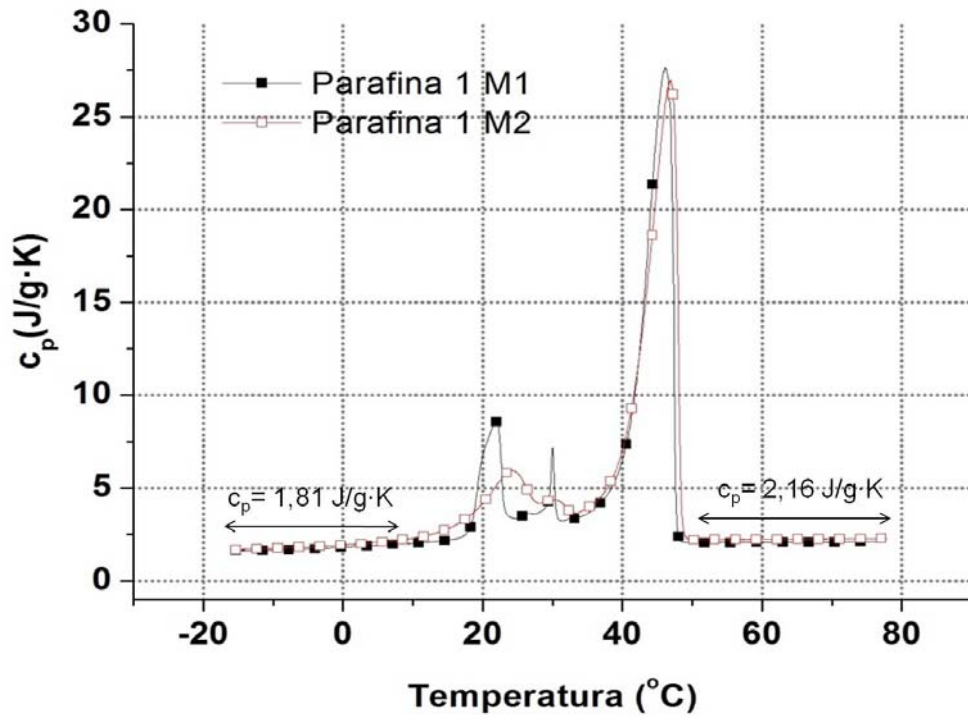


Figura 5.30: Curva de capacidad calorífica específica en función de la temperatura de la parafina 1

Como puede observarse en la figura, la capacidad calorífica específica aumenta aproximadamente un 20% al pasar de fase sólida a fase líquida.

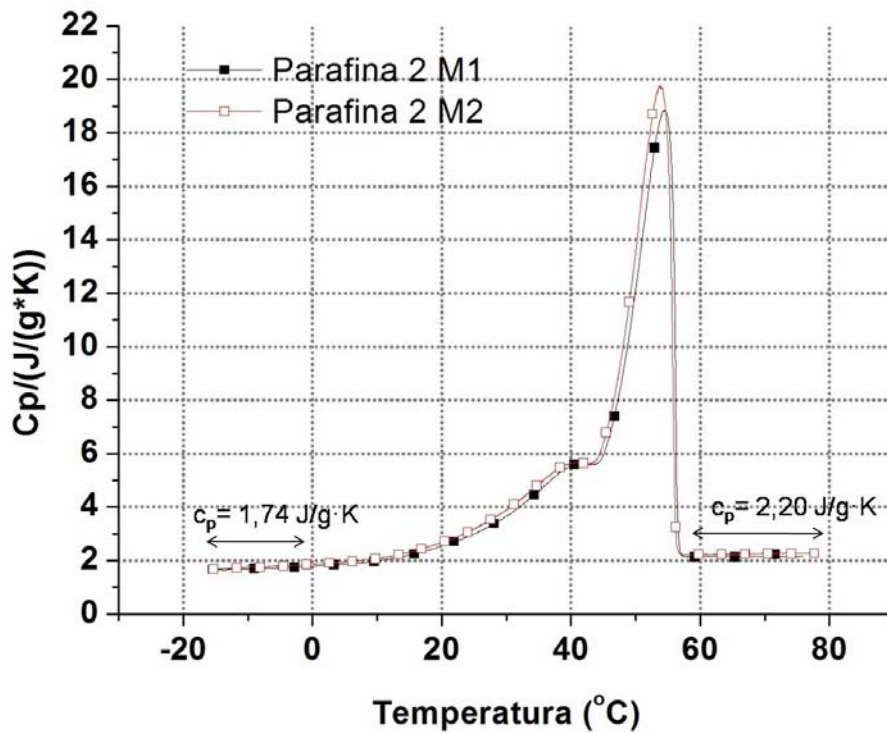


Figura 5.31: Curva de capacidad calorífica específica en función de la temperatura de la parafina 2

En el caso de la parafina 2 el aumento que se produce desde la capacidad calorífica en fase sólida a líquida es de aproximadamente un 26%.

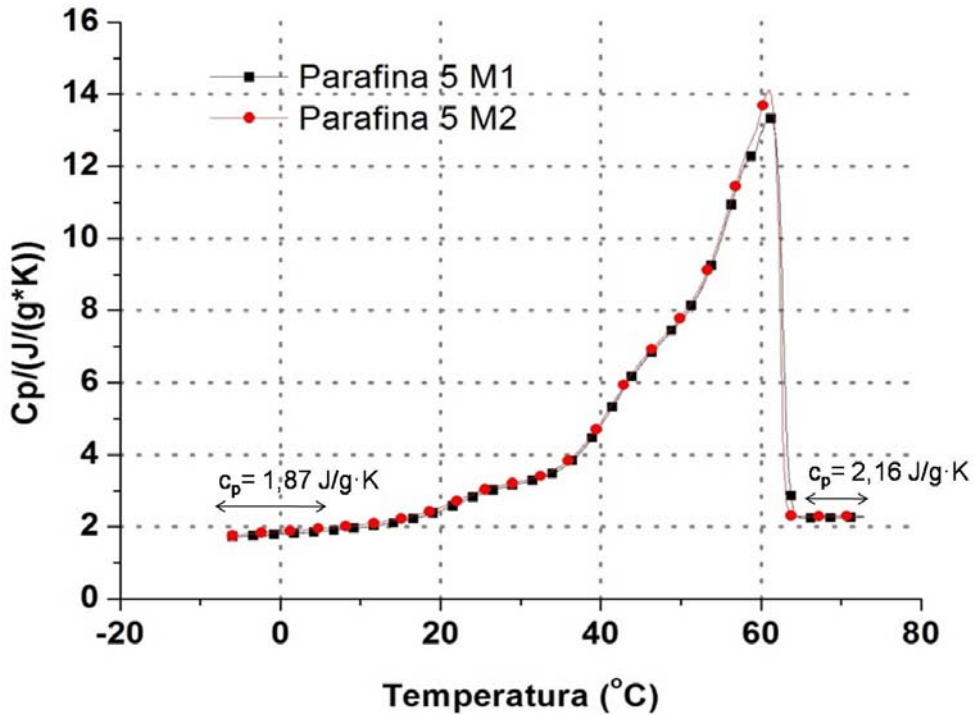


Figura 5.32: Curva de capacidad calorífica específica en función de la temperatura de la parafina 5

En la parafina 5 el aumento que se produce desde capacidad calorífica en fase sólida a líquida es de aproximadamente un 20% como en la parafina 1.

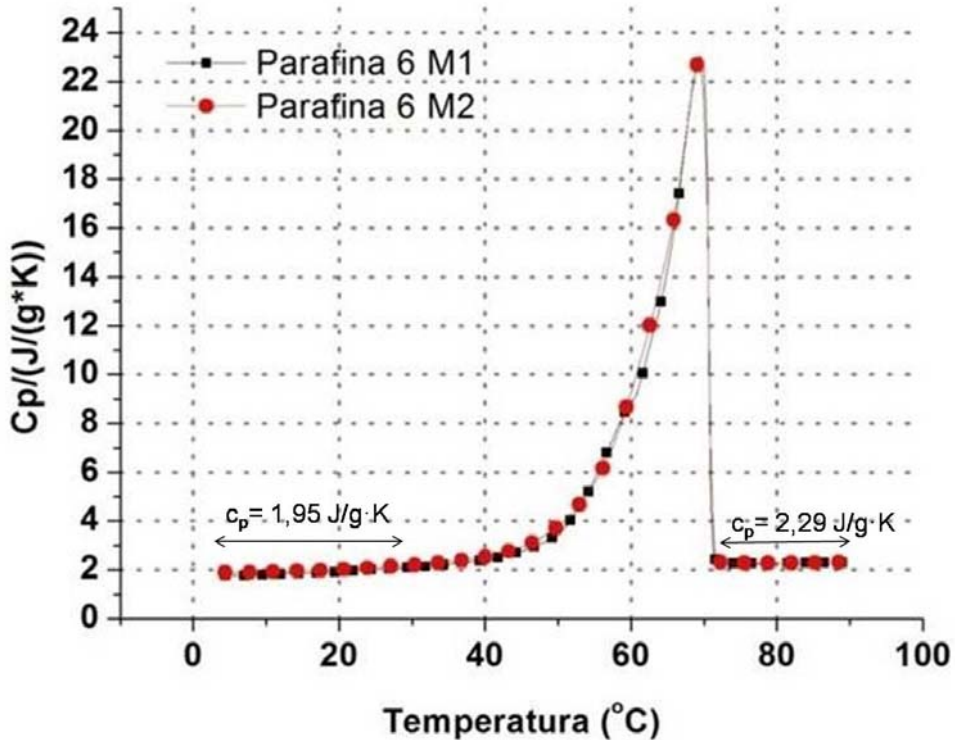


Figura 5.33: Curva de capacidad calorífica específica en función de la temperatura de la parafina 6

En el caso de la parafina 6 el aumento que se produce desde la capacidad calorífica en fase sólida a líquida es de aproximadamente un 17%.

Como referencia, se ha medido agua sólida y líquida en las mismas condiciones y se obtiene un error máximo del 5% en sólido y del 2% en líquido. El error máximo obtenido midiendo una sustancia sólida de referencia (zafiro) es del 1,5%.

En la tabla 5.20 se recogen los valores de capacidad calorífica en sólido y líquido para cada una de las parafinas.

Material	c_p sólido (J/g·K)	c_p líquido (J/g·K)
Parafina 1	1,81±0,09	2,16±0,04
Parafina 2	1,74±0,09	2,20±0,04
Parafina 5	1,87±0,09	2,28±0,05
Parafina 6	1,95±0,10	2,29±0,05

Tabla 5.20: Valores de capacidad calorífica en sólido y líquido de las parafinas

La desviación que aparece en la tabla, es la incertidumbre de la medida calculada como desviación a partir del valor del error.

- Determinación de la difusividad térmica

Se ha determinado la difusividad térmica con un equipo LFA Netzsch 457 ® usando portamuestras de Pt/Rh para líquidos tal y como se describe en el capítulo 4.

Se han medido dos muestras de cada una de las parafinas a distintas temperaturas. Tal y como se ha indicado en el capítulo 4, el método sólo es válido para el estado sólido y líquido. Debido a que el rango de temperatura del equipo no permite medir por debajo de 20°C, la difusividad térmica de las parafinas 1, 2 y 5 sólo se ha determinado tras el cambio de fase porque a 20°C el cambio de fase ya ha comenzado. Se han realizando 5 repeticiones a cada temperatura de cada una de las muestras.

En las figuras 5.34, 5.35 y 5.36 se muestran los resultados obtenidos para las parafinas 1,2 y 5 en fase líquida. Como para cada temperatura se han realizado cinco disparos, se ha representado en todos los casos la media de difusividad de los cinco disparos y la desviación asociada en cada medida. Además como cada disparo se realiza a una temperatura distinta, dentro de un rango establecido en torno a la temperatura deseada en cada punto, también se representa la media de temperaturas en cada punto y la desviación asociada. En los casos en los que la desviación en temperatura es menor de 0,2 no se puede ver representada por ser demasiado pequeña para la escala.

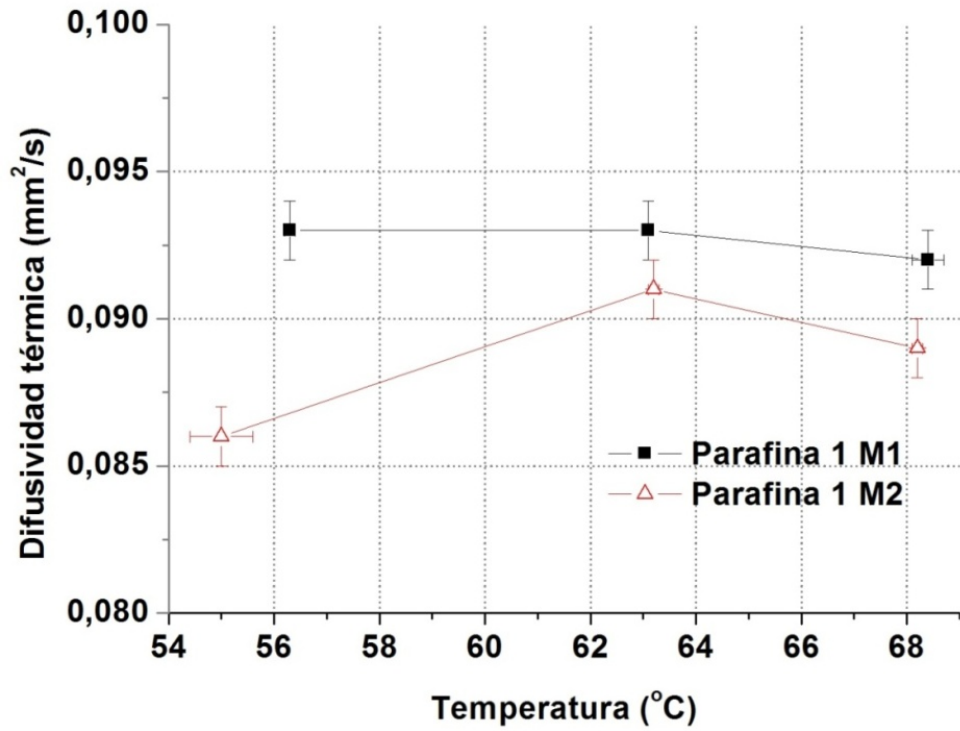


Figura 5.34: Difusividad térmica para la parafina 1.

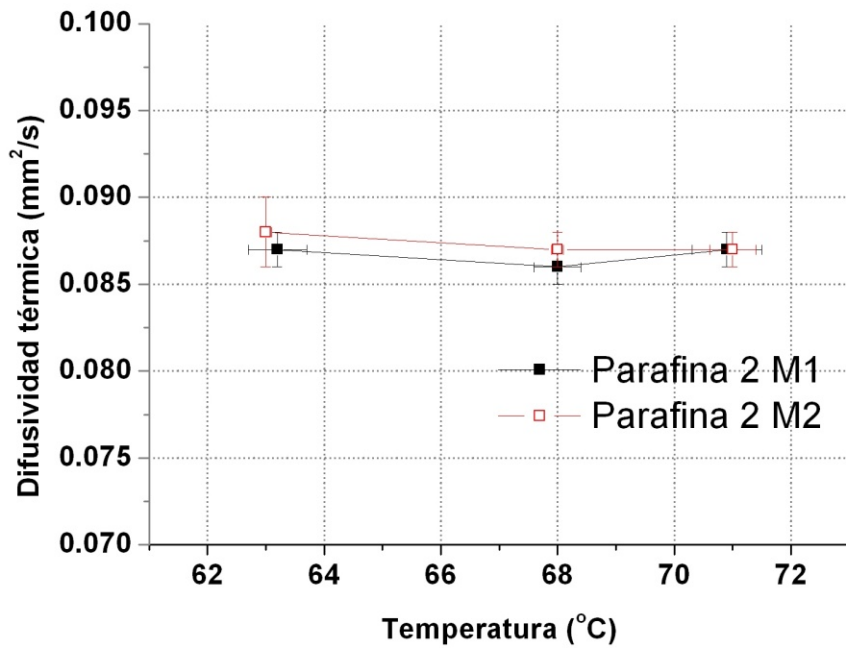


Figura 5.35: Difusividad térmica para la parafina 2.

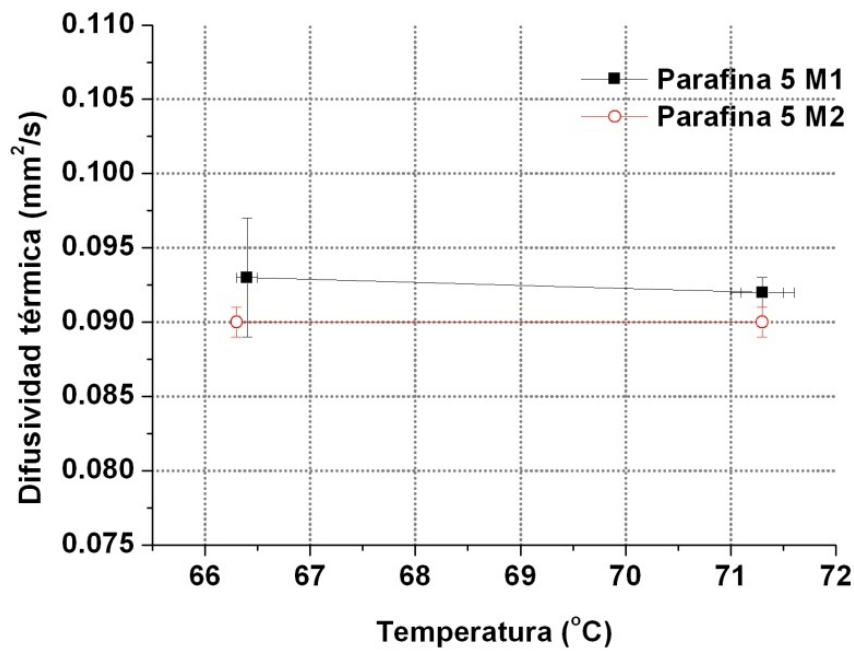


Figura 5.36: Difusividad térmica para la parafina 5.

En el caso de la parafina 6 al presentar el cambio de fase a temperatura más alta, este no ha comenzado a 20°C lo que ha permitido medir en fase sólida y líquida.

En las figuras 5.37 y 5.38 se muestran los resultados obtenidos en fase sólida y líquida respectivamente para la parafina 6.

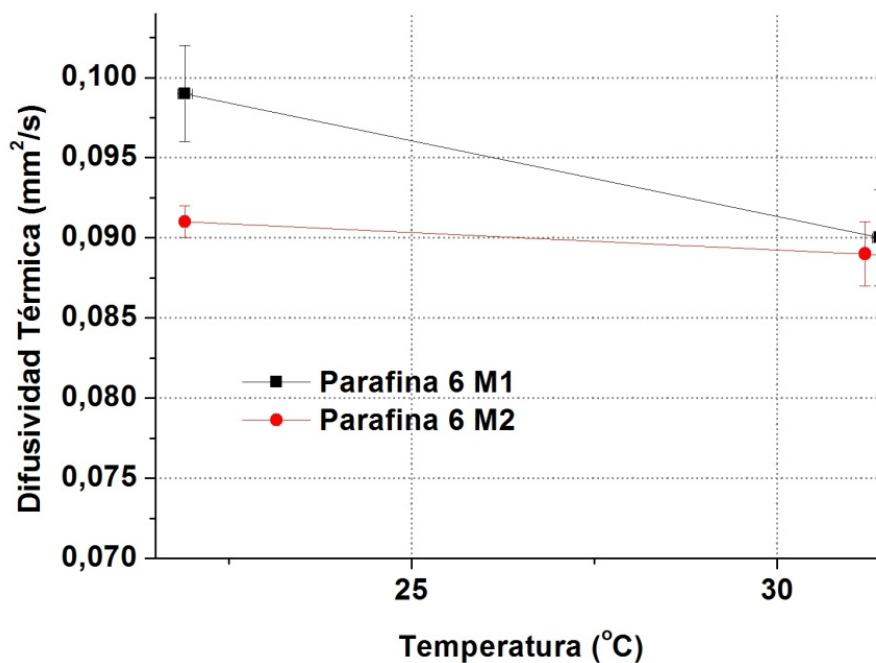


Figura 5.37: Difusividad térmica para la parafina 6 en fase sólida

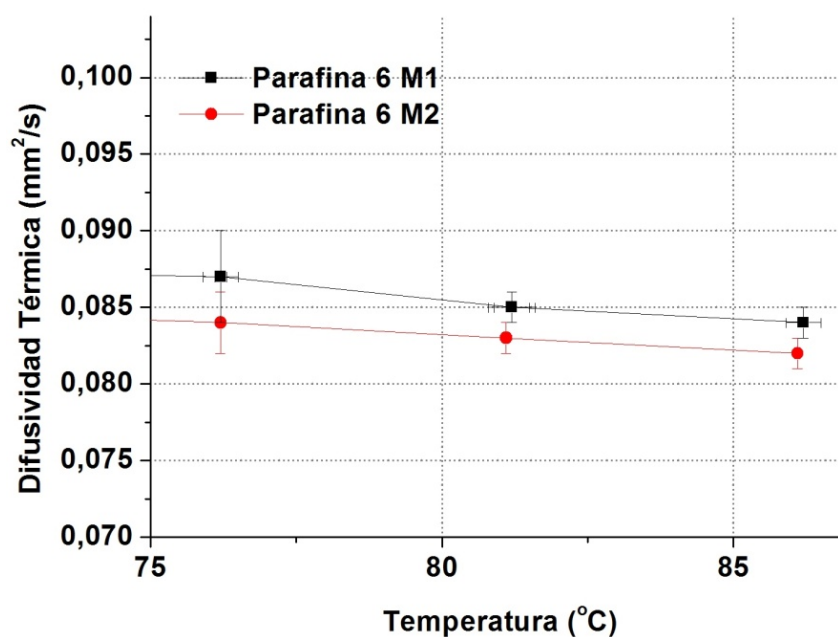


Figura 5.38: Difusividad térmica para la parafina 6 en fase líquida.

Como puede verse en las figuras anteriores, en fase sólida la difusividad térmica oscila entre $0,087 \text{ mm}^2/\text{s}$ y $0,105 \text{ mm}^2/\text{s}$ y en fase líquida entre $0,082 \text{ mm}^2/\text{s}$ y $0,097 \text{ mm}^2/\text{s}$.

Como referencia para conocer el error que puede cometerse como consecuencia de medir dentro del portamuestras, se ha medido agua destilada en el mismo portamuestras y en las mismas condiciones y el error de determinación es menor del 10%. A pesar de que en algunas casos en las medidas se observa mayor dispersión, se comprueba que esta diferencia es menor que el error de determinación.

- Determinación de la densidad

Se ha determinado la densidad de las cuatro parafinas en sólido y en líquido usando TMA 841 de Mettler Toledo con portamuestras para líquido de pírex. Las medidas han sido realizadas en calentamiento a $1\text{K}/\text{min}$, desde 0°C hasta 70°C para las parafinas 1,2 y 5 y desde 0°C hasta 85°C para la parafina 5 y 6 teniendo en cuenta lo descrito en el capítulo 4.

En las tablas 5.21 a 5.24 se muestran los resultados obtenidos con TMA en sólido y en líquido.

Se ha determinado densidad en sólido y en líquido a distintas temperaturas.

Medido con TMA	Densidad a 15°C. (g/cm ³) Sólido	Densidad a 60°C. (g/cm ³) Líquido	Densidad a 70°C (g/cm ³). Líquido
	Parafina 1 Muestra 1	0,858	0,779
Parafina 1 Muestra 2	0,845	0,764	0,764

Tabla 5.21: Valores de densidad en sólido y en líquido determinada en TMA para la parafina 1.

Medido con TMA	Densidad a 15°C. (g/cm ³) Sólido	Densidad a 60°C. (g/cm ³) Líquido	Densidad a 70°C (g/cm ³). Líquido
	Parafina 2 Muestra 1	0,8788	0,7793
Parafina 2 Muestra 2	0,8918	0,7989	0,7989

Tabla 5.22: Valores de densidad en sólido y en líquido determinada con TMA para la parafina 2.

Medido con TMA	Densidad a 10°C. (g/cm ³) Sólido	Densidad a 15°C. (g/cm ³) Sólido	Densidad a 60°C. (g/cm ³) Líquido	Densidad a 65°C (g/cm ³). Líquido	Densidad a 70°C (g/cm ³). Líquido
	Parafina 5 Muestra 1	0,9217	0,9201	0,8112	0,8112
Parafina 5 Muestra 2	0,9028	0,9012	0,7945	0,7938	0,7939

Tabla 5.23: Valores de densidad en sólido y en líquido determinada con TMA para la parafina 5.

Medido con TMA	Densidad a 15°C. (g/cm ³) Sólido	Densidad a 20°C. (g/cm ³) Sólido	Densidad a 30°C. (g/cm ³) Sólido	Densidad a 70°C. (g/cm ³) Líquido	Densidad a 75°C (g/cm ³). Líquido	Densidad a 80°C (g/cm ³). Líquido
	Parafina 6 Muestra 1	0,9221	0,9204	0,9164	0,8038	0,8038
Parafina 6 Muestra 2	0,9176	0,9160	0,9119	0,7917	0,7919	0,7919

Tabla 5.24: Valores de densidad en sólido y en líquido determinada con TMA para la parafina 6.

Como referencia, se ha determinado con el mismo método la densidad de una sustancia conocida (octadecano) y se ha encontrado un error menor del 1.5% en sólido y menor del 2% en líquido. Sólo en líquido se ha medido con el mismo método una sustancia de referencia de densidad (aceite S60) y se ha encontrado un error máximo del 1%.

Como era de esperar, la densidad disminuye con la temperatura y este descenso es más pronunciado en fase sólida. Esta tendencia se puede ver, más adelante, en las figuras 5.39 a 5.42.

La densidad en líquido se ha medido con densímetro Mettler Toledo DS40 ® con ajuste de agua y aire a 50°C. Las muestras se han introducido fundidas y con ayuda de una jeringuilla.

Se han medido dos muestras de cada parafina y los resultados se muestran en las tablas 5.25 a 5.28.

Medida con densímetro	Densidad a 60°C (g/cm ³)	Densidad a 70°C (g/cm ³)
	Líquido	Líquido
Parafina 1 Muestra 1	0,7758	0,7692
Parafina 1 Muestra 2	0,7758	0,7692

Tabla 5.25: Valores de densidad para la parafina 1 en líquido.

Medida con densímetro	Densidad a 60°C (g/cm ³)	Densidad a 70°C (g/cm ³)
	Líquido	Líquido
Parafina 2 Muestra 1	0,7848	0,7787
Parafina 2 Muestra 2	0,7848	0,7787

Tabla 5.26: Valores de densidad para la parafina 2 en líquido.

Medida con densímetro	Densidad a 60°C (g/cm ³)	Densidad a 65°C (g/cm ³)	Densidad a 70°C (g/cm ³)
	Líquido	Líquido	Líquido
Parafina 5 Muestra 1	0,7871	0,7847	0,7843
Parafina 5 Muestra 2	0,7871	0,7847	0,7843

Tabla 5.27: Valores de densidad para la parafina 5 en líquido.

Medida con densímetro	Densidad a 70°C (g/cm ³)	Densidad a 75°C (g/cm ³)	Densidad a 80°C (g/cm ³)
	Líquido	Líquido	Líquido
Parafina 6 Muestra 1	0,7899	0,7856	0,7824
Parafina 6 Muestra 2	0,7899	0,7856	0,7824

Tabla 5.28: Valores de densidad para la parafina 6 en líquido.

Como referencia, se ha medido agua y octadecano en las mismas condiciones (a 60°C y 70°C) y el error obtenido es menor del 0,1%.

Como puede verse, la densidad disminuye con la temperatura y además la diferencia entre muestras en el caso de las medidas con densímetro es menor que en el caso del TMA.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos entre los distintos métodos, se han representado los valores mostrados en las tablas anteriores. Como en este caso no existen suficientes repeticiones para poder hacer los cálculos estadísticos y evaluar la incertidumbre de medida, se ha representado el error estimado como diferencia entre el valor verdadero y medido para un material de referencia.

En las figuras 5.39 a 5.42 se muestran los resultados para las cuatro muestras de parafinas ensayadas y el error estimado de medida. La desviación en temperatura en este caso se ha tomado la suministrada por el fabricante (por la escala no se aprecia en las gráficas). Para el caso del TMA el fabricante suministra una exactitud en temperatura de $\pm 0,25^\circ\text{C}$ y en el caso del densímetro de $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

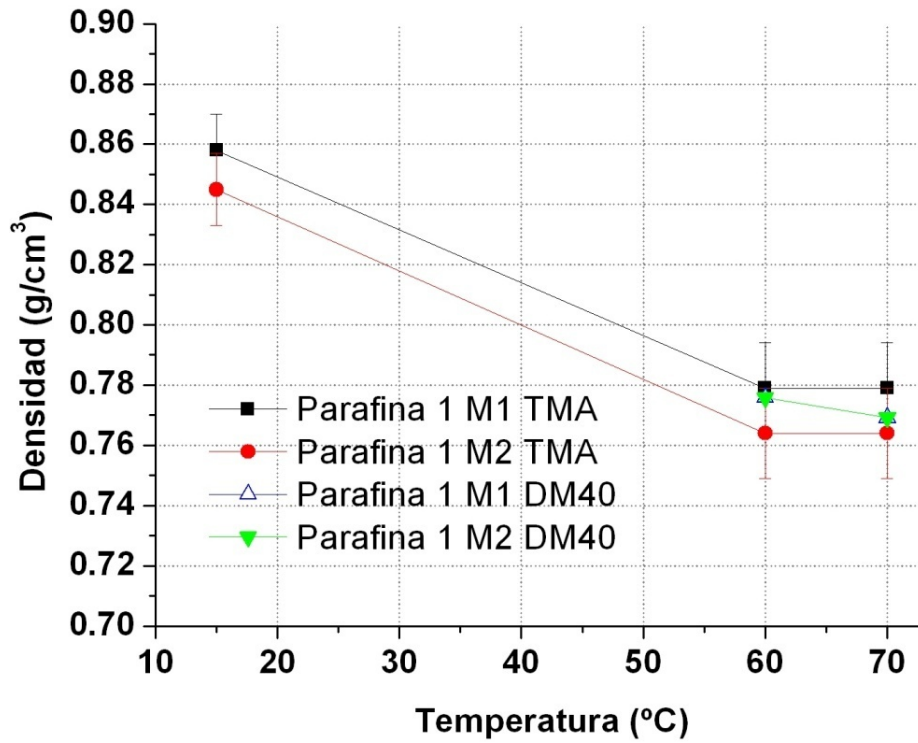


Figura 5.39: Comparación de medidas realizadas en TMA y en DM40 para la parafina 1

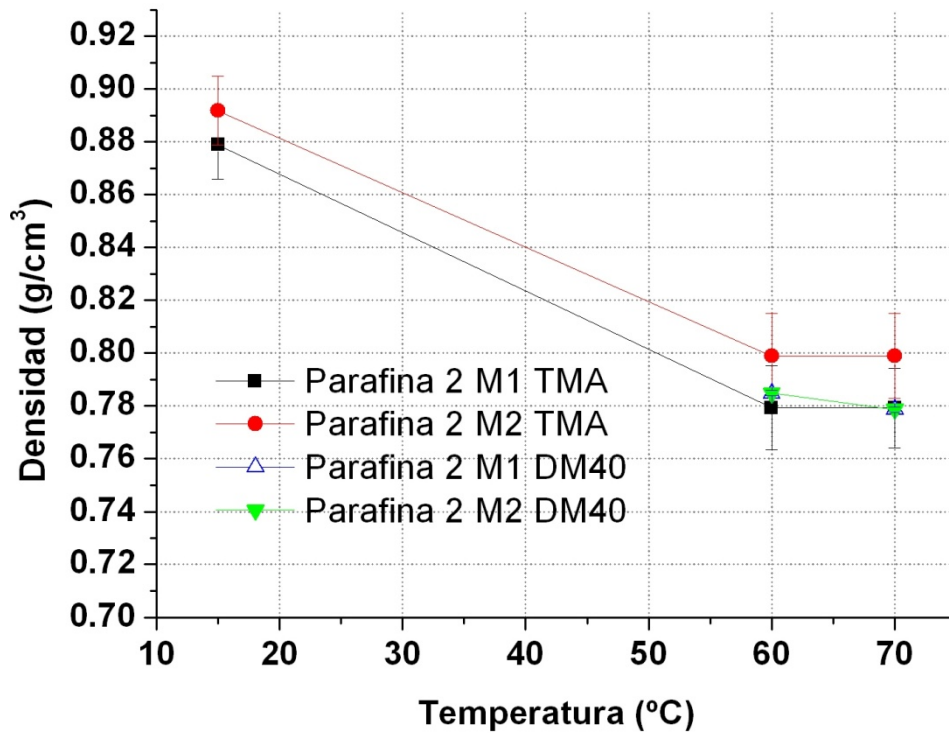


Figura 5.40: Comparación de medidas realizadas en TMA y en DM40 para la parafina 2

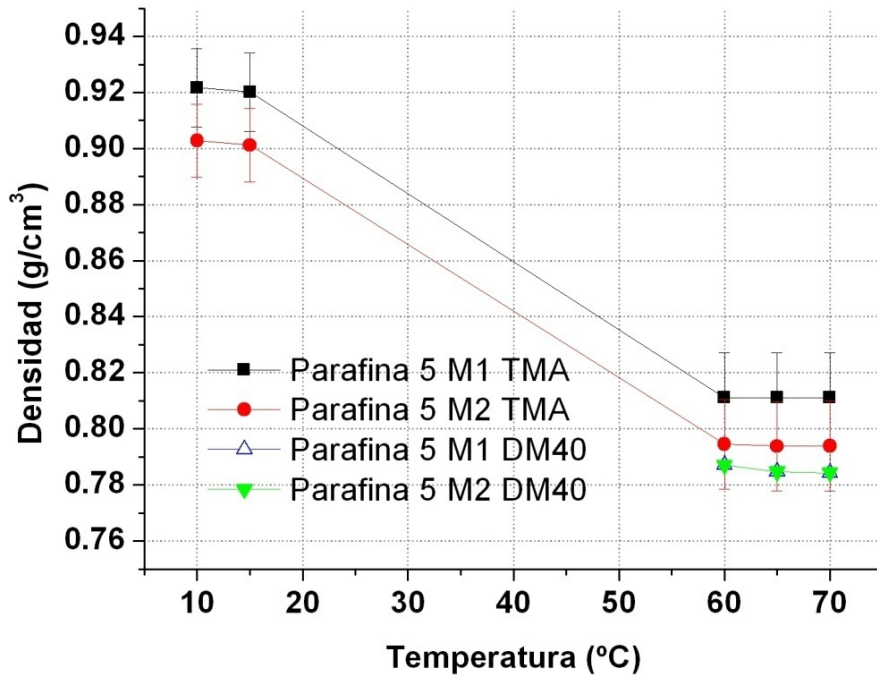


Figura 5.41: Comparación de medidas realizadas en TMA y en DM40 para la parafina 5

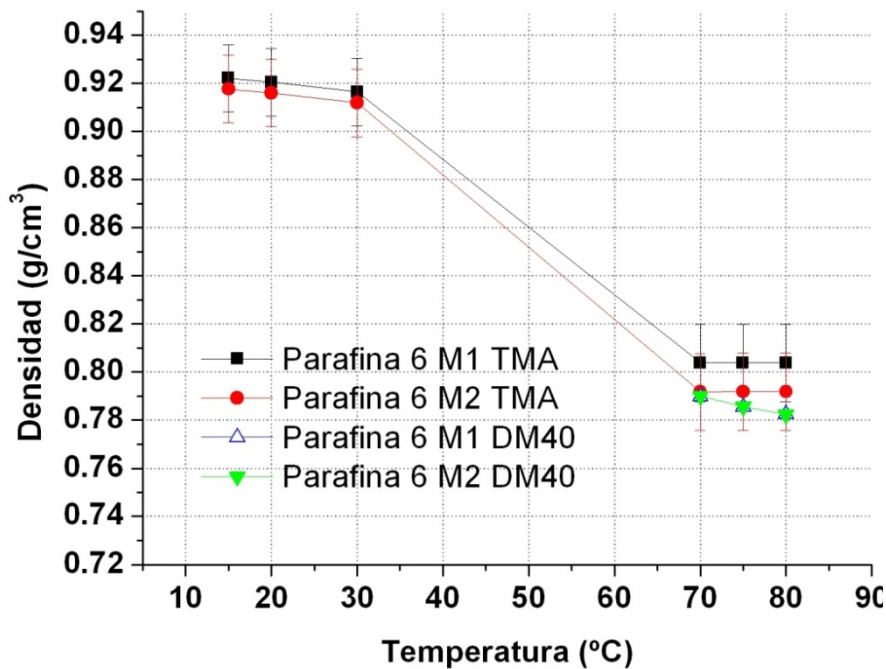


Figura 5.42: Comparación de medidas realizadas en TMA y en DM40 para la parafina 6

Como puede observarse en las figuras, las medidas son más repetibles en el caso del DM40 que en el caso del TMA. Aunque la mayor diferencia se encuentra entre las medidas a 70°C de la parafina 5 y es del 3%. Se observa además que en las medidas en líquido los resultados obtenidos en densímetro se encuentran en el intervalo de confianza de los valores obtenidos con TMA.

Además la disminución en la densidad en líquido se aprecia mejor en el caso de las medidas en el densímetro que en el TMA.

- Cálculo de la conductividad térmica

Se ha calculado la conductividad térmica por producto de las magnitudes medidas (capacidad calorífica específica, difusividad térmica y densidad). Debido a que la difusividad sólo ha sido posible su determinación en estado líquido para las parafinas 1,2 y 5, la conductividad térmica sólo se ha calculado en estado líquido. En el caso de la parafina 6 se ha podido calcular en sólido y en líquido porque se dispone de valores de difusividad en ambas fases

En la figura 5.43 se pueden ver los valores de conductividad en líquido para las parafinas 1, 2 y 5 y para sólido y líquido para la parafina 6. Se han tomado los valores medios de las medidas realizadas a las distintas muestras. En el caso de la densidad, se han tomado los valores obtenidos con el densímetro. Además se ha estimado el error cometido en el valor de conductividad a partir de la propagación de errores de medida de las distintas magnitudes implicadas. La desviación en temperatura ocurre lo mismo que en el caso de la difusividad, debido a la escala no pueden apreciarse en la figura.

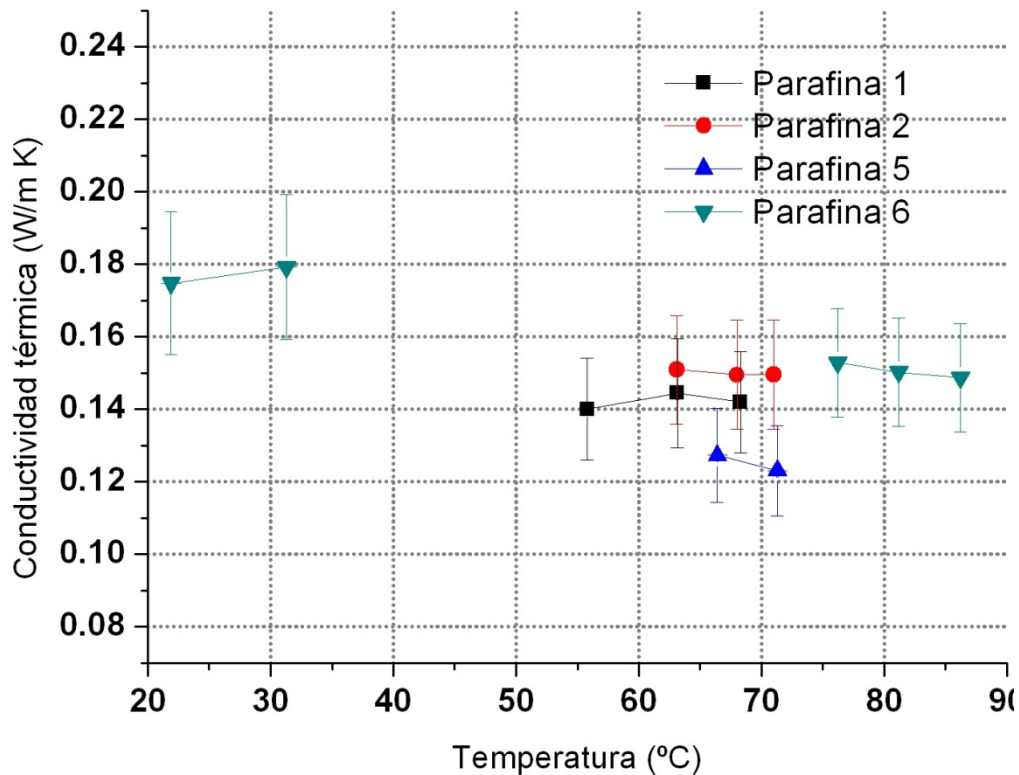


Figura 5.43: Conductividad térmica para las parafinas 1, 2, 5 y 6.

Como puede verse la conductividad térmica en sólido está en torno a 0,18 /m·K y en líquido entre 0,13 y 0,15 W/m·K.

5.3.2.4 Viscosidad

La medida de la viscosidad es importante para conocer los posibles movimientos convectivos dentro de encapsulados grandes. De esta forma se podrá simular y diseñar correctamente el sistema. Las medidas se han llevado a cabo en un reómetro de esfuerzo controlado ARG2 ® de TA Instruments. Puesto que el material está confinado sin movimiento la viscosidad a determinar es la correspondiente a velocidad de cizalla muy baja porque corresponde al material en reposo. A bajas velocidades de cizalla, si la viscosidad del PCM es muy pequeña, puede ocurrir que se entre en un rango de torque por debajo del torque mínimo del equipo y las medidas no son válidas. Para solucionarlo, se mide en oscilatorio donde se obtiene una medida de viscosidad compleja que se puede transformar por la regla de Cox-Merz [Cox 1958] a viscosidad dinámica. Esto permite comparar y obtener la viscosidad dinámica como si se hubiera medido a bajas velocidades de cizalla.

Se han medido las parafinas totalmente fundidas según este procedimiento [Delgado 2012]. La parafina 1 a 60°C, la parafina 2 a 70°C, la parafina 5 a 65°C y la parafina 5 a 75°C.

En las figuras 5.44 a 5.47 se puede ver los resultados obtenidos para la viscosidad en oscilatorio y en flujo para dos muestras de cada parafina

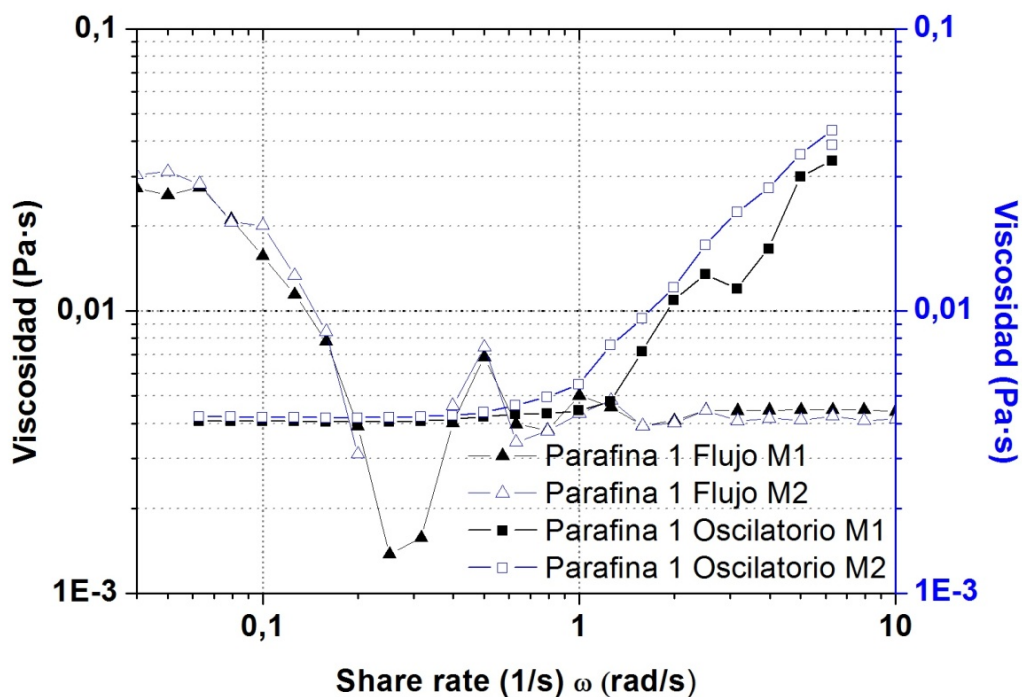


Figura 5.44: Viscosidad de la parafina 1 medida en oscilatorio y en flujo

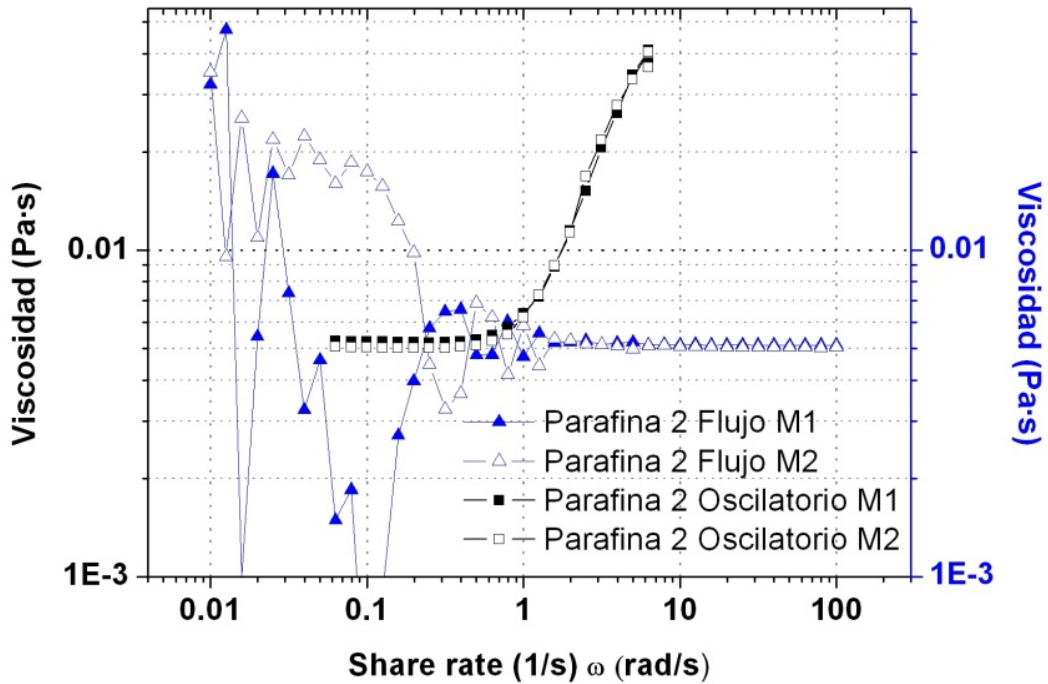


Figura 5.45: Viscosidad de la parafina 2 medida en oscilatorio y en flujo

En las curvas de flujo se ha encontrado que a velocidades de cizalla por debajo de 1s^{-1} , el torque es demasiado bajo (por debajo del torque mínimo del equipo). Al medir en oscilatorio se ha encontrado que a una frecuencia entre 1 y 10 rad/s aparece demasiada inercia en la medida.

La zona en la que ambas curvas coinciden, en el caso de las parafinas 1 y 2 es en el entorno de $1\text{ s}^{-1}/\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ y la viscosidad dinámica es de $4 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

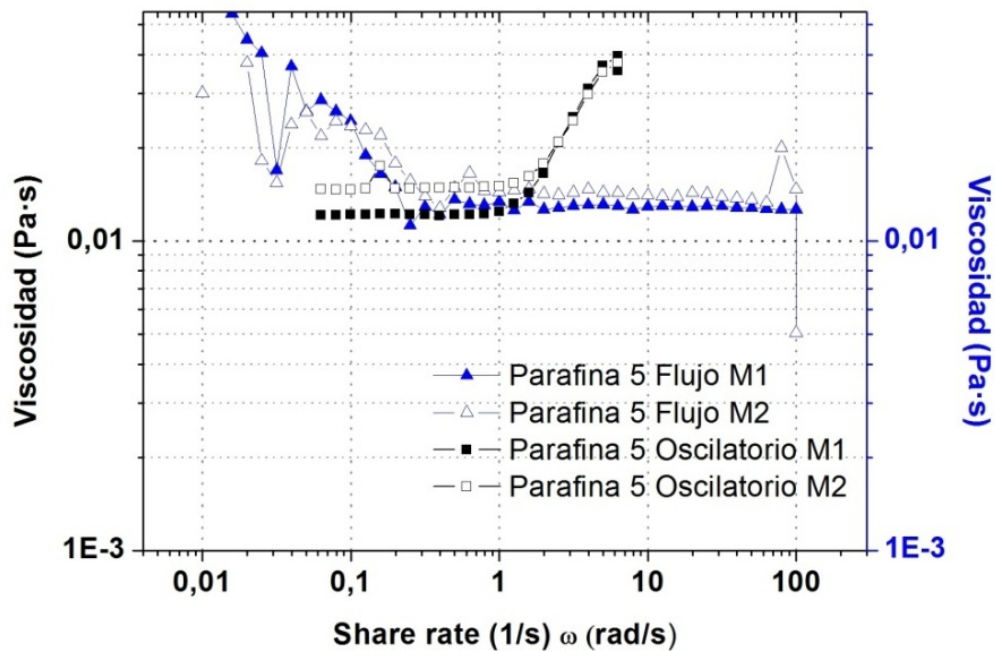


Figura 5.46: Viscosidad de la parafina 5 medida en oscilatorio y en flujo

En este caso el valor de la viscosidad en el que coinciden es entre 12mPa·s y 14mPa·s.

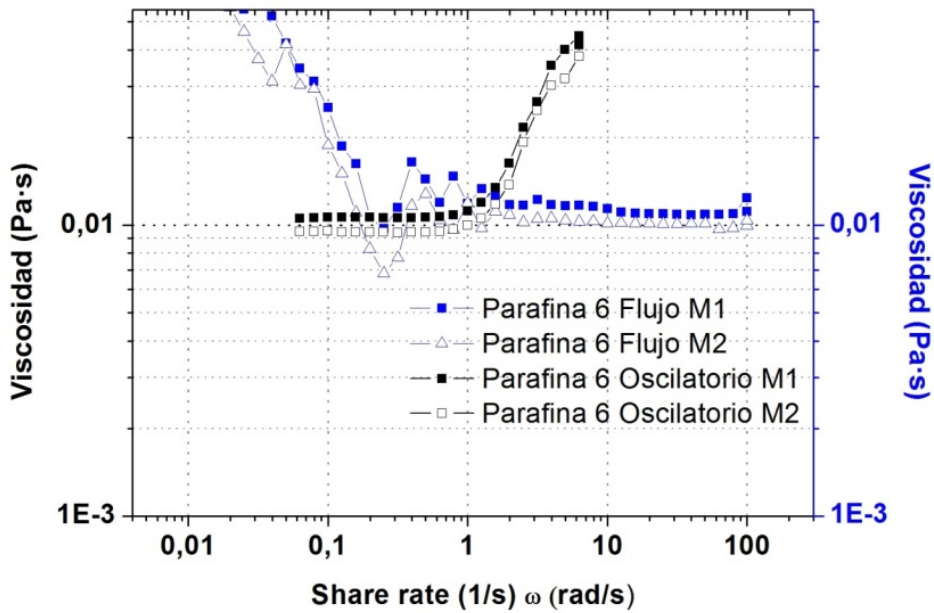


Figura 5.47: Viscosidad de la parafina 6 medida en oscilatorio y en flujo

En el caso de la parafina 6 el valor de la viscosidad es de entre 10 mPa·s y 11mPa·s. Por tanto en el caso de las parafinas se obtienen viscosidades del orden de la viscosidad del agua aunque con valores ligeramente mayores.

En las mismas condiciones y usando el mismo procedimiento se ha medido la viscosidad dinámica de un aceite de referencia de viscosidad similar a la de las parafinas. Se ha calculado el error de medida por diferencia entre el valor teórico y el medido, obteniéndose un error menor del 2% para la medida en flujo y menor de un 2,6% en oscilatorio.

En la tabla 5.29 se muestran los valores de viscosidad dinámica para las 4 muestras.

Muestra	Viscosidad dinámica (mPa·s)
Parafina 1	4
Parafina 2	4
Parafina 5	12-14
Parafina 6	10-11

Tabla 5.29: Valores de viscosidad obtenida para las parafinas 1, 2, 5 y 6

Se ha demostrado que es posible determinar la viscosidad la dinámica midiendo en modo oscilatorio tal y como se describe en el procedimiento de medida detallado en el capítulo 4.

5.4 Conclusiones y comparación con materiales comerciales

Como resumen de todos los ensayos realizados se muestra en la tabla 5.30 los resultados obtenidos y la clasificación de cada material según la metodología descrita.

Muestra	Clasificación	Resultados obtenidos
Parafina 1	HPSM	Cambio de fase entre 17°C y 50°C. Por integración se obtiene 260J/g de energía almacenada. $c_{ps}= 1,78 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ $c_{pl}=2,16 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ $\rho_s= 0,8515 \text{ g/cm}^3$ $\rho_l= 0,7725 \text{ g/cm}^3$ $\lambda_l=0,14 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ $\eta=4\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Parafina 2	HPSM	Cambio de fase entre 15°C y 59°C. Por integración se obtiene 270J/g de energía almacenada. $c_{ps}= 1,74 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ $c_{pl}= 2,20 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ $\rho_s=0,8853 \text{ g/cm}^3$ $\rho_l=0,7817 \text{ g/cm}^3$ $\lambda_l=0,15 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ $\eta= 4\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Parafina 3	LPSM	Cambio de fase entre 7°C y 90°C. Por integración se obtiene 270J/g. No competitiva frente al almacenamiento con agua en sensible (347J/g en el rango de temperatura detallado).
Parafina 4	LPSM	Cambio de fase entre 20°C y 120°C. Por integración se obtiene 380°C No competitiva frente al almacenamiento con agua en sensible (sólo hasta 100°C 334J/g).
Parafina 5	HPSM	Aparece un cambio de fase entre 27°C y 62°C. Al integrarlo se obtiene una entalpía de cambio de fase de 240J/g. $c_{ps}=1,87 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ $c_{pl}= 2,28 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ $\rho_s= 0,9116 \text{ g/cm}^3$ $\rho_l=0,7854 \text{ g/cm}^3$ $\lambda_l=0,12 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ $\eta= 12-14\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Parafina 6	HPSM	Aparece un cambio de fase ente 42°C y 72°C. Al integrarlo se obtiene una entalpía de cambio de fase de 270J/g $c_{ps}=1,95 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ $c_{pl}= 2,29 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ $\rho_s=0,9174 \text{ g/cm}^3$ $\rho_l=0,7860 \text{ g/cm}^3$ $\lambda_s=0,18 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ $\lambda_l=0,15 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ $\eta=10-11\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Subproducto fibra 1	HPSM	Cambio de fase entre -20°C y 0°C. Por integración se obtiene 290J/g. Presenta subenfriamiento
Subproducto fibra 2 Sobrenadante	PSM	Cambio de fase entre -25°C y -5°C. Por integración se obtiene 180J/g. Presenta subenfriamiento
Subproducto fibra 2 Sólido	LPSM	Hay un cambio de fase sólido-sólido entre -17°C y 40°C. Por integración se obtiene 173J/g frente a 536J/g del agua en ese mismo intervalo de temperatura.
Subproducto fibra 3	LPSM	Hay un cambio de fase sólido-sólido en torno a 60°C (entre 45°C y 65°C). Por integración se obtiene 89J/g frente a 84J/g del agua en ese mismo intervalo de temperatura.
Aceite de sésamo	LPSM	Se descarta porque a -25°C no ha solidificado
Aceite de ricino	LPSM	Se descartan porque a -25°C no ha solidificado
Aceite de linaza	LPSM	Se descartan porque a -25°C no ha solidificado
Parafina medicinal	LPSM	Se descarta porque a -25°C no ha solidificado
Aceite de hígado de bacalao	LPSM	Aparece un pico en torno a 0°C (entre -15°C y 5°C). Energía almacenada 68J/g. Se descarta por no ser competitiva frente al agua (383J/g en el mismo rango de temperatura)
Aceite de almendras	PSM	Aparece un pico entre -25°C y 10°C. Energía almacenada 150 J/g.
Aceite de germen de trigo	LPSM	Se descartan porque a -25°C no ha solidificado
Aceite de coco	HPSM	Cambio de fase entre -10°C y 30°C al integrar se obtiene 210J/g.
Aceite de jojoba	HPSM	Aparece un pico entre -10°C y 20°C. Energía almacenada 220J/g.
Aceite de palma refinado	LPSM	Aparece un cambio de fase entre -27°C y 46°C. Al integrar se obtiene 258J/g de energía almacenada frente a 581J/g del agua en el mismo rango de temperatura.
Aceite de cacahuete refinado	PSM	Aparece un cambio de fase entre -20°C y 10°C. Al integrar se obtiene 150J/g de energía almacenada.
Ácidos grasos de tall-oil	LPSM	Aparece un cambio de fase entre -34°C y 3°C. Al integrar se obtiene 161J/g de energía almacenada frente a 417J/g del agua en el mismo rango de temperatura

Muestra	Clasificación	Resultados obtenidos
Mezcla de polímeros	NPSM	Al ser mezcla de distintos polímeros algunos queman antes de que hayan fundido otros
PEG 6000	HPSM	Aparece un cambio de fase entre 50°C y 65°C. Al integrar se obtiene una energía almacenada de 215J/g.
PP	HPSM	Cambio de fase entre 90°C y 180°C. Al integrar se obtiene una energía almacenada de 330J/g.
PET	PSM	Aparece un cambio de fase entre 200° y 270°C. Al integrar se obtienen una energía almacenada de 175J/g.
LDPE	LPSM	Aparece un cambio de fase entre 40° y 120°C. Al integrar se obtienen una energía almacenada de 330J/g. A pesar de la alta energía almacenada no es competitivo frente al agua porque entre 40°C y 100°C presenta una capacidad de almacenamiento de 200J/g frente a 250°C J/g del agua.
Aceite de soja	LPSM	Aparece un pico muy poco marcado. Integrando entre -30°C y 5°C se obtiene 55J/g
Grasa de pato	LPSM	Se descarta porque no aparecen picos entre -10°C y 50°C.
D-Glucosa monohidrato	NPSM	Aparece un pico más pronunciado en torno a 70°C de 180J/g y después otro pico más ancha entre 90°C y 160°C. Integrando los dos picos juntos se obtiene una energía de 296J/g pero no es reversible porque al tratarse de un compuesto hidratado se pierde el agua de hidratación y al solidificar no cristaliza en las mismas condiciones que las de partida por lo que en el segundo calentamiento ya no se obtienen picos. Se descarta por no ser reversible.
Aceite hidráulico usado	LPSM	Se descarta sin ensayar porque a -25°C es líquido
Aceite usado de cocina	LPSM	Aparece un pequeño pico entre -20°C y 5°C cuya integral es de 144J/g. Se descarta por tener baja capacidad de almacenamiento frente al agua (395 J/g el agua en el mismo rango de temperatura)
Taladrina	LPSM	Aparece un pico en torno a 0°C, debido al agua contenida en la muestra. Energía almacenada 388 J/g. Se descarta por no ser competitiva frente al agua porque se observa subenfriamiento.
Yeso	NPSM	El punto de fusión es demasiado alto para poder ser utilizado como material de cambio de fase. Sin embargo se ha ensayado porque al tratarse de una sal hidratada (CaSO ₄ · 2H ₂ O) se comprueba si la pérdida de agua puede ser interesante o no. En el primer calentamiento se pierde el agua de la molécula y no se recupera en el enfriamiento. El calor latente obtenido por integración del pico del primer calentamiento es de 500J/g. Se descarta por no ser reversible.
Glicerina 1	LPSM	Aparece un pequeño pico entre -20°C y -2,2°C cuya integral es de 60J/g. Se descarta por tener baja capacidad de almacenamiento frente al agua (383 J/g el agua en el mismo rango de temperatura)
Glicerina 2	LPSM	Se descarta porque a -25°C no ha solidificado. Es la misma muestra que la glicerina 3 pero se le ha eliminado el metanol, esto rebaja el punto de fusión aún más porque queda el metóxido sódico o tiene un punto de fusión muy bajo.
Glicerina 3	LPSM	Se descarta porque a -25°C no ha solidificado. Contiene impurezas de metanol y de metóxido sódico que rebajan mucho el punto de fusión de la muestra.
Bio-oleo	NPSM	Se descarta sin ensayar porque a -25°C no es sólido y al calentar se generan vapores que pueden dificultar la aplicación posterior.
Azufre	LPSM	Aparece un pico entre 96°C y 112°C cuya integral es de 67J/g. Se clasifica como LPSM porque su capacidad de almacenamiento es menor de 150J/g
SAT	HPSM	Aparece un pico entre 55°C y 63°C cuya integral es de 310J/g. Se clasifica como HPSM porque su capacidad es mayor de 200 J/g y mayor que la que presenta el agua en el mismo rango de temperatura (31J/g).

Tabla 5.30: Resumen de los resultados obtenidos y clasificación de las muestras.

Se han sombreado los materiales clasificados con alto potencial de almacenamiento.

Por tanto, como resultado de la aplicación de la metodología a las 40 muestras ensayadas, se han encontrado los siguientes resultados.

Tipo de material Clasificación	Subproductos / residuos	Polímeros	Productos naturales	Azúcar	Otros (SAT)	Total
HPSM	5	2	2	0	1	10
PSM	1	1	2	0	0	4
LPSM	11	1	10	0	0	22
NPSM	3	0	0	1	0	4
Total	20	4	14	1	1	40

Tabla 5.31: Resumen de la clasificación de las muestras ensayadas.

El 25% de las muestras ensayadas tienen un alto potencial de almacenamiento, el 10% tienen potencial de almacenamiento por lo que el 35% de las muestras ensayadas pueden ser utilizadas como material de almacenamiento de energía. Sólo el 10% de las muestras han sido descartadas con nulo material de almacenamiento y el 55% de ellas no presentan potencial de almacenamiento en latente aunque podrían ser utilizados para almacenamiento en sensible en las ocasiones en las que el agua no pueda utilizarse.

Los que tienen un mayor potencial de almacenamiento se han comparado con los PCM comerciales de los que se dispone de información. El resultado de la comparación se muestra en la tabla 5.32. Los materiales comerciales se muestran sombreados para diferenciarlos de los materiales ensayados. Los aceites que se han ensayado, si solamente se tiene en cuenta el precio de producción, no son de bajo coste pero el concepto de bajo coste no solo incluye el aspecto económico sino también el bajo impacto sobre el medio ambiente.

Material	Rango de temperatura (ΔT) (°C)	E almacenada en ΔT (J/g)	E. almacenada (kJ/m ³)	Precio (€/kg)	Precio (€/kWh)	Precio (€/kWhK)	V _{agua} ^b
Bajas temperaturas							
Aceite jojoba	-10°C a 20°C (30°C)	220	189.200	99,30	1.624,9	40,62	
Aceite almendras dulces	-25°C a 30°C (55°C)	150	137.250	14,21	340,98	6,20	
Aceite coco	-10°C a 30°C (40°C)	210	184.800	10,45	179,22	4,48	
Aceite cacahuete refinado	-20°C a 10°C (30°C)	150	137.400	2,95	70,80	2,36	
Subproducto fibra 1	-20°C a 0°C (20°C)	290	-	-	-	-	
Subproducto fibra 2 Sobrenadante	-25°C a -5°C (20°C)	180	-	-	-	-	
RT6	-2°C a 13°C (15°C)	198	150.480	4,1	74,55	4,97	
RT9	-2°C a 17°C (19°C)	195	148.200	5	92,31	6,15	
Nuflex P08	4°C a 10°C (6°C)	258	201.240	2,5	34,88	5,81	

Material	Rango de temperatura (°C) (ΔT)	E almacenada en ΔT (J/g)	E. almacenada (kJ/m^3)	Precio (€/kg)	Precio (€/kWh)	Precio (€/kWhK)	V_{agua}^b
Temperaturas medias							
Parafina 1	17°C a 50°C (33°C)	260	200.200	0,92	12,74	0,39	1,45
Parafina 1 (cambio de fase de RT42)	35°C a 50°C (35°C)	175	134.750	0,92	18,93	1,26	2,15
Parafina 2	15°C a 59°C (44°C)	270	210.600	0,95	12,67	0,29	1,15
Parafina 2 (cambio de fase RT42)	35°C a 50°C (15°C)	107	83.460	0,95	31,96	2,13	1,33
Parafina 5	27°C a 62°C (35°C)	240	187.200	0,95 ^a	14,25	0,41	1,28
Parafina 5 (cambio de fase RT50)	43°C a 58°C (15°C)	131	102.180	0,95	26,11	1,74	1,63
Parafina 5 (cambio de fase Nuflex P55)	48°C a 57°C (9°C)	84	65.520	0,95	40,71	4,52	1,74
Parafina 6 (cambio de fase Crodatherm 53)	50°C a 65°C (15°C)	48	37.440	0,95	71,25	14,25	1,79
Parafina 6	42°C a 72°C (32°C)	270	213.300	0,95 ^a	12,67	0,42	1,70
Parafina 6 (cambio de fase RT50)	43°C a 58°C (15°C)	68	53.720	0,95	50,29	3,35	
Parafina 6(cambio de fase Nuflex P55)	48°C a 57°C (9°C)	45	35.550	0,95	76,00	8,44	
Parafina 6 (cambio de fase Crodatherm 53)	51°C a 56°C (5°C)	27	21.330	0,95	126,67	25,33	1,02
PEG 6000	50°C a 65°C (15°C)	220	235.400	5 ^a	81,82	5,45	3,67
SAT	55°C a 62°C (7°C)	310	398.970	0,4	4,65	0,66	13,64
RT42	35°C a 50°C (15°C)	174	132.240	4,4	91,03	6,07	
RT50	43°C a 58°C (15°C)	168	127.680	3,8	81,43	5,43	
Nuflex P55 (P55)	48°C a 57°C (9°C)	175	136.500	2,5	51,43	5,71	
Crodatherm 53 (CT53)	51°C a 56°C (5°C)	226	187.354	5,6	89,20	17,84	
Temperaturas altas							
PP	90°C a 180°C (90°C)	330	297.000	1,2	13,09	0,15	
PET	200°C a 270°C (70°C)	175	234.500	1,1	22,63	0,32	

a Precios estimados b volumen de agua de agua necesario (en m^3) comparado con 1m^3 de material para obtener la misma densidad energética

Tabla 5.32: Comparación de materiales ensayados en la presente tesis con materiales de cambio de fase comerciales. Los materiales comerciales son parafinas excepto el HS89 que es una sal y Crodatherm 53 que es un derivado de ácido graso.

Los precios marcados como estimados se han obtenido a partir de valores de materiales similares debido a que no ha sido posible obtener el precio real. Una de las dificultades encontradas es la obtención de precios de los materiales. En la mayoría de los casos los precios dependen de la cantidad a adquirir, de la cantidad que se produce o de las aplicaciones encontradas. Materiales que en la actualidad se producen en pequeña cantidad y su precio es alto, es probable que si en el futuro se producen en mayor cantidad su precio sea menor.

En el caso de los materiales de bajas temperaturas, si se compara el precio por kWh de energía almacenada los materiales ensayados no son tan ventajosos frente a los comerciales. Sólo son competitivos y ofrecen ventaja económica en aquellas aplicaciones en las que el rango de temperatura no sea estrecho y se pueda utilizar el cambio de fase completo del material ya que los valores de precio por kWh y por grado son menores. En el caso de los aceites de jojoba y almendras el precio de estos materiales debería bajar más para que fuesen competitivos.

Para temperaturas medias los materiales ensayados son más competitivos frente a los comerciales que en el caso de temperaturas bajas. Como puede verse, incluso sin utilizar todo el cambio de fase el precio por kWh es más bajo en los materiales ensayados que en los comerciales. Además como puede verse en la última columna, en la mayor parte de los casos el volumen de almacenamiento necesario será menor que si se utilizase agua líquida. El objetivo de un precio menor de 1,7€/kg en el caso de aplicaciones de climatización se cumple para las parafinas encontradas.

Para temperaturas altas no se dispone de precios de materiales comerciales para poder realizar la misma comparación.

En las siguientes figuras pueden verse gráficamente la comparación de los materiales ensayados con los materiales comerciales de cambio de fase similar. Se han representado los materiales de baja y media temperatura porque no se dispone de datos suficientes de PCM comerciales de alta temperatura con los que comparar.

En las figuras 5.48 y 5.49 se muestran los materiales de baja temperatura en color azul y los de temperaturas medias en color naranja. Los materiales comerciales presentan un sombreado claro y los materiales encontrados en la tesis un sombreado oscuro.

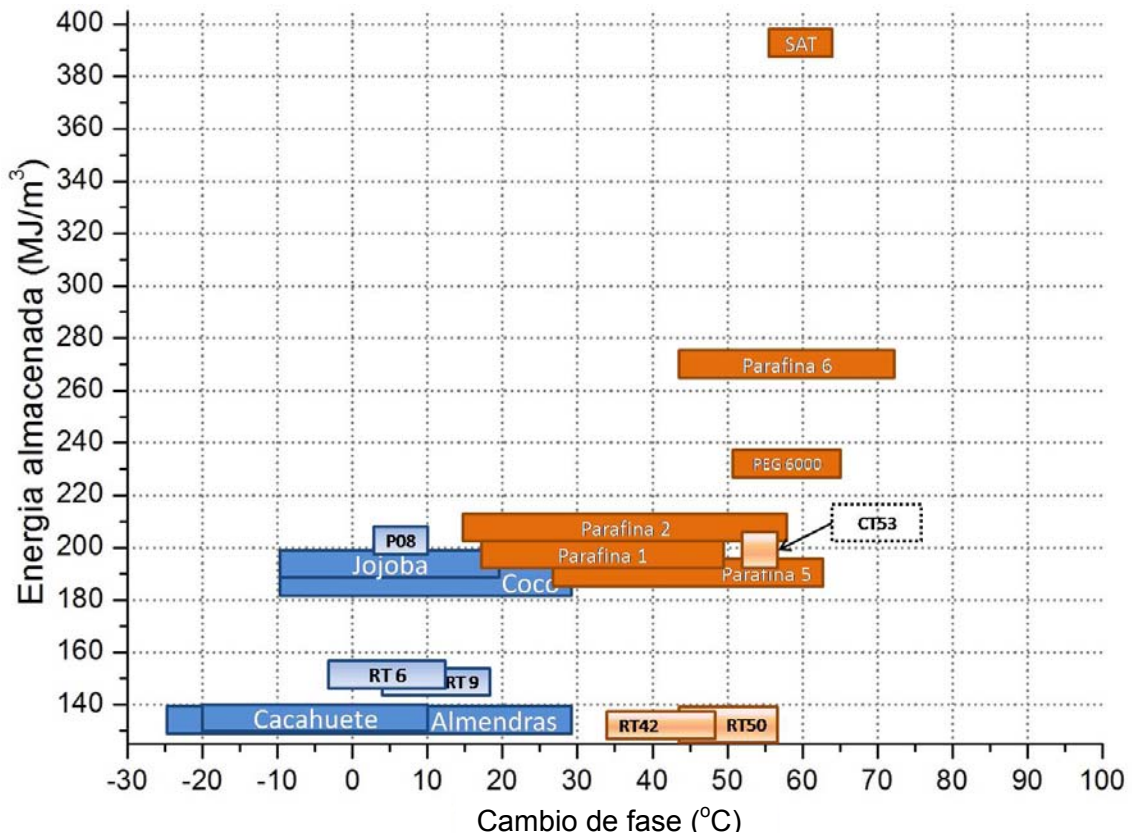


Figura 5.48: Energía almacenada frente a rango de temperatura de cambio de fase

En la figura 5.48, se muestra la comparación de energía almacenada en MJ/m^3 frente a los rangos de temperatura de cambio de fase para los materiales de baja y media temperatura. Desde el punto de vista de densidad de energía almacenada los materiales ensayados de media temperatura son competitivos frente a los materiales comerciales más citados (los fabricados por Rubitherm) si en la aplicación se utiliza su cambio de fase completo. Comparado con el producto comercial Crodatherm 53 sólo la parafina 6 y el PEG 6000 son competitivos frente a él. En el caso de los materiales de baja temperatura ensayados, sólo los aceites de jojoba y coco son competitivos frente a los materiales de Rubitherm pero no frente al material Nuflex P08. Además se observa que los materiales encontrados, excepto el PEG 6000 y el SAT, presentan rangos de temperatura de cambio de fase más amplios.

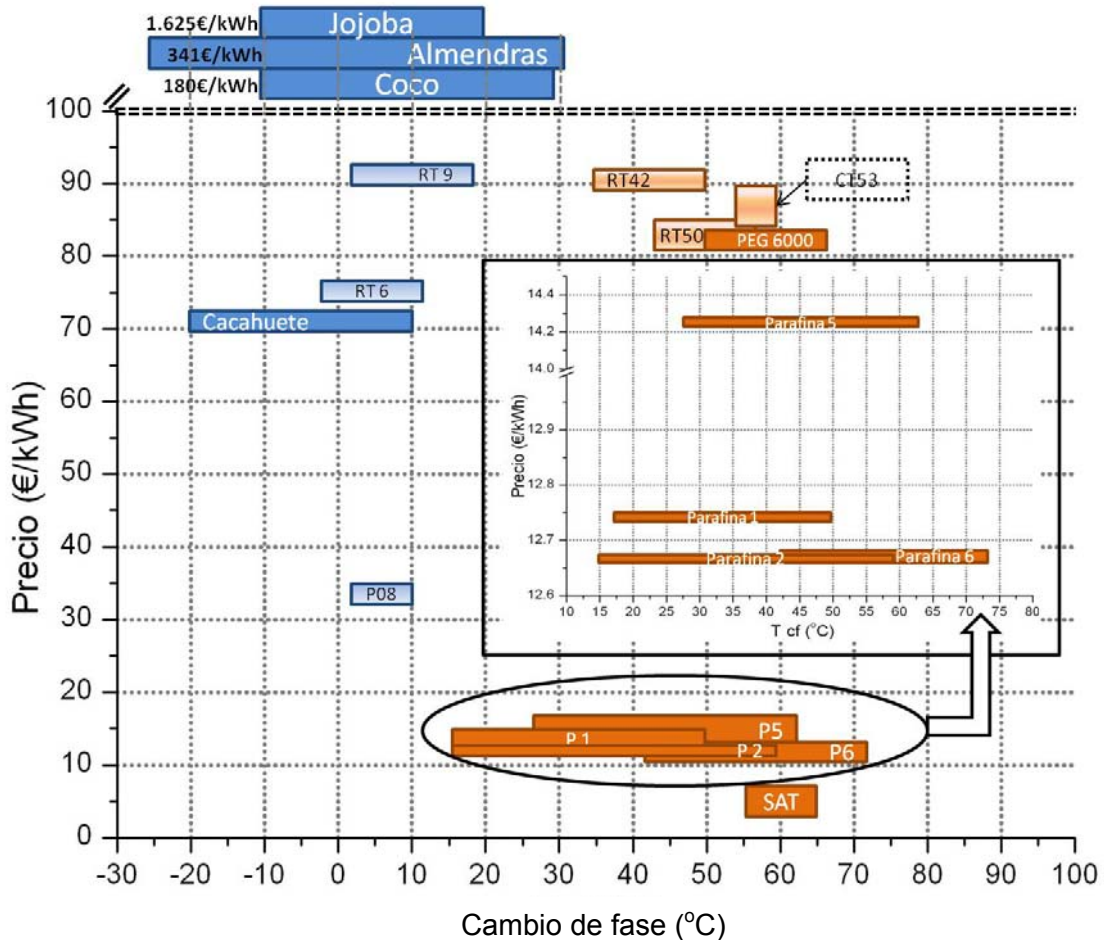


Figura 5.49: Precio de la energía almacenada frente a temperatura de cambio de fase

En la figura 5.49 se compara el precio de la energía almacenada frente a la temperatura de cambio de fase. Puede verse además, en el recuadro, la zona de las parafinas ampliada. En la zona superior de la gráfica se muestran fuera de escala del eje de ordenadas los aceites de jojoba, coco y almendras. Junto a la barra que representa el rango cambio de fase en cada uno estos tres aceites, se indica la cifra de precio de la energía almacenada. En el caso de los materiales de baja temperatura teniendo en cuenta sólo la parte económica del coste, sólo el aceite de cacahuete es competitivo frente a los materiales comerciales de Rubitherm. Frente al material Nuflex P08 no son competitivos. Sin embargo, se debe tener en cuenta además el coste para el medio ambiente que tienen los materiales parafínicos frente a los productos naturales y en este caso los aceites al provenir de fuentes renovables tienen un coste ambiental menor. Los materiales de media temperatura son competitivos desde el punto económico frente a todos los materiales comerciales con los que se han comparado. Sin embargo desde el punto de vista del coste ambiental, el material Crodatherm 53 al tener origen natural tiene menor impacto ambiental que las parafinas. Aunque la cuantificación se debería hacer con un análisis de ciclo de vida.

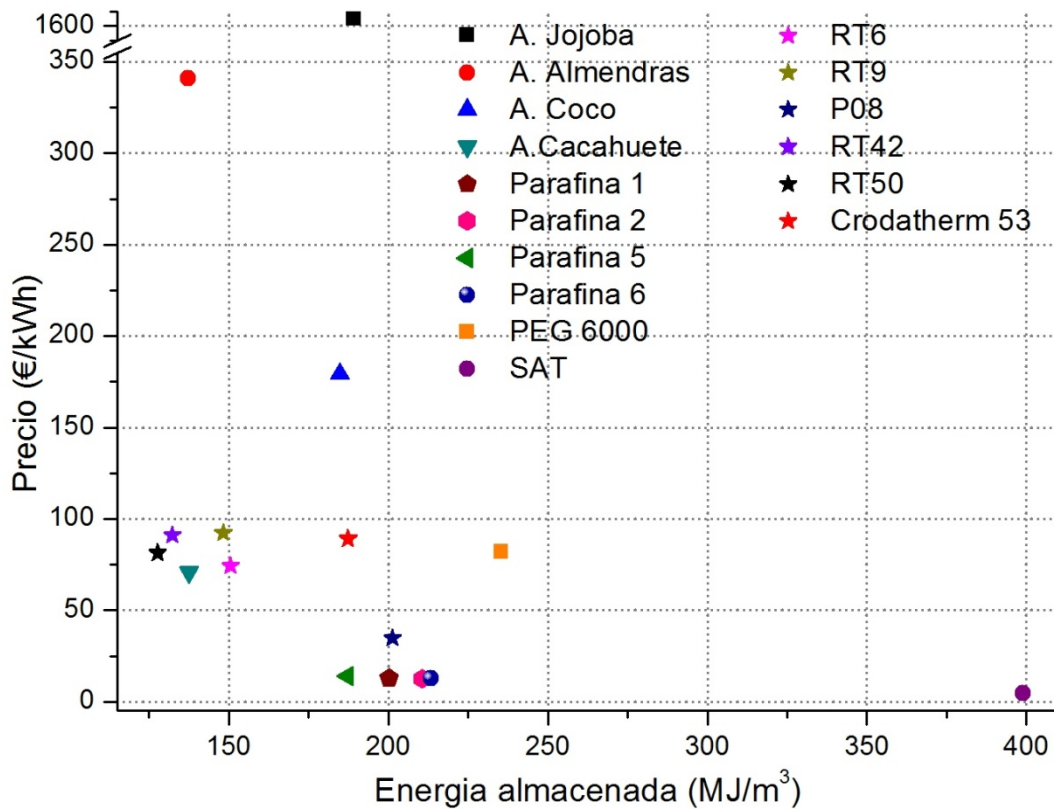


Figura 5.50: Precio frente a energía almacenada

En la figura 5.50 se han representado los precios frente a la energía almacenada de los materiales ensayados y de los materiales comerciales. Excepto en el caso de los aceites de jojoba, almendras y coco, los materiales ensayados son más competitivos que los comerciales porque presentan menor precio y mayor densidad de energía de almacenamiento. Especialmente significativo es el caso del SAT cuyo precio es muy inferior al resto y su densidad de energía es muy superior. Esto lo convierte en un material muy interesante para su uso en almacenamiento aunque como ya se ha indicado debido a su gran subenfriamiento será de interés en aplicaciones en las que el subenfriamiento sea una característica deseable.

Se han identificado algunas posibles aplicaciones para los materiales clasificados como HPSM y PSM. En la tabla 5.33 se muestran estas aplicaciones propuestas según su rango de cambio de fase.

Muestra	Cambio de fase	Ejemplos de posibles aplicaciones
Parafina 1	17°C a 50°C	<ul style="list-style-type: none"> - Protección de dispositivos electrónicos - Depósitos de agua caliente sanitaria - Ropa de protección frente a incendios (con necesidad de retardantes) - Protección de estructuras contra incendios (con necesidad de retardantes) - Transporte de alimentos cocinados (pizzas, catering,...) - Depósitos de inercia para agua de calefacción de baja temperatura - Depósitos de inercia para agua procedente de la caldera de recuperación de una instalación de cogeneración.
Parafina 2	15°C a 60°C	<ul style="list-style-type: none"> - Protección de dispositivos electrónicos - Depósitos de agua caliente sanitaria - Depósitos de inercia para agua de calefacción de baja temperatura - Depósitos de inercia para agua procedente de la caldera de recuperación de una instalación de cogeneración.
Parafina 5	23°C a 62°C	<ul style="list-style-type: none"> - Protección de estructuras contra incendios (con necesidad de retardantes) -Refrigeración de motores
Parafina 6	40°C a 70°C	
Subproducto de fibra 1	-15°C a 0°C	<ul style="list-style-type: none"> -Protección y transporte de alimentos fríos y congelados -Aplicaciones médicas -Ropa de protección para baja temperatura
Subproducto de fibra 2 sobrenadante	-25°C a -5°C	
Aceite de almendras dulces	-15°C a -5°C	
Aceite de cacahuete refinado	-20°C a 10°C	
Aceite de jojoba	0°C a 15°C	<ul style="list-style-type: none"> -Refrigeración -Transporte de sangre
Aceite de coco	0°C a 25°C	<ul style="list-style-type: none"> -Refrigeración
PEG 6000	50°C a 65°C	<ul style="list-style-type: none"> - Protección de estructuras contra incendios (con necesidad de retardantes) - Refrigeración de motores
SAT	55°C a 62°C	<ul style="list-style-type: none"> - Almacenamiento estacional
PP	90°C a 180°C	<ul style="list-style-type: none"> - Refrigeración solar -Absorción de picos de demanda en industria agroalimentaria
PET	200°C a 270°C	<ul style="list-style-type: none"> - Atenuación del aumento de temperatura en reacciones exotérmicas

Tabla 5.33: Posibles aplicaciones para los materiales clasificados como HPSM y PSM

Como puede verse se han identificado y ensayado catorce materiales de bajo coste que pueden ser utilizados como materiales cambio de fase para almacenamiento térmico de energía en las aplicaciones que se citan. Además, se han caracterizado completamente cuatro de ellos, las cuatro parafinas suministradas por RLESA-Repsol.

Capítulo 6: Conclusiones y líneas de futuro

En el presente capítulo se recopilan las aportaciones realizadas en la tesis. Se describen las conclusiones extraídas relacionadas con las aportaciones. Se citan los foros en los que se presentó el trabajo incluido en la tesis. Además se describe el trabajo que dará continuación a la tesis o líneas de futuro.

Contenido del capítulo

6.1 Aportaciones

6.1.1 Avance en determinación de propiedades

6.1.2 Búsqueda de materiales de bajo coste

6.2 Participación en congresos y publicaciones en revistas

6.2.1 Participación en congresos

6.2.2 Publicaciones en revistas

6.3 Trabajo futuro

6.1 Aportaciones

El trabajo presentado en esta tesis tiene dos objetivos fundamentales. Por una parte avanzar en la determinación de propiedades de los materiales de cambio de fase y por otra encontrar y caracterizar materiales de bajo coste que puedan ser utilizados como materiales de cambio de fase para almacenamiento térmico de energía.

En la figura 6.1 se muestra esquemáticamente la concordancia de cada una de las aportaciones con las conclusiones del capítulo de estado del arte y con los objetivos propuestos en el capítulo 3.

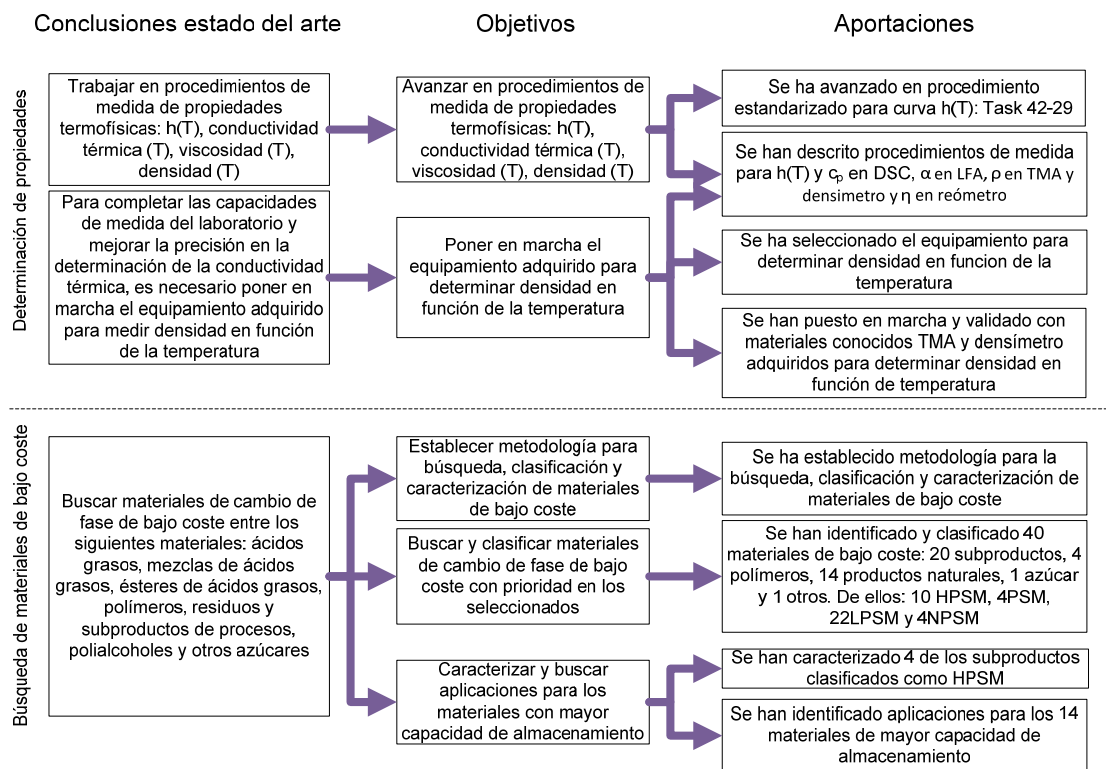


Figura 6.1: Esquema que relaciona las conclusiones del estado del arte, los objetivos y las aportaciones

A continuación se detallan las aportaciones de cada una de las partes.

6.1.1 Avance en determinación de propiedades

Se ha participado en la propuesta de procedimiento para la determinación de curva entalpía-temperatura dentro del test interlaboratorio enmarcado dentro de la Task-Annex 42-29. Se ha colaborado en el test intercomparativo para conductividad térmica y viscosidad.

Se ha llevado a cabo una búsqueda de los diferentes métodos de determinación de densidad en función de la temperatura. A través de un análisis crítico se ha seleccionado el equipamiento más adecuado para su uso con materiales de cambio de fase. Este equipamiento además ha sido puesto en marcha y se ha propuesto un procedimiento de medida de densidad en función de la temperatura para materiales de cambio fase tanto en fase líquida como en sólida.

Se ha realizado la búsqueda de las distintas opciones para la determinación de viscosidad en función de la temperatura. Se analizaron las distintas opciones disponibles y se seleccionó el equipo más adecuado para la determinación de viscosidad en función de la temperatura.

Se han elaborado procedimientos recomendados de medida para cada una de las magnitudes determinadas en la tesis. Estos procedimientos y recomendaciones de medida se han elaborado a partir de la experiencia adquirida y la participación en los test interlaboratorio. En la tabla 6.1 se muestra cada una de las magnitudes, el método por el que se ha determinado y el error conseguido. Este error se ha calculado como comparación entre el valor medido y el teórico para una sustancia conocida.

Magnitud	Método	Error (%)	Capítulo
Curva h(T)	DSC	5	4.7.1
c_p	DSC	5 en sólido 2 en líquido	4.7.2
ρ	TMA Densímetro	2 0,1	4.7.3
α	LFA	10	4.7.4
η	Reómetro	2,6 en oscilatorio 2 en flujo	4.7.5

Tabla 6.1: Magnitudes de las que se ha elaborado procedimiento y recomendaciones de medida

Como puede verse, excepto en el caso de la medida de difusividad en la que se debe seguir trabajando en la mejora del portamuestras, en el resto de parámetros se observan errores menores o iguales del 5%.

6.1.2 Búsqueda y análisis de materiales de bajo coste

Se ha propuesto una metodología que permite identificar, clasificar y caracterizar materiales para su uso como material de cambio de fase para almacenamiento térmico de energía.

Se han identificado y analizado 40 sustancias de naturaleza y origen diverso, desde subproductos a productos naturales. Según su capacidad de almacenamiento de energía térmica, 10 de ellos se han clasificado como materiales con alto potencial de almacenamiento, 4 con potencial de almacenamiento, 22 con bajo potencial de almacenamiento y 4 con nulo potencial de almacenamiento. En la tabla 6.2 se muestra un resumen de los materiales ensayados y su clasificación.

HPSM	PSM	LPSM		NPSM
Parafina 1	Subproducto de fibra sobrenadante 2	Parafina 3	Acidos grasos de tall oil	Mezcla de polimero de
Parafina 2	Aceite de almendras	Parafina 4	LDPE	D-Glucosa monohidrato
Parafina 5	Aceite de cacahuete refinado	Subproducto de fibra 2 sólido	Aceite de soja	Yeso de fabricación de H ₃ PO ₄
Parafina 6	PET	Sbproducto de fibra 3	Grasa de pato	Bio-oleo
Subproducto de fibra 1		Aceite de sésamo	Aceite hidráulico usado	
Aceite de coco		Aceite de ricino	Aceite usado de cocina	
Aceite de jojoba		Aceite de linaza	Taladrina	
PEG 6000		Parafina medicinal	Glicerina 1	
PP		Aceite de hígado de bacalao	Glicerina 2	
SAT		Aceite de germen de trigo	Glicerina 3	
		Aceite de palma refinado	Azufre	

Azul: Subproductos, Naranja: polímeros, Verde: Productos naturales, Morado: Azúcares, Rojo: Otros

Tabla 6.2: Tabla resumen de la clasificación de los materiales ensayados

Se han caracterizado completamente cuatro de los materiales clasificados como materiales con alto potencial de almacenamiento. Los materiales caracterizados han sido las cuatro parafinas de bajo coste suministradas por RLESA-Repsol. Su caracterización ha consistido en determinar la curva entalpía- temperatura, la medida de densidad, de conductividad térmica y de viscosidad. En todos los casos se han seguido los procedimientos recomendados. También se ha estudiado su resistencia a los ciclados.

Además, se han propuesto aplicaciones para estos catorce materiales con mayor potencial de almacenamiento.

6.2 Participación en congresos y publicaciones

6.2.1 Participación en congresos

El trabajo incluido en esta tesis ha sido presentado en distintos congresos nacionales e internacionales. La mayor parte de ellos del ámbito del almacenamiento térmico, pero en alguno de ellos se trató de abrir el trabajo a otros foros con el fin de conseguir muestras adicionales. En la tabla 6.3 se muestran los congresos en los que se ha presentado el trabajo de esta tesis.

Tema	Congreso	Referencia
Avance en determinación de propiedades	Congreso Nacional de ingeniería termodinámica 2011, Bilbao Innstock 2012, Lleida Greenstock 2015, Beijing (China)	Peñalosa 2011 Lázaro 2012 Gshwander 2015
Búsqueda de materiales de bajo coste	EuroSun 2010 Graz (Austria) Congreso Nacional I de ingeniería termodinámica 2011, Bilbao Innstock 2012, Lleida International Conference of Chemical Engineering 2012, Sevilla	Peñalosa 2010 Peñalosa 2011 Peñalosa 2012 a Peñalosa 2012 b
Caracterización completa de material de bajo coste	Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica 2013, Burgos Eurotherm Seminar 99, 2014, Lleida	Peñalosa 2013 Peñalosa 2014

Tabla 6.3: Congresos en los que se ha presentado el trabajo de la tesis

La mayor parte de presentaciones han sido sobre la búsqueda de materiales de cambio de fase. En cada uno de ellos se presentaron los materiales ensayados hasta el momento de la presentación. En el caso de la participación en el Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica en Bilbao en 2011, se presentó en el mismo trabajo las muestras ensayadas y el avance en la determinación de propiedades. Los trabajos presentados por Lázaro en Innstock 2012 y por Gshwander en Greenstock 2015 corresponden a los avances en la determinación de la curva entalpía-temperatura conseguidos en el test interlaboratorio.

6.2.2 Publicaciones en revistas

Como ya se ha indicado, los avances conseguidos en la determinación de la curva entalpía-temperatura en el test interlaboratorio se han plasmado en el trabajo de Lázaro 2013.

Además se ha colaborado en el trabajo de Delgado 2012 en el que se propone un procedimiento de medida para determinación de viscosidad de una parafina, el octadecano.

6.3 Líneas de futuro

El trabajo de estandarización en la determinación de propiedades sigue avanzando y desde el grupo en el que se ha desarrollado la tesis se seguirá participando. Respecto a la curva entalpía-temperatura y capacidad calorífica específica se sigue profundizando en las medidas realizadas y se va a ampliar a otras técnicas distintas del DSC. Además, en los próximos meses se van a comparar las medidas realizadas sobre un material comercial. Así mismo se sigue trabajando en la estandarización de determinación de viscosidad y conductividad térmica.

Las curvas entalpía-temperatura en enfriamiento no han podido realizarse en DSC porque la configuración con nitrógeno líquido introduce demasiado ruido en la medida a bajas velocidades. En el laboratorio se está poniendo en marcha la ampliación del rango de temperatura de la instalación de T-History existente. Cuando esté disponible se podrán realizar las curvas de enfriamiento en T-history. Además se podrá realizar la determinación de las curvas entalpía-temperatura en calentamiento y comparar los resultados con las obtenidos en el DSC.

Uno de los problemas del portamuestras de líquidos utilizado en el LFA es que no se dispone de variedad de sustancias patrón para poder determinar el error de medida a distintas temperaturas. Hasta el momento se vienen utilizando materiales de conductividad conocida como el agua pero se debería disponer de mayor variedad de materiales como ocurre en fase sólida. Se va a continuar con la búsqueda de estos materiales de referencia.

La determinación de propiedades, como se ha indicado en numerosas ocasiones en la tesis, es crucial para el diseño de las instalaciones donde los materiales van a ser incluidos. En el diseño de los procedimientos de medida se trata de ser lo más exacto y lo más preciso posible pero también sería muy útil disponer de un valor de la incertidumbre máxima aceptada para cada propiedad en cada aplicación. Por tanto, en esta línea se va a trabajar para obtener el valor máximo de incertidumbre que puede aceptarse para cada propiedad en cada aplicación.

Respecto al precio de los materiales, se debe seguir trabajando en disponer de precios máximos aceptables por aplicación porque tal y como se ha indicado, que un material sea caro o barato no sólo depende de su coste sino también de los beneficios que aporta a la aplicación en la que se va a utilizar. Un mismo material puede resultar demasiado caro para su uso en construcción y ser viable para su uso en protección de materiales valiosos, por ejemplo en el transporte de órganos para trasplantes.

Los materiales clasificados como con alto potencial de almacenamiento y con potencial de almacenamiento se caracterizarán completamente con los mismos procedimientos que se han usado para caracterizar las parafinas 1, 2, 4 y 5.

Además, la metodología propuesta podrá ser aplicada sobre cualquier material de bajo coste que se encuentre en el futuro y de esta forma aumentar la base de datos de materiales de bajo coste disponibles.

El siguiente paso a disponer de materiales de menor coste es integrarlos en aplicaciones. Se estudiará su uso en las aplicaciones seleccionadas. En concreto, la aplicación de materiales de bajo coste en instalaciones de calefacción y refrigeración de distrito se desarrollará en el proyecto "Integración en sistemas de calefacción y refrigeración de distrito del almacenamiento de energía térmica (TES) para aumentar la fracción solar y el uso de fuentes renovables". Este proyecto pertenece al Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad, en el marco del Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación 2013-2016.

La realización del análisis de ciclo de vida para los materiales clasificados como con alto potencial de almacenamiento o con potencial de almacenamiento será utilizada para justificar si los materiales presentan mayor o menor impacto ambiental que los materiales ya utilizados

Bibliografía:

Abhat A. (1983), "Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials, *Solar Energy* 30, 313–332.

Abhat S., Aboul-Enein, N. Malatidis, (1981) Heat of fusion storage systems for solar heating applications, in: C. Den Quden (Ed.), *Thermal Storage of Solar Energy*, Martinus Nijhoff.

Akgün M., Aydin O., Kaygusuz, K. (2007) "Experimental study on melting/solidification characteristics of a paraffin as PCM" *Energy Conversion and Management* 48, 669–678.

Albers A.P.F., Restivo, T.A.G., Pagano, L., Baldo, J. (2001) "Effect of testing conditions on the laser flash thermal diffusivity measurements of ceramics" *Thermochimica Acta* 370, 111-118.

Alkan C, Sari A. (2008) "Fatty acid/poly (methylmethacrylate) (PMMA) blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage". *Solar Energy*, 82, 118-124.

Assael M.J., Antoniadis K.D., Tzetzis D. (2008) "The use of the transient hot-wire technique for measurement of the thermal conductivity of an epoxy-resin reinforced with glass fibres and/or carbon multi-walled nanotubes" *Composites Science and Technology* 68, 3178-3183.

Baran G., Sari A. (2003) "Phase change and heat transfer characteristics of a eutectic mixture of palmitic and stearic acids as PCM in a latent heat storage system" *Energy Conversion and Management*, 44, 3227-3246.

Barnes H.A, Hutton J.F, Walters, K. (1989) "An introduction to rheology" Elsevier Science Publisher.

Barnes H.A. (2000), "A handbook of elementary rheology", Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. University of Wales.

Barreneche C., Fernández, A.I., Niubó, M., Chimenos, J.M., Espiell, F., Segarra, M., Solé, C., Cabeza, L. F. (2013) "Development and characterization of new shape-stabilized phase change material (PCM)—Polymer including electrical arc furnace dust (EAFD), for acoustic and thermal comfort in buildings" *Energy and Buildings*, 61, 210-214.

Bertolotti M., Voti R. L., Liakhou G., Sibilia, C., (1993) "On the photodeflection method applied to low thermal diffusivity measurements" *Review of Scientific Instruments*. 64 (6), 1576-1583

Bhattacharjee A., Roy M. N. (2010) "Density, Viscosity, and Speed of Sound of (1-Octanol + 2-Methoxyethanol), (1-Octanol + N,N-Dimethylacetamide), and (1-Octanol + Acetophenone) at Temperatures of (298.15, 308.15, and 318.15) K" *Journal Chemical & Engineeing Data*, 55, 5914-5920.

Bhattacharjee C., Ismail S., Ismail K., (1986) "Density and Viscosity of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 4KNO_3 melt" *Journal of Chemical and Engineering Data* 31, 117-118.

Bison P.G., Marinetti S., Mazzoldi A., Grinzato E., Bressan C., (2002) "Cross-comparison of thermal diffusivity measurements by thermal methods", *Infrared Phisycs & Technology* 43, 127-132.

Blumm, J., Lindemann, A., Min, S. (2007), "Thermal characterization of liquids and pastes using the flash technique" *Thermochimica Acta* 455, 26-29.

Boutinguiza M., Lusquiños F., Pou J., Soto R., Quintero F., Comesan R. (2012) "Thermal properties measurement of slate using laser flash method" *Optics and Lasers in Engineering* 50, 727-730.

Brockner W., Tørklep K., Øye H.A. (1981) "Viscosity of Molten Alkali Chlorides" *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 26, 250-253.

Burns R. A. (2003), "Fundamentos de química" Pearson Educacion, Mexico.

Büttner R., Zimanowski B., Blumm J., Hagemann L. (1998) "Thermal conductivity of a volcanic rock material (olivine-melilitite) in the temperature range between 288 and 1470K" *Journal of Vulcanology and Geothermal Research* 80, 293-302.

Cabeza L.F., Svensson G., S.Hiebler, Mehling H. (2003) "Thermal performance of sodium acetate trihydrate thickened with different materials as phase change energy storage material" *Applied Thermal Engineering* 23 1697-1704

Cabeza L.F., Castell A., Barreneche C., de Gracia A., Fernandez A.I. (2011), "Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 1675-1695.

Cape I.A., Lehmann G.W. (1963) "Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity", *Journal of Applied Physics* Vol.34 (4), 1909-1913.

Cai Y, Ke H, Lin L, Fei X, Wei Q, Song L. (2012) "Preparation, morphology and thermal properties of electrospun fatty acid eutectics/polyethylene terephthalate form-stable phase change ultrafine composite fibers for thermal energy storage". *Energy Conversion and Management*, 64, 245-255.

Carslaw H.S. (1959) "Conduction of heat in solids" Oxford University Press, London.

Cedeño F.O., Prieto M. M., Espina A, García J.R. (2001) "Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry" *Thermochimica Acta* 369, 39-50.

Cerdeiriña C.A., Mínguez J.A., Carballo E., Tovar C.A., de la Puente, E., Romani, L. (2000) "Highly precise determination of the heat capacity of liquids by DSC: calibration and measurement" *Thermochimica Acta* 347 37-44

Cezairliyan A., Baba T., Taylor R. (1994) "Measurements of thermophysical properties of nickel near its melting temperature by a microsecond-resolution transient technique". *International Journal of thermophysics* 15, 317–341

Chen Z, Shan F, Cao L, Fang G. (2012) "Synthesis and thermal properties of shape-stabilized laúrico acid activated carbon composites as phase change materials for thermal energy storage". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 102, 131-136.

Cheng W., Zhang, R., Xie K., Liu N., Wang J. (2010) "Heat conduction enhanced shape-stabilized paraffin/HDPE composite PCMs by graphite addition: Preparation and thermal properties" *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 1636-1642.

Cheng W. L., Liu N., Wu W. (2012) "Studies on thermal properties and thermal control effectiveness of a new shape-stabilized phase change material with high thermal conductivity" *Applied Thermal Engineering* 36 345-352.

Chevalier J. L. E., Petrino P. J., Gaston-Bonhomme Y. H. (1990) "Viscosity and Density of Some Aliphatic, Cyclic, and Aromatic Hydrocarbons Binary Liquid" Mixtures, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 35, 206-212.

Chiu J.N.W., Martin V. (2012) "Submerged finned heat exchanger latent heat storage design and its experimental verification" *Applied Energy* 93, 507-516.

Choo K., Choi S.H. (2000) "Thermal characteristics of paraffin in a spherical capsule during freezing and melting processes" *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43, 3183-3196.

Coquard R., Panel B. (2009) "Adaptation of the flash method to the measurement of the thermal conductivity of liquids or pasty materials" *International Journal of Thermal Sciences* 48, 747-760

Cotton F., & Wilkinson G (1998), "Química Inorgánica Avanzada", n.p.: México [etc.]: Limusa Noriega, cop. 1998.

Cox W.P. Merz E.H. (1958) "Correlation of dynamic and steady flow viscosities" *Journal of Polymer Science*, 28, 619-622.

Craig D.Q.M, Newton J.M. (1991) "Characterization of polyethylene glycols using differential scanning calorimetry" *International Journal of Pharmaceutics* 74, 33-41.

Creus A. (1989) "Instrumentación Industrial" Marcombo Boixareu Editores, 4ª Edición.

Dandekar A. Y., Andersen S. I., Stenby E. H. (1998) "Measurement of Viscosity of Hydrocarbon Liquids Using a Microviscometer" *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43, 551-554.

Delgado M., (2012), Gshwander S., Lázaro, A., Peñalosa, C., Zalba B., "Determinating the rheological behavior of octadecane as phase change material: First approach" *Thermochimica Acta*, 548, 81-87.

Delgado M. (2013) "Análisis de suspensiones y emulsiones de materiales de cambio de fase como fluido caloportador y material de almacenamiento térmico" Tesis Doctoral Universidad de Zaragoza.

Demirel Y, Paksoy HÖ (1993) Thermal analysis of heat storage materials *Thermochimica Acta*, 21, 213-211.

Diarce G., Gandarias I., Campos-Celador A., García-Romero A., Griesser U.J. (2015) "Eutectic mixtures of sugar alcohols for thermal energy storage in the 50–90°C temperature range", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 134, 215-226

Dimaano M.N.R., Watanabe T. (2002) "The capric–lauric acid and pentadecane combination as phase change material for cooling applications", *Applied Thermal Engineering*, 22, 365–377.

Divi S., Chellappa, R. Chandra, D (2006) "Heat capacity measurement of organic thermal energy storage material" *Journal of Chemical Thermodynamics*, 38 (11), 1312-1326.

Dolado P. (2011) "Almacenamiento térmico de energía mediante cambio de fase. Diseño y modelización de equipos de almacenamiento para intercambio de calor con aire" Tesis Doctoral Universidad de Zaragoza.

Domalski E.S, Hearing E.D (1996) "Capacities and Entropies of organic compounds in the condensed phase" *Journal of Physical and Chemical reference Data*, III (1), 1-525.

- Dumas J.P., Gibout S., Zalewski L., Johannes K., Franquet E., Lassue S., J.P. Bédécarrats, Tittlein P., Kuznik F. (2014) "Interpretation of calorimetry experiments to characterise phase change materials" *International Journal of Thermal Sciences* 78, 48-55.
- Fan J., Furbo S., Andersen E., Chen Z., Perers B., Dannemand M. (2012) "Thermal behavior of a heat exchanger module for seasonal heat storage" *Energy Procedia* 30, 244-254.
- Fang G, Li H, Chen Z, Liu X. (2010) "Preparation and characterization of stearic acid/ expanded graphite composites as thermal energy storage materials". *Energy*, 35, 4622-4626.
- Fang G, Li H, Chen Z, Liu X. (2011) "Preparation and properties of palmitic acid/SiO₂ composites with flame retardant as thermal energy storage materials". *Solar Energy Materials and solar Cells*, 95:1875-1881.
- Farid M., Khudhair A. M., Razack S.A.K., Al-Hallaj S. (2004) "A review on phase change energy storage: materials and applications" *Energy Conversion and Management* 45, 1597-1615.
- Feldman M.M., Shapiro, Banu, D. (1986) "Organic phase change materials for thermal energy storage", *Solar Energy Material*, 13, 1-10.
- Feldman D., Banu D., Hawes D. (1995) "Low chain esters of stearic acid as phase change materials for thermal energy storage in buildings" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 36, 311-322.
- Fermeglia M., Torriano G., (1999) "Density, Viscosity, and Refractive Index for Binary Systems of n-C16 and Four Nonlinear Alkanes at 298.15 K" *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44, 965-969.
- Font J., Muntasell J (1995) "Plastic crystals: dilatometric and thermobarometric complementary Studies" *Materials Research Bulletin*, 30, 7, 839-844.
- Franquet E., Gibout S., Bédécarrats J.-P., Haillot D., Dumas J.-P (2012) "Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiments" *Thermochimica Acta* 546, 61-80
- Furbo S., J. Fan, E. Andersen, Z. Chen, B. Perers (2012) "Development of seasonal heat storage based on stable supercooling of a sodium acetate water mixture" *Energy Procedia*, 30, 260-269.
- Gaune P.G. (1982) "Viscosity of KNO₃-NaNO₂-NaNO₃ Mixtures" *Journal of Chemical and Engineering Data*, 27 (2), 151-153.

Genovese A., Amarasinghe G., Glewis M., Mainwaring D., Shanks, R.A. (2006), "Crystalization, melting, recrystalization and polymorphism of n-eicosane for application as a phase change material" *Thermochimica Acta*, 443 (2), 235-244.

Gibout S., Maréchal W., Franquet E., Bédécarrats J.P., Haillet D., J.P. Dumas (2012) "Determination of the enthalpy of phase change materials by inverse method from calorimetric experiments. Applications to pure substances or binary solutions" 6th European Thermal Sciences Conference (Eurotherm 2012) *Journal of Physics: Conference Series*, 395, 012135.

Gil. A, Calvet, N. Ortega I., Risueño E., Faik A., Blanco P., Rodríguez-Aseguinolaza J. (2014) "Characterization of a by-product from steel industry applied to thermal energy storage in Concentrated Solar Power" Eurotherm Seminar #99 Advances in Thermal Energy Storage, Lleida (España) mayo 2014.

Gschwander S. (2010) IEA (International Energy Agency), ECES (Conservation through Energy Storage) and SHC (Solar Heating and Cooling) IA Kick-Off Meeting for Task 42 / Annex 24 "Compact Thermal Energy Storage – Material Development and System Integration". Presentación de la reunión celebrada en Graz (Austria) 25-27 Octubre 2010.

Gschwander S., Haussmann T., Hagelstein G., Solé A., Cabeza L.F., Diarce G, Hohenauer W., Lager D., Ristic A., Rathgeber C., Hennemann P., Mehling H., Peñalosa C., Lázaro A. (2015) "Standardization of PCM characterization via DSC" 13th International Conference on Energy Storage Greenstock, Beijing (China) 19-21 Mayo 2015.

Günther E, Hiebler S, Mehling H. (2006) "Determination of the heat storage capacity of PCM and PCM-objects as a function of temperature". Proceedings of the 10th International Conference on Thermal Energy Storage (ECOSTOCK). Stockton, USA.

Günther E, Hiebler S., Mehling H., Redlich R. (2009) "Enthalpy of phase change materials as a function of temperature: required accuracy and suitable measurement methods". *International Journal of Thermophysics*, 30, 1257-1269.

Günther E., Hiebler S. (2011) "Polymers as Phase change materials" 3rd International Conference on Chemical Engineering and Advanced Materials (CEAM) Virtual Forum Noviembre, 2011.

Gustafsson S.E., (1991) "Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials", *Review Scientific Instruments*. 62 (3), 797-804.

Gustavsson M., Karawacki E., Gustafsson S.E., (1994) "Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of thin samples from transient measurements with hot disk sensors", *Review Scientific Instruments* 65 (12), 3856-3859.

Gutierrez M., Grageda S., Ushak (2014) "Design of inorganic mixtures to be used in PCM domestic hot water heating" Eurotherm Seminar #99 Advances in Thermal Energy Storage, Lleida 28-30 de mayo de 2014.

Hailiot D., Bauer T., Kröner U., Tamme R. (2011) "Thermal analysis of phase change materials in the temperature range 120 to 150°C" *Thermochimica Acta* 513, 49-59

He B., Setterwall F. (2002) "Technical grade paraffin waxes as phase change materials for cool thermal storage and cool storage systems capital cost estimation" *Energy Conversion and Management* 43, 1709-1723

Heckenkamp J., Baumann H., (1997) "Latent wärme speicher, Sonderdruck aus Nachrichten" 11, 1075-1081.

Hirano S., Saitoh T.S., Oya M., Yamazaki M., (2001) "Temperature dependence of thermophysical properties of disodium hydrogenphosphate dodecahydrate". *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 15 (3), 340–346.

Himran S, Suwono A, Mansoori G. A. (1994) "Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium" *Energy Sources* 16, 117-128

Hong H, Park C.H., Choi J.H., Peck J.H., (2003) "Improvement of the T-history method to measure heat of fusion for phase change materials". *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration* 11, 32-39.

Hong H., Kim S. K., Kim Y.S. (2004) "Accuracy improvement of T-history method for measuring heat of fusion of various materials". *International Journal of Refrigeration* 27, 360-366.

INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY (IRENA) 2013 "Thermal Energy Storage. Technology brief E17" January 2013

Isono T. (1984) "Density, Viscosity, and Electrolytic Conductivity of Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions at Several Temperatures. Alkaline-Earth Chlorides, LaCl_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaBr , KNO_3 , KBr , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ " *Journal of Chemical and Engineering Data*, 29, 45-52.

Islam S.S., Ismail K. (1988) Viscosity of a Mixture of NaSCN and KSCN in Molten Sodium Thiosulfate Pentahydrate: A Case of Positive Deviation from Additivity" *Journal of Chemical and Engineering Data* 1988, 33, 472-473.

Jain S. K. (1978) "Density, Viscosity, and Surface Tension of Some Single Molten Hydrated Salts" *Journal of Chemical and Engineering Data*, 23(2) 170-173.

Jain S. K., Kulshrestha N. P., Singh V. V. (1984) "Densities and Viscosities of Urea-Calcium Nitrate Tetrahydrate" *Journal of Chemical Engineering Data*, 29, 14-16.

Jana P., Fierro V., Celzard A. (2013) "Ultralow cost reticulated carbon foams from household cleaning pad wastes" *Carbon*, 62, 510-520.

Johansen A.V. (1960) "Density of hydrocarbons in liquid state as a function of temperature" *Physico-Chemical properties of individual hydrocarbons*, 58-112.

Karaipekli A, Sarı A. (2007 a), "Capric acid and palmitic acid eutectic mixture applied in building wallboard for latent heat thermal energy storage". *Journal of Scientific and Industrial Research*, 66, 470-476.

Karaipekli A, Sarı A, Kaygusuz K. (2007 b) "Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications". *Renewable Energy*, 32, 2201-2210.

Kenisarin M., K. Mahkamov (2007) "Solar energy storage using phase change materials" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 1913-1965.

Kenisarin M. (2010) "High-temperature phase change materials for thermal energy storage" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 955-970.

Kenisarin M.M. (2014) "Thermophysical properties of some organic phase change materials" *Solar Energy* 107, 553-575.

Khadiran T. Hussein M.Z., Zainal Z., Rusli R. (2015) "Encapsulation techniques of organic phase change materials as thermal energy storage medium: A review", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 143, 78-98.

Knapstad B., Skjølsvik P.A., Øye H. A. (1989) "Viscosity of Pure Hydrocarbons" *Journal of Chemical and Engineering Data*, 34, 37-43.

Knapstad B., Skjølsvik P.A., Øye H. A. (1991) "Viscosity of Three Binary Hydrocarbon Mixtures" *Journal of Chemical and Engineering Data*, 36, 84-88.

Kosny J., Shukla N., Fallahi A. "Cost Analysis of Simple Phase Change Material-Enhanced Building Envelopes in Southern U.S. Climates" *Fraunhofer CSE* January 2013. Disponible en <http://www.osti.gov/bridge>.

Konuklu Y., Ünal M., Paksoy H. Ö., Konuklu S. (2014) "Micro-Nanoencapsulation of Caprylic Acids for Thermal Energy Storage" *Eurotherm Seminar #99 Advances in Thermal Energy Storage*, Lleida 28-30 mayo 2014.

Kouskosou T., Jamil A., Zeraouli Y. (2010) "Use of multiple heating rates DSC to determinate the specific heat capacity". High temperature-High pressure, 39.

Kravvaritis E.D., Antonopoulos K.A., Tzivanidis C. (2010) "Improvements to the measurement of the thermal properties of phase change materials". Measurement Science and Technology 21, 45103-45111.

Kravvaritis E.D., Antonopoulos K.A., Tzivanidis C. (2011) "Experimental determination of the effective thermal capacity function and other thermal properties for various phase change materials using the thermal delay method" Applied Energy, 88, 4459-4469.

Lane G.A., (1980) "Low temperature heat storage with phase change materials" International Journal of Ambient Energy, 1, 155–168.

Lane G.A., (1986). Solar Heat Storage: Latent Heat Materials. Vol. II: Technology. CRC Press Inc., Florida.

Lappalainen M. (2010). "Melting behaviour and quantification of low amorphous levels in sugars and sugar alcohols with DSC" Tesis Defendida en AALTO University School of science and technology en 2010. Disponible en www.aalto.fi

Lázaro, A., Günther, E., Mehling, H., Hiebler, S., Marín, J.M., Zalba, B. (2006a), "Verification of a T-history installation to measure enthalpy versus temperature curves of phase change materials", Measurement Science & Technology, 17 (8), 2168-2174.

Lázaro A, Zalba B., Bobi M., Castellón C., Cabeza L.F. (2006 b) "Experimental study on phase change materials and plastics compatibility" Aiche Journal, 52(2), 804-808.

Lázaro A. (2008) "Almacenamiento térmico de energía mediante cambio de fase. Aplicaciones en edificios: Caracterización del comportamiento de los materiales e instalación de ensayos para prototipos de intercambio de calor con aire" Tesis Doctoral Universidad de Zaragoza.

Lázaro A., Dolado P., Marin J. M., Zalba B., (2009) "PCM-air heat exchangers for free-cooling applications in buildings: experimental results of two real-scale prototypes" Energy Conversion and Management, Volumen 50 (3), 439-443.

Lazaro A., Peñalosa C., Solé A., Zalba B., Gshwander S., Cabeza L. F. (2012) "Advances in intercomparative tests on Phase Change Materials characterization" Innostock 2012 12th International Conference on Thermal Energy Storage, Lleida, Spain 16-18 Mayo.

Lázaro A., Peñalosa C., Solé A., Diarce G., Haussmann T., Fois M., Zalba B., Gshwander S., Cabeza L. F. (2013) "Intercomparative tests on phase change materials characterization with differential scanning calorimeter" *Applied Energy*, 109, 415–420.

Li M, Wu Z, Kao H. (2011) "Study on preparation and thermal properties of binary fatty acid/ diatomite shape-stabilized phase change materials". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 2412–2416.

Lim KH, Kim SK, Chung MK (2009) "Improvement of the thermal diffusivity measurement of thin samples by the flash method" *Thermochimica Acta* 494, 71-79.

Lu S, Zhu N, Feng G. (2006) "Eutectic mixtures of capric acid and laúrico acid applied in building wall boards for heat energy storage". *Energy and Buildings*, 38, 708–711.

Marín J.M., Zalba B., Cabeza L.F., Mehling H., (2003) "Determination of enthalpy-temperature curves of phase change materials with the temperature-history method: improvement to temperature dependent properties" *Measurement Science & Technology*, 14(2), 184-189.

Marín J.M., Zalba B., Cabeza L.F., (2005) "Improvement of a thermal energy storage using plates with paraffin-graphite composite" *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48 (12), 2561-2570.

Mei D, Zhang B, Liu R, Zhang Y, Liu J. (2011); "Preparation of capric acid/halloysite nanotube composite as form-stable phase change material for thermal energy storage". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 2772-2777.

Meng Q., Hu J. (2008), "A Poly(ethylene glycol)-based smart phase change material" *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 1260-1268.

Meshgin P., Xi Y., Li Y. (2012), "Utilization of phase change materials and rubber particles to improve thermal and mechanical properties of mortar" *Construction and building materials*, 28, 713-721.

Mehling H., Cabeza L.F., (2008) "Heat and cold storage with PCM: an up to date introduction into basics and applications", 308, Springer, Berlin.

Mills M., Farid M., Selman J.R., Al-Hallaj S., (2006) "Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix" *Applied Thermal Engineering*, 26 (14-15) 1652-1661.

Miltenburg J., Berg G., Bommel, M. (1987) "Construction of adiabatic calorimeter measurements of molar heat capacity of synthetic sapphire and of n-heptane" *The journal of Chemical Thermodynamics* 19(11), 1129-1137.

Min S., Blumm J., Lindemann A. (2007) "A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties" *Thermochimica Acta* 455, 46-49.

Minevich A., Marcus Y., Minevich L.B.D. (2004), "Densities of Solid and Molten Salt Hydrates and Their Mixtures and Viscosities of the Molten Salts" *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49, 1451-1455.

Muller H. G. (1978) "Introducción a la reología de los alimentos" Traducción de Burgos González J. Editorial Acribia (Zaragoza).

Müller R., Washchull J., Ferse B. (2012) "Investigation of UHMW-poliethylene as a form stable melting phase change material for thermal energy storage" *Innostock* 12, Lleida 16-18 Mayo 2012.

Nichola J., Coleman, Duncan Q.M. Craig (1996) "Modulated temperature differential scanning calorimetry: a novel approach to pharmaceutical thermal analysis" *International Journal of Pharmaceutics* 135, 13-29.

Nissen D.A. (1982) "Thermophysical properties of the equimolar mixture sodium nitrate-potassium nitrate from 300°C to 600°C" *Journal of Chemical and Engineering Data*, 27 (3), 269-273.

Oya T., Nomura T., Okinaka N., Akiyama T. (2012) "Phase change composite based on porous nickel and erythritol" *Applied Thermal Engineering* 40, 373-377.

Ozonur Y., Mazman M., Paksoy H. O., Evliya, H. (2006) "Microencapsulation of coco fatty acid mixture for thermal energy storage with phase change material", *International Journal of Energy Research*, 30 (10), 741-749.

Palomo E., Dauvergne J.L. (2011) "A non parametric method for estimating enthalpy-temperature functions of shape-stabilized phase change material" *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54, 1268-1277.

Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. (1961) "Flash Method of determining thermal diffusivity heat capacity and thermal conductivity" *Journal of Applied Physics*, 32 (9), 1679-1684.

Peck J.H., Kim J.J., Kang C., Hong H. (2006) "A study of accurate latent heat measurement for a PCM with a low melting temperature using the T-history method". *International Journal of Refrigeration*, 29, 1225-1232.

Peñalosa C., Lazaro A., Delgado M., Zalba B.(2010) "Looking for "low cost" Phase Change Materials and their application for energy saving". EuroSun 2010. International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings. Graz (Austria), 28 septiembre -1 de octubre 2010

Peñalosa C., Lázaro A., Delgado M., Zalba B., (2011) "Búsqueda y análisis de nuevos materiales PCM-TES de bajo coste. Avances en determinación de propiedades termofísicas de materiales de cambio de fase". VII Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica, Bilbao (España), 15-17 junio 2011.

Peñalosa C., Lázaro A., Delgado M., Zalba B. (2012 a)"Looking for "low cost" Phase Change Materials and their application" Innostock 2012 12th International Conference on Thermal Energy Storage Lleida (España) 16-18 Mayo 2012

Peñalosa C., Lázaro A., Delgado M., Zalba B. (2012 b) "Título: Looking for "low cost" Phase Change Materials and their applications" ANQUE's International Congress of Chemical Engineering Sevilla (España), Spain 24-27 Junio 2012

Peñalosa C., Lázaro A., Delgado M., Zalba B. (2013) "Revalorización de parafina como material de cambio de fase de bajo coste. Caracterización para su uso en almacenamiento térmico de energía" VIII Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica Burgos (España) 19-21 junio 2013

Peñalosa C., Lázaro A, Delgado M., Dolado P., Zalba B. (2014) "Valorization of a Paraffin as low cost Phase Change Material. Characterization for using in Thermal Energy Storage" Eurotherm Seminar 99 "Advances in Thermal Energy Storage" Lleida (España) 28-30 Mayo de 2014

Pérez A., Casas A., Fernández C. M., Ramos M. J., Rodríguez L. (2010) "Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties" Bioresource Technology 101, 7375–7381.

Petrino P. J., Gaston-Bonhomme Y. H., and Chevalier J. L. E. (1995) "Viscosity and Density of Binary Liquid Mixtures of Hydrocarbons Esters, Ketones, and Normal Chloroalkanes", Journal of Chemical Engineering Data, 40, 136-140

Powell R.W., Challoner A.R., Seyer W.F. (1961) "Measurement of thermal conductivity of n-octadecane". Industrial and Engineering Chemistry, 53 (7), 581-582

Py X., Calvet N., Olives R., Echegut P., Bessada C., Jay F.(2009). "Thermal storage for solar power plants based on low cost recycled material", Effstock Estocolmo (Suecia) junio 2009.

Rathnam M.V., Jain K., Mankumare S., Kumar M.S.S. (2010) "Density and Viscosity of Propyl Formate + Aromatic Hydrocarbons at T: 303.15, 308.15, and 313.15 K" *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55, 3929-3933.

Rathnam M. V., Sayed R. T., Bhanushali K. R., Kumar M. S. S. (2012a) "Densities, Viscosities and Speeds of Sound of Binary Mixtures of Ethyl Benzoate + Hydrocarbons at (303.15, 308.15 and 313.15) K" *Journal of Solution Chemistry*, 41, 475-490.

Rathnam M.V., Sayed R.T., Bhanushali K.R., Kumar M.S.S. (2012b) "Density and Viscosity of Binary Mixtures of n-Butyl Acetate with Ketones at 298,15, 303,15, 308,15, and 313,15 K" *Journal of Chemical Engineering Data*, 57, 1721-1727.

Rathgeber C., Himpel M., Hiebler S. (2012) "A new T-history calorimeter for phase change materials in the temperature range 50 °C to 200 °C" *The 12th International Conference on Energy Storage, Innostock 2012. Lleida (España), Mayo 2012.*

Rathgeber C. (2015a) "Economical Limits: Top-down and bottom-up approach for storage cost evaluation" *Presentacion en reunion Task-Annex 42-29, Viena (Austria) Febrero 2015*

Rathgeber C., Hiebler S., Lävemann E., Hauer A. (2015b) "Economic Evaluation of thermal Energy Storages via Top-down and Botton-up Approach"" *The 13th International Conference on Energy Storage, Greenstock 2015. Beijing (China) Mayo 2015.*

Rausch M. H., Krzeminski K., Leipertz A., Fröba A. P. (2013) "A new guarded parallel-plate instrument for the measurement of the thermal conductivity of fluids and solids" *International Journal of Heat and Mass Transfer* 58, 610–618.

Rozanna D., Chuah T. G., Salmiah A., Choong T. S. Y., Sari M. (2005) "Fatty Acids as Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage: A Review", *International Journal of Green Energy*, 1 (4), 495-513.

Rudtsch, S. (2002) "Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters" *Thermochimica Acta*, 382, (1-2), 17-25

Salzer I.O., Davison J. E. (1983) "Thermal Energy storage in crosslinked pellets of high-density polyethylene for home heating and cooling via off-peak electric power utilization" *J. Applied Polymer Science*, 28, 2903-2924.

Salzer I.O., Sircar A.K., Charloff R.P., (1985) "Advanced phase-change materials for passive solar storage applications, *Proceedings of the Solar Building Conference, Silver Spring (Washington D.C., USA).*

Sandnes B., Rekstad J. (2006) "Supercooling salt hydrates: Stored enthalpy as a function of temperature. *Solar Energy*; 80, 616–625.

Sari A, Kaygusuz K., (2001a) "Thermal performance of myristic acid as a phase change material for energy storage application". *Renewable Energy*, 24, 303-317.

Sari A., Kaygusuz K., (2001b) "Thermal energy storage system using some fatty acids as latent heat energy storage materials", *Energy Sources*, 23, 275–285.

Sari A, Kaygusuz K. (2002) "Thermal performance of palmitic acid as a phase change energystoragematerial". *Energy Conversion and Management*, 43, 863–876.

Sari A, Kaygusuz K. (2003a) Some fatty acids used for latent heat storage: thermal stability and corrosion of metals with respect to thermal cycling. *Renewable Energy*, 28, 939–948.

Sari A., (2003b) "Thermal reliability test of some fatty acids as PCMs used for solar thermal latent heat storage applications". *Energy Conversion and Management*, 44, 2277–2287.

Sari A, Hayati S., Adem O. (2004) "Thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of some fatty acids as latent heat storage materials". *Energy Conversion and Management*, 45, 365–376.

Sari A. (2005) "Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability". *Applied Thermal Engineering*, 25, 2100–2107.

Sari (2006a) "Eutectic mixtures of some fatty acids for latent heat storage: Thermal properties and thermal reliability with respect to thermal cycling" *Energy Conversion and Management* 47, 1207–1221.

Sari A., Alkan C., Kolemen U., Uzun O, Eudragit S. (2006 b) "Methylmethacrylate methacrylic acid copolymer/fatty acid blends as form-stable phase change material for latent heat thermal energy storage". *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 1402–1406.

Sari A., Karaipekli A. (2007) "Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material" *Applied Thermal Engineering* 27 (8-9), 1271-1277

Sari A. Karaipekli (2009a) "Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/ expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 571–576.

Sari, A. Biçer, A. Karaipekli (2009b) "Synthesis, characterization, thermal properties of a series of stearic acid esters as novel solid–liquid phase change materials" *Materials Letters* 63, 1213–1216.

Sari, A. Biçer, A., Ceylan M. (2011) "Galactitol hexa stearate and galactitol hexa palmitate as novel solid–liquid phase change materials for thermal energy storage" *Solar Energy* 85 (9), 2061-2071.

Sari A., Biçer A. (2012a) "Preparation and thermal energy storage properties of building material-based composites as novel form-stable PCMs" *Energy and Buildings*, 51, 73–83.

Sari A., Alkan C., Biçer A. (2012b) "Synthesis and thermal properties of polystyrene-graft-PEG copolymers as new kinds of solid-solid phase change materials for thermal energy storage" *Materials Chemistry and Physics* 133, 87-94

Sharma S.K., Jotshi C.K., Singh A. (1984) "Viscosity of Molten Sodium Salt Hydrates" *Journal of Chemical and Engineering Data*, 29, (3), 245-246.

Sharma A, Won L.D., Buddhi D, Park JU. (2005) "Numerical heat transfer studies of the fatty acids for different heat exchanger materials on the performance of a latent heat storage system". *Renewable Energy*, 30, 2179–87.

Solé A., Miró L., Barreneche C., Martorell I., Cabeza L. F. (2013) "Review of the T-history method to determine thermophysical properties of phase change materials (PCM)" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 425–436

Solé A., Neumann H., Niedermaier S., Cabeza L. F., Palomo E., (2014) "Thermal stability test of sugar alcohols as phase change materials for medium temperature energy storage application" *Energy Procedia*, 48, 436–439

Suppes J., Go M. J., Lopes S. (2003) "Latent heat characteristics of fatty acid derivatives pursuant phase change material applications" *Chemical Engineering Science* 58, 1751–1763.

Sandnes B., Rekstad J. (2006) "Supercooling salt hydrates: Stored enthalpy as a function of temperature. *Solar Energy*, 80, 616–625.

Stankovic S.B., Kyriacou P.A. (2012) "Improved measurement technique for the characterization of phase change materials using the T-History method". In: *Proceedings of the 12th international conference on energy storage*, Innostock. Lleida (España), mayo 2012.

Tang M. Q., Zhang S. (2012) "Thermal conductivity enhancement of PEG/SiO₂ composite PCM by in situ Cu doping" *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105, 242–248.

- Teramoto Y. (1990) "Thermal analysis as a method of material characterization. A review". *Analytical sciences*, 6, 635-643.
- Vlasov V.V., Puchkov N.P., Fedorov N.P., Shatalov Y.S. (1980) "Automatic instrument for measuring thermophysical properties during a change of state". *Heat Transfer- Soviet Research*, 14, 48–54.
- Wada T., Yamamoto R., (1982) "Studies on salt hydrate for latent heat storage. I. Crystal nucleation of sodium acetate trihydrate catalysed by tetrasodium pyrophosphate decahydrate", *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 55, 3603–3606.
- Wagner M. (2009) "Thermal Analysis in Practice" Collected Applications Thermal Analysis. Mettler Toledo.
- Wang L., Mei Q. (2006) "Density Measurement of liquid Metals using dilatometer". *Journal of Materials Science & Technology.*, 22, 4, 569-571.
- Wang J, Xie H, Xin Z, Li Y, Chen L. (2010) "Enhancing thermal conductivity of palmitic acid based phase change materials with carbon nanotubes as fillers". *Solar Energy*, 84, 339–344.
- Wang Y, Xia TD, Zheng H, Feng HX. (2011) "Stearic acid/silica fume composite as form-stable phase change material for thermal energy storage". *Energy and Buildings*, 43, 2365–2370.
- Watanabe H. (2002) "Further examination of the transient hot wire method for the simultaneous measurement of thermal conductivity and thermal diffusivity" *Metrologia* , 39, 65-81.
- Webster J.G. (1999) *Measurement, instrumentation and sensors handbook*.
- Wellman R.E., DeWitt R., Ellis R.B. (1966) "Viscosity of Potassium Nitrate" *Journal of Chemical and engineering data*, 11 (2), 156-158.
- Wu S, Fang G. (2011) "Dynamic performances of solar heat storage system with packed bed using myristic acid as phase change material". *Energy and Buildings*, 43, 1091–1096.
- Wulf R., Barth G., Gross U., (2007) "Intercomparison of insulation thermal conductivities measured by various methods", *Int. J. Thermophys.* 28 (5) 1679–1692.
- Yücel H.G. (2005) "Prediction of molecular weight and density of n-alkanes (C6–C44) *Analytica Chimica Acta* 547, 94–97.

Zalba B, Marín J.M., Cabeza L.F., Mehling H. (2003), "Review on thermal energy storage with phase change materials, heat transfer analysis and applications" Applied Thermal Engineering, 23, 251–283

Zeng J., Zhu F., Yu S., Xiao Z., Yan W., Zheng S., Zhang L., Sun L., Cao Z. (2013) "Myristic acid / polyaniline composites as form stable phase change materials for thermal energy storage" Solar Energy Materials & SolarCells 114, 136–140.

Zhang Y., Jiang Y., Jiang Y. (1999) "A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials" Measurement Science & Technology, 10, 201-205

Zuo J., Li W., Weng L. (2011) "Thermal properties of lauric acid/1-tetradecanol binary system for energy storage" Applied Thermal Engineering, 31, 1352-1355.

Páginas web:

<http://www.anton-paar.com>: última consulta julio 2015

<https://aplicaciones.aragon.es/inareia/>: última consulta julio 2015

www.brookfieldengineering.com: última consulta julio 2015

www.camarazaragoza.com/productos/bolsa-de-subproductos: última consulta julio 2015.

www.cedexmateriales.vsf.es/view/catalogo.aspx: última consulta julio 2015

www.goodfellow.com/catalogue: última consulta julio 2015

www.fisherscientific.com : última consulta julio 2015

www.iesmat.com: última consulta julio 2015

www.labnews.co.uk: última consulta julio 2015

www.mt.com: última consulta julio 2015

www.netzsch.com: última consulta julio 2015

www.netzsch-thermal-analysis.com: última consulta julio 2015

www.osti.gov/bridge: última consulta julio 2015

www.pcm-ral.de/en/quality-association/pcm-ral-quality-mark.html: última consulta julio 2015.

www.prtr-es.es: última consulta julio 2015

www.preciocobre.net: última consulta julio 2015

www.rubitherm.de: última consulta julio 2015

www.samssa.eu: última consulta julio 2015

www.sglgroup.com e información comercial suministrada por SGL: última consulta julio 2015

www.tainstruments.com: última consulta julio 2015

<http://task42.iea-shc.org/>: última consulta julio 2015

www.thermoscientific.com: última consulta julio 2015

Normas:

ASTM E1461-07 "Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method"

ASTM E831-12 "Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis"

Otros:

Información técnico comercial: TA Instruments, Anton Paar, Mettler Toledo, Linseis, Anter, Netzsch, Linseis, Setaram, Decagon.

Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación

Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados

Ley 5/2013, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación y la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.

Manual de densímetro DM40

Manual LFA 457 de Netzsch

Nota técnica Nº 3506 de TMA de Mettler Toledo

Operating instructions DE40/45 Mettler Toledo

RD 108/1991 de 1 de febrero, sobre prevención y reducción de la contaminación del medio ambiente producida por el amianto.

"Tutorial kit expansión coefficient of Aluminium" Mettler Toledo

Esta tesis se finalizó el día 7 de septiembre de 2015.

186 años después del nacimiento de August Kekulé.

Gran impulsor de la Química Orgánica por la introducción de la tetravalencia del carbono y quien explicó la estructura del benceno.