

DESARROLLO DE UN COMPOSITE ÁCIDO CÁPRICO/ÁCIDO MIRÍSTICO/SOPORTE POROSO PARA EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA TÉRMICA**Cárdenas-Ramírez C.*,**, Fernández A.G.***, Gómez M.A.*, Jaramillo F.*, Cabeza L.F.*****

* Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales – CIDEMAT, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, 050022, Colombia,

carolina.cardenasr@udea.edu.co

** Grupo de Investigación en Materiales y Sistemas de Construcción Corona, Sumicol S.A.S, Carrera 48 #72 sur-01, Medellín, 050022, Colombia, cacardenas@corona.com.co

*** GREiA Research Group, University of Lleida, Pere de Cabrera s/n, Lleida, 25001, Spain, luisaf.cabeza@udl.cat

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.5088>

RESUMEN

Un composite constituido del eutéctico binario ácido cáprico/ácido mirístico (CA:MA) y un soporte mineral poroso colombiano fue desarrollado para aplicaciones de almacenamiento de energía térmica alrededor de los 26 °C. Diferentes porcentajes de impregnación de CA:MA (25%, 35% y 40%) en el soporte fueron estudiados para determinar los valores óptimos en términos de filtración. El mejor composite obtenido, con el 35% de CA:MA y menos del 1,5% de filtración, fue caracterizado térmicamente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), así mismo, se evaluaron su conductividad térmica, capacidad calorífica y estabilidad térmica a través de las técnicas del hilo caliente, calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) y ciclado térmico, respectivamente.

PALABRAS CLAVE: Almacenamiento de Energía Térmica, Estabilización de Forma de materiales de Cambio de Fase, Ácidos Grasos

ABSTRACT

A composite consisting of the binary eutectic capric acid/myristic acid (CA:MA) and a Colombian porous mineral support was developed for thermal energy storage applications around 26 °C. Different percentages of CA:MA impregnation (25%, 35% and 40%) in the support were studied to determine the optimal values in terms of leakage. The best composite obtained, with 35% CA:MA and less than 1.5% of leakage, was thermally characterized by differential scanning calorimetry (DSC). Besides, its thermal conductivity, heat capacity and thermal stability were evaluated through the techniques of hot wire, modulated differential scanning calorimetry (MDSC) and thermal cycling, respectively.

KEYWORDS: Thermal Energy Storage, Shape-stabilized Phase Change Materials, Fatty Acids

INTRODUCCIÓN

El almacenamiento de energía térmica mediante materiales de cambio de fase ha llamado ampliamente la atención de la comunidad científica desde hace aproximadamente 30 años (Zalba et al. 2003), como una propuesta para hacer un uso razonable y sostenible de los recursos, ahorrar energía y crear sistemas energéticos más eficientes. En particular, entre los materiales de cambio de fase (PCM por sus siglas en inglés) más estudiados, debido a su estabilidad y disponibilidad, se encuentran los PCM orgánicos, como lo son las parafinas y las llamadas no-parafinas como los ácidos grasos, los alcoholes y el polietilenglicol. Sin embargo, aún se requieren estudios más completos de estos materiales que presenten sus propiedades termofísicas, durabilidad en el tiempo y compatibilidad con los materiales que se usan para contenerlos, entre otras.

Ciertas aplicaciones requieren que los PCM estén contenidos en otro material pues al estar en fase líquida pueden presentarse filtraciones en el ambiente y disminuir así la eficiencia total del sistema. En la literatura pueden encontrarse dos formas de contener los PCM, la primera es mediante la encapsulación (Su et al. 2015), ya sea a escala nano, micro o macro; y la segunda es mediante el uso de matrices porosas (Huang et al. 2019) para producir los llamados PCM por estabilización de forma. La encapsulación se logra a través de procesos fisicoquímicos que usualmente son costosos e incluso, en algunos casos, pueden tener como resultado subproductos peligrosos para el medio ambiente. Por lo tanto, el uso de matrices porosas es una alternativa interesante para obtener compuestos más amigables con el medio ambiente, ya que se pueden aprovechar minerales arcillosos que se encuentran en la naturaleza como la vermiculita (Chung et al. 2015), perlita (Li et al. 2016), diatomita (Qian et al. 2015), sepiolita (Konuklu y Ersoy 2016) y caolinita (Song et al. 2014), entre otros. Además, su producción puede llegar a ser más económica que la encapsulación al no hacer uso de reactivos especiales.

Es así como en este trabajo se presenta la fabricación de un PCM por estabilización de forma. El PCM elegido es un eutéctico orgánico-orgánico de ácido cáprico (CA) y ácido mirístico (MA) nombrado como CA:MA, y el soporte poroso empleado es una arcilla colombiana que presenta una mezcla de diatomita, caolinita, illita y cuarzo (Cárdenas-Ramírez et al. 2019). El eutéctico binario de ácidos grasos CA:MA fue elegido ya que su temperatura de cambio de fase, alrededor de los 24 °C, lo hace apropiado para aplicaciones de baja temperatura como confort térmico en edificios (Cabeza et al. 2011), además proviene de fuentes renovables a diferencia de las parafinas. Diferentes porcentajes de impregnación de CA:MA en el soporte fueron estudiados para determinar los valores óptimos en términos de porcentaje de filtración. Así mismo, se realizaron análisis térmicos, medidas de conductividad térmica, capacidad calorífica y estabilidad térmica ya que pocos estudios se encuentran en la literatura sobre materiales de cambio de fase por estabilización de forma que incluyan este tipo de caracterizaciones.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales de cambio de fase usados, ácido cáprico (CA, $C_{10}H_{20}O_2$, grado analítico) y ácido mirístico (MA, $C_{14}H_{28}O_2$, grado analítico), fueron comprados a Merck, Darmstadt, Alemania. Los ácidos grasos fueron mezclados en un beaker y colocados en un baño termostático a 60 °C por 50 min para obtener el eutéctico CA:MA. El soporte usado para realizar la estabilización de forma fue un mineral arcilloso poroso provisto por Sumicol S.A.S, proveniente de fuente locales colombianas. El soporte fue caracterizado en trabajos previos (Cárdenas-Ramírez et al. 2019).

Las temperaturas de cambio de fase y las entalpías fueron medidas usando un DSC 3+ (Mettler Toledo) a una tasa de calentamiento/enfriamiento de 5 °C/min, en atmósfera de nitrógeno, a un flujo de 50 mL/min, después de 2 ciclos de fusión/solidificación. Tasas menores de calentamiento/enfriamiento fueron evaluadas pero los resultados fueron similares.

La preparación del composite de estabilización de forma se realizó a través del método de impregnación asistida por vacío, evaluando diferentes porcentajes de CA:MA (25%, 35% y 40%). Los tres materiales obtenidos fueron nombrados 25-EF-CAMA, 35-EF-CAMA y 40-EF-CAMA, según el porcentaje de impregnación, 25%, 35% y 40%, respectivamente. Las propiedades térmicas, como la entalpía y temperaturas de cambio de fase, fueron medidas de la misma forma que el eutéctico CA:MA.

El porcentaje de filtración del PCM en el soporte fue medido mediante el ensayo basado en el método del papel filtro (Cárdenas-Ramírez, Gómez, and Jaramillo 2019) para los tres niveles de adición de PCM.

El composite con menor porcentaje de filtración fue posteriormente caracterizado a nivel de conductividad térmica, ciclado térmico y capacidad calorífica. La conductividad térmica (método del hilo caliente) se midió con un equipo Decagom KD2 Pro, este ensayo se realizó en un rango de temperatura entre 5 °C y 70 °C usando un baño térmico. El ciclado térmico se realizó poniendo la muestra en un horno Venticell 222 a 40 °C y luego poniéndola a enfriar a 6 °C, hasta alcanzar los 100 ciclos. Las muestras obtenidas luego de 0, 10 y 100 ciclos fueron caracterizadas mediante

DSC, bajo las mismas condiciones de los composites descritos anteriormente. Finalmente, la capacidad calorífica fue medida mediante calorimetría diferencial de barrido modulada, MDSC, usando un TA Instruments Q200, en atmósfera de nitrógeno (50 mL/min), con una tasa de calentamiento de 1°C/min, un periodo de modulación de 100 s, y una amplitud de modulación de ±0.5 °C, en un rango de temperatura entre 5 °C y 70 °C.

RESULTADOS

En la Fig. 1. se presenta el porcentaje de filtración obtenido para los 3 composites, 25-EF-CAMA, 35-EF-CAMA y 40-EF-CAMA. A medida que aumenta el nivel de impregnación en el soporte, aumenta el porcentaje de filtración. Todas las filtraciones estuvieron por debajo del 4%, siendo en particular los composites del 25% y 35% de CA:MA los que mejor comportamiento presentaron pues tuvieron filtraciones menores del 1,5%. De este análisis se eligió el composite 35-EF-CAMA como el mejor debido a su bajo porcentaje de filtración del soporte y el contenido de PCM, ya que a mayor contenido de PCM en el soporte se espera obtener mayores entalpías.

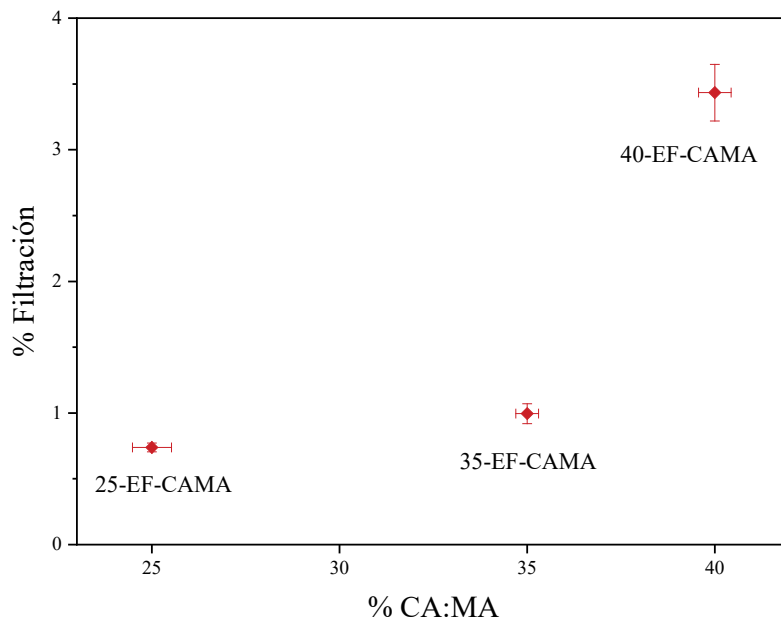


Fig. 1. Porcentaje de filtración del PCM CAMA en el soporte poroso.

La temperatura máxima de cambio de fase, $T_{m,max}$, la temperatura onset, $T_{m,onset}$ y la entalpía de fusión, ΔH_m , obtenidas para el eutéctico puro CA:MA como para el composite 35-EF-CAMA se presentan en la **Error! Reference source not found.** La diferencia de las temperaturas de cambio de fase entre el eutéctico puro (24,43 °C) y el composite (26,03 °C) fue de 1.6 °C. Este valor es pequeño y por lo tanto se considera que el cambio de fase para el composite se dio en el rango esperado, según el cambio de fase del eutéctico. La entalpía de fusión disminuyó notablemente del eutéctico al composite, sin embargo, se debe considerar que el composite solo presenta el 35% de impregnación de CA:MA, y por lo tanto solo ese porcentaje está aportando al calor latente. De esta forma, si se calcula el 35% de la entalpía de CA:MA se obtiene 52 kJ/kg. Al comparar este valor con la entalpía del composite (40,52 kJ/kg) se observa que está ligeramente por encima, esto puede estar atribuido a interacciones físicas entre el soporte y el PCM (Sari 2016). Estos resultados demostraron que el compuesto 35-EF-CAMA puede ser usado para aplicaciones entre los 19 °C y 26 °C, como lo son aplicaciones de confort térmico en edificios y materiales de construcción (Zhou et al. 2012).

Tabla 1. Temperaturas de cambio de fase y entalpías de fusión.

	$T_{m,onset}$ (°C)	$T_{m,max}$ (°C)	ΔH_m (kJ/kg)
CA:MA	18,95	24,43	148,4
35-EF-CAMA	20,36	26,03	40,52

Los resultados de conductividad térmica, λ , en función de la temperatura para el eutéctico CA:MA, el composite 35-EF-CAMA y el soporte de impregnación se presentan en la Fig. 2a. Se observa que la conductividad presenta un pico pronunciado, para CA:MA y 35-EF-CAMA, alrededor de los 18 °C, correspondiente al cambio de fase del material de cambio de fase. Como es de esperarse, el soporte no presentó dicho pico pues en el rango de temperaturas estudiadas no se presentan cambios de fase de este, siendo por lo tanto un material que no aporta al calor latente del sistema. En la región sólida (< 11 °C) el eutéctico CA:MA presentó una conductividad promedio de 0,14 W/m·K, y en la región líquida (> 24 °C) de 0,15 W/m·K. Así mismo, la conductividad térmica promedio del composite 35-EF-CAMA en la región sólida fue de 0,12 W/m·K, y en la región líquida de 0,13 W/m·K. El soporte se mantuvo en 0,04 W/m·K durante todo el rango de temperatura. El soporte, a pesar de presentar una conductividad térmica tan baja, no está disminuyendo significativamente la conductividad térmica del composite y, por lo tanto, el material que rige este fenómeno en el sistema es el eutéctico CA:MA. Las diferencias de conductividad entre el eutéctico puro y el 35-EF-CAMA son despreciables.

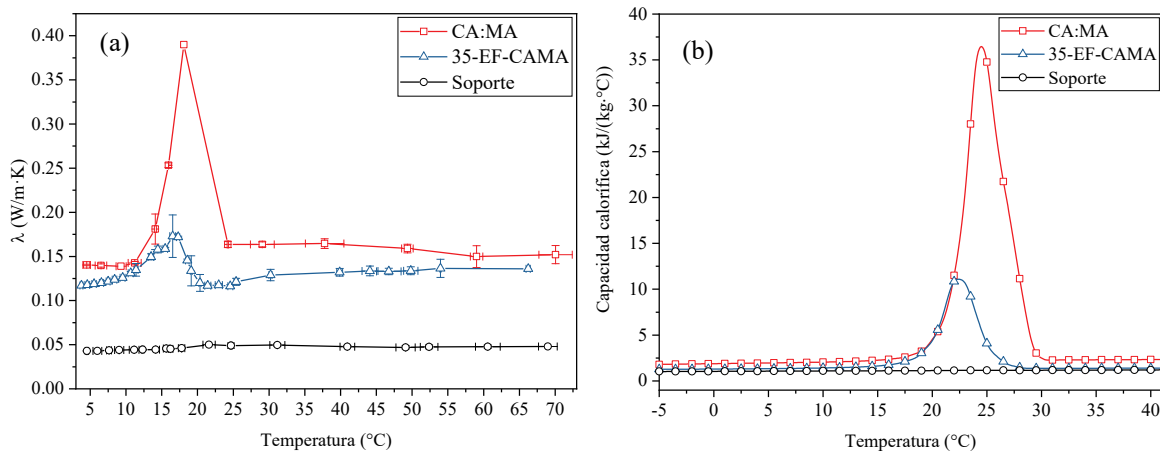


Fig. 2. (a) Conductividad térmica y (b) capacidad calorífica en función de la temperatura.

Así mismo, los resultados de la capacidad calorífica en función de la temperatura (Fig. 2b), mostraron los mismos picos de cambio de fase, para CA:MA y 35-EF-CAMA, si bien la temperatura de dicho cambio está alrededor de los 23 °C, un poco más elevada que lo observado en la curva de conductividad térmica, se debe tener en cuenta la cantidad de muestra que cada ensayo demanda. La conductividad térmica se realizó con aproximadamente 88 g y la capacidad calorífica con 20 mg, lo que explica las diferencias en las temperaturas de cambios de fase. En promedio, tanto para las regiones donde el PCM estaba líquido como sólido, las capacidades caloríficas fueron de 2 kJ/(kg·°C) para CA:MA, 1,4 kJ/(kg·°C) para el composite 35-EF-CAMA y 1,1 kJ/(kg·°C) para el soporte. De este ensayo se demostró que el calor sensible es similar para todas las muestras y que el soporte no disminuyó, ni aumentó, la capacidad calorífica del sistema.

Finalmente, se realizaron análisis de estabilidad térmica para el eutéctico CA:MA y el composite 35-EF-CAMA mediante un ciclado térmico hasta alcanzar los 100 ciclos. En algunos artículos (Navarro et al. 2019) se considera que exponer un material a 10000 ciclos de calentamiento/enfriamiento corresponde a una simulación de 30 años de puesta en servicio de dicho material. A partir de este dato se puede extrapolar entonces que 100 ciclos corresponderían a 3 meses y medio de puesta en servicio de los materiales. En las curvas de calorimetría obtenidas (Fig. 3) se puede observar que no hay cambios significativos en las temperaturas de cambio de fase para CA:MA (Fig. 3a), ni para el sistema 35-EF-CAMA (Fig. 3b), indicando una buena estabilidad térmica en los ciclos evaluados.

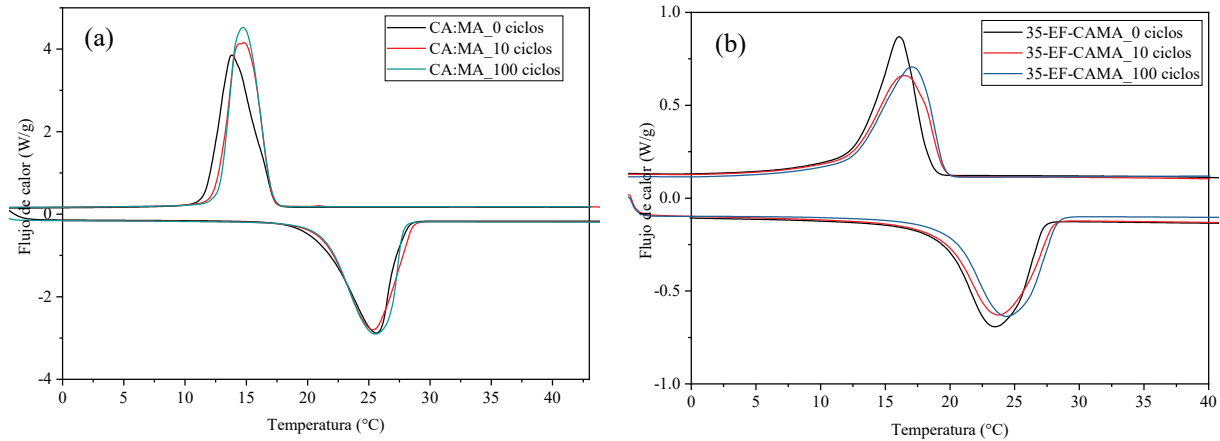


Fig. 3. Curvas de calorimetría para (a) CA:MA, y (b) 35-EF-CAMA, después de 0, 10 y 100 ciclos térmicos.

En particular, al analizar los valores de temperatura de cambio de fase (Fig. 4a) y los valores de entalpía (Fig. 4b) para el composite 35-EF-CAMA se puede comprobar que no hay cambios significativos a medida que aumenta el número de ciclos térmicos, demostrando así que el material 35-EF-CAMA puede presentar una buena estabilidad térmica por al menos 3 meses y medio durante alguna aplicación de almacenamiento térmico.

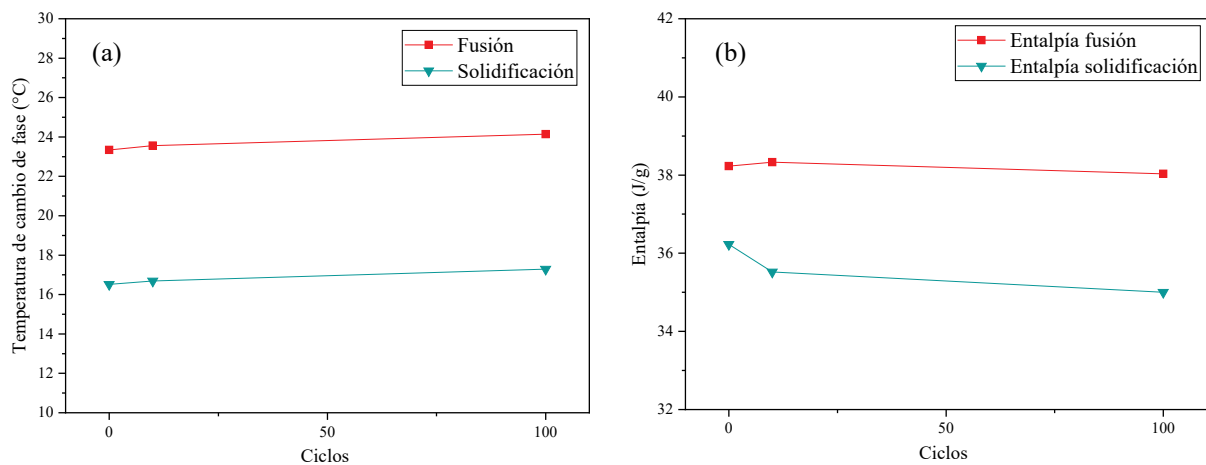


Fig. 4. (a) Temperaturas de cambio de fase, y (b) entalpías, para el composite 35-EF-CAMA después de 0, 10 y 100 ciclos térmicos.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo demostraron que el soporte estudiado funciona como una buena matriz porosa del eutéctico CA:MA ya que presentó filtraciones por debajo del 4%, con porcentajes de impregnación del 25%, 35% y 40%. El mejor composite obtenido fue el 35-EF-CAMA (< 1,5 % filtración) con una entalpía de 40,52 kJ/kg y una temperatura de cambio de fase alrededor de 26 °C. La conductividad térmica obtenida fue de 0,12 W/m·K y una capacidad calorífica de 1,4 kJ/(kg·°C). Este nuevo composite desarrollado podría utilizarse en aplicaciones relacionadas con construcción tales como confort térmico en edificaciones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al “Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación-COLCIENCIAS”, la Universidad de Antioquia y Sumicol S.A.S por el financiamiento de este trabajo a través de la beca de doctorado 758-2016-Contrato 036-2016, Así mismo, este trabajo fue parcialmente financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España (RTI2018-093849-B-C31 - MCIU/AEI/FEDER, UE) y por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades - Agencia Estatal de Investigación (AEI) (RED2018-

102431-T). Los autores de la Universidad de Lleida desean agradecer al Gobierno catalán la acreditación de calidad otorgada a su grupo de investigación (2017 SGR 1537). GREiA es agente certificado TECNIO en la categoría de desarrolladores de tecnología de la Generalitat de Catalunya. Este trabajo es parcialmente financiado por ICREA bajo el programa ICREA Academia.

REFERENCIAS

Cabeza, L. F. et al. 2011. "Materials Used as PCM in Thermal Energy Storage in Buildings: A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(3): 1675–95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.018>.

Cárdenas-Ramírez, Carolina, Maryory Gómez, and Franklin Jaramillo. 2019. "Characterization of a Porous Mineral as a Promising Support for Shape- Stabilized Phase Change Materials." *Journal of Energy Storage* 26: 101041. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101041>.

Chung, Okyoung, Su Gwang Jeong, and Sumin Kim. 2015. "Preparation of Energy Efficient Paraffinic PCMs/Expanded Vermiculite and Perlite Composites for Energy Saving in Buildings." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 137: 107–12.

Huang, Xiubing et al. 2019. "Shape-Stabilized Phase Change Materials Based on Porous Supports for Thermal Energy Storage Applications." *Chemical Engineering Science* 356: 641–61.

Konuklu, Yeliz, and Orkun Ersoy. 2016. "Preparation and Characterization of Sepiolite-Based Phase Change Material Nanocomposites for Thermal Energy Storage." *Applied Thermal Engineering* 107: 575–82. <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.2230039>.

Li, Xiangyu et al. 2016. "Development of Granular Expanded Perlite/Paraffin Phase Change Material Composites and Prevention of Leakage." *Solar Energy* 137: 179–88.

Navarro, Lidia et al. 2019. "Benchmarking of Useful Phase Change Materials for a Building Application." *Energy and Buildings* 182: 45–50.

Qian, Tingting et al. 2015. "Diatomite: A Promising Natural Candidate as Carrier Material for Low, Middle and High Temperature Phase Change Material." *Energy Conversion and Management* 98: 34–45.

Sari, Ahmet. 2016. "Thermal Energy Storage Characteristics of Bentonite-Based Composite PCMs with Enhanced Thermal Conductivity as Novel Thermal Storage Building Materials." *Energy Conversion and Management* 117: 132–41. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890416301169>.

Song, Shaokun et al. 2014. "Lauric Acid/Intercalated Kaolinite as Form-Stable Phase Change Material for Thermal Energy Storage." *Energy* 76: 385–89.

Su, Weiguang, Jo Darkwa, and Georgios Kokogiannakis. 2015. "Review of Solid-Liquid Phase Change Materials and Their Encapsulation Technologies." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 48: 373–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.044>.

Zalba, Belén, José María Marín, Luisa F Cabeza, and Harald Mehling. 2003. "Review on Thermal Energy Storage with Phase Change: Materials, Heat Transfer Analysis and Applications." *Applied Thermal Engineering* 23(23): 251–83.

Zhou, D., C. Y. Zhao, and Y. Tian. 2012. "Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials (PCMs) in Building Applications." *Applied Energy* 92: 593–605. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.025>.