



EVALUACIÓN DE LA VARIABILIDAD EN LA ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES
TÉRMICAS EN MATERIALES DE CAMBIO DE FASE Y SU EFECTO EN LA
MODELACIÓN NUMÉRICA.

TESIS DOCTORAL

Presentada por

Ing. Arnold Rafael Martínez Guarín M.Sc.

Dirigida por

Ing. Mauricio Yilmer Carmona García, Ph.D.

Ing. Cristóbal Cortés Gracia, Ph.D.

UNIVERSIDAD DEL NORTE
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
Barranquilla, 2023

Tesis para optar al título de doctor en ingeniería mecánica

EVALUACIÓN DE LA VARIABILIDAD EN LA ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES
TÉRMICAS EN MATERIALES DE CAMBIO DE FASE Y SU EFECTO EN LA
MODELACIÓN NUMÉRICA.

Presentada por

Ing. Arnold Rafael Martínez Guarín M.Sc.

Dirigida por

Ing. Mauricio Yilmer Carmona García, Ph.D.

Ing. Cristóbal Cortés Gracia, Ph.D.

Tribunal calificador

Presidente: Ing. Virginia Nathaly Paredes Méndez, Ph.D.

Jurado 1: Ing. Antonio José Bula Silvera, Ph.D.

Jurado 2: Ing. Asensio Oliva Llena, Ph.D.

Jurado 3: Ing. José Ignacio Huertas, Ph.D.

Jurado 4: Ing. Omar López Mejía, Ph.D.

Jurado 5: Ing. Ricardo Vásquez Padilla, Ph.D.

Programa de Doctorado en ingeniería mecánica

Programa de Ingeniería mecánica

División de Ingenierías

Universidad del norte

Barranquilla, 2023

Agradecimientos

A Dios, gracias por tu bendición y fortaleza.

A mi hijo Aarón, Gracias por la vida con que me llenan tus sonrisas, este trabajo está dedicado a ti. A mi esposa Sharon Medrano, mis padres José Martínez y Carmen Guarín, mis hermanas, gracias por su amor, paciencia y comprensión.

Agradezco a mis tutores Mauricio Carmona y Cristóbal Cortés, por sus invaluable consejos, asesoría y acompañamiento a lo largo de este proceso. Gracias por su perseverancia en mantenerme enfocado en la meta final del sinfín de caminos por el que muchas veces nos lleva la modelación numérica.

A mis profesores, amigos y compañeros de estudio en la Universidad del Norte gracias por su amistad y apoyo, por hacer de este camino un espacio de crecimiento personal. Al personal del laboratorio de mecánica aplicada de la Universidad de Córdoba sede Berastegui, en especial a la Ing, Ana Hernández por su valiosa e incondicional colaboración en los ensayos en el DSC, y el tiempo invertido en la confiabilidad de las mediciones. A mis estudiantes quienes se formaron en el camino de la experimentación con PCM, en especial a Manuel Osorio, Cristina Cogollo, Dubán Villadiego y Amaury Oquendo, por su esfuerzo y dedicación.

Por último, a la Universidad del Norte por el contrato de beca No UN-OJ-2013-22063 y también al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación COLCIENCIAS por la Convocatoria No 727 de 2015; gracias por el apoyo financiero y académico.

Resumen

Esta tesis se encuentra enmarcada en el área de investigación de almacenamiento térmico de energía, perteneciente al grupo de investigación UREMA (Uso Racional de la Energía y Medio Ambiente) de la Universidad del Norte. La investigación surgió en el marco del proyecto denominado “Evaluación de la tecnología de acumulación de energía solar térmica con material de cambio de fase (PCM) para aplicaciones de calentamiento de agua. Un enfoque térmico, exergético y económico”.

El objetivo principal de esta tesis es determinar el impacto de la variabilidad de los resultados en la estimación de propiedades termofísicas, sobre la modelación numérica de los procesos de fusión y solidificación de un PCM en contenedores cilíndricos. Algunos antecedentes que se presentarán en el cuerpo de este documento dan cuenta de que no existen normas específicas para materiales a utilizar en aplicaciones de almacenamiento térmico de energía. Esto conlleva a que los resultados obtenidos en la caracterización sean diferentes para cada laboratorio o grupo de investigación, de acuerdo con el protocolo de experimentación utilizado. Los materiales de cambio de fase generalmente pueden presentar fenómenos como histéresis, por lo que se requiere investigar tanto los procesos de fusión como solidificación y cómo la variación de ambos procesos puede afectar la determinación experimental de las propiedades termofísicas.

En términos generales, esta investigación busca evaluar la variabilidad en la estimación de propiedades térmicas en PCMs y su efecto en la modelación numérica del proceso de cambio de fase, para ello se realiza una caracterización de las propiedades termofísicas del PCM comercial RT45 como caso de estudio, el cual es un material ampliamente utilizado para el almacenamiento térmico de energía en diferentes aplicaciones. Se determinaron experimentalmente y con diferentes metodologías la conductividad térmica, el calor específico, la viscosidad, las temperaturas de inicio y final del cambio de fase, así como la entalpía de transición de este material. Los valores obtenidos son comparados con los reportados por el fabricante.

Al no existir un estándar exclusivo para los materiales que son utilizados en aplicaciones de almacenamiento de energía térmica, se exploraron diferentes tasas de enfriamiento o calentamiento en los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), técnica de mayor reconocimiento en la obtención de diferentes propiedades térmicas, considerando velocidades de calentamiento y enfriamiento de 1, 5, 10 y 20°C min⁻¹. Una vez se obtuvieron los diversos conjuntos de propiedades termofísicas, se realizaron una serie de ensayos en contenedores cilíndricos, los cuales son sometidos a diferentes condiciones de calentamiento y enfriamiento. Posteriormente, se procedió a modelar numéricamente cada uno de los experimentos físicos con miras a determinar el impacto que tiene la estimación de las propiedades en la modelación computacional de estos fenómenos.

Se compararon las curvas de temperatura al interior del PCM para el caso del enfriamiento, y para el caso de la fusión se compararon con las curvas de fracción líquida del PCM. Los modelos numéricos fueron desarrollados mediante dinámica de fluidos computacional

(CFD), utilizando la formulación entalpía-porosidad y el método del calor específico efectivo, obtenidos en el Software comercial Fluent 2020 R2.

Se consideraron diferentes escenarios para los modelos, en los que se incluyeron comparativamente las diferencias entre usar un modelo VOF (Volume of Fluid) en el que se considera la expansión del PCM respecto a modelos de dominios fijos. De igual manera se explora la aplicabilidad del modelo de Boussinesq para la variación de la densidad. Se exploraron dos modelos numéricos, entre los que se consideran el método de la entalpía, en el cual el cambio de fase es introducido por medio de un término fuente en la ecuación de cantidad de movimiento para representar la transición líquido/sólido o viceversa. De igual manera, se exploró el método del c_p efectivo, en el cual el cambio de fase es introducido por medio de la variación del calor específico con respecto a la temperatura.

Los resultados obtenidos permiten comparar ambos métodos en función de las temperaturas y de los contornos de fusión. En el caso de las pruebas de enfriamiento, el PCM se solidifica desde afuera y no es posible observar el frente de cambio de fase mientras se enfría, por lo que se hace necesario monitorear las temperaturas al interior del contenedor. Para el caso del calentamiento, es posible comparar los contornos de fusión entre los modelos numéricos y el caso experimental.

Aunque para el caso de la fusión el método de la entalpía está ampliamente documentado, se encontró que las condiciones de operación afectan el valor de la constante de la región blanda que se debe utilizar. Esto dificulta la generalización de un único valor de esta constante para la extrapolación de los modelos numéricos al escenario experimental. Por otro lado, el modelo del c_p efectivo parece ajustarse mejor a las condiciones experimentales, sin embargo, el aumento del recurso computacional es grande, debido a que el material es considerado como un líquido y la fase sólida se modela con un valor elevado de la viscosidad, resolviendo en todo el dominio las ecuaciones de cantidad de movimiento.

Tabla de contenido

Agradecimientos	3
Resumen	4
Lista de figuras	9
Lista de tablas	13
Lista de símbolos y abreviaturas	14
1 CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes	2
1.2 Motivación	6
1.3 Planteamiento del problema.....	6
1.4 Objetivos	7
1.4.1 Objetivo General.....	7
1.4.2 Objetivos específicos	7
1.5 Organización de la tesis y metodología	8
2 CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE	10
2.1 Caracterización termofísica de PCMs.....	11
2.1.1 Normativa relacionada con la caracterización termofísica de PCMs.	11
2.1.2 Avances en la estandarización de la caracterización termofísica de PCMs ...	14
2.1.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	16
2.1.4 T-history	20
2.2 Modelación numérica del proceso de cambio de fase	22
2.2.1 Ecuaciones de gobierno	22
2.2.2 Antecedentes de la modelación numérica de PCMs encapsulados	29
3 CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE	35
3.1 PCM de prueba	35
3.2 Determinación de propiedades termofísicas por DSC	36
3.2.1 Calibración del equipo DSC	37
3.2.2 Tasa de enfriamiento/calentamiento del DSC	38
3.2.3 Preparación de las muestras.....	38
3.2.4 Temperaturas iniciales y finales, y entalpía de cambio de fase.....	39

3.2.5	Calor específico.....	45
3.3	Determinación de propiedades por medio del T-History.....	45
3.3.1	Preparación de las muestras.....	46
3.3.2	Curva de calor específico y entalpía – temperatura.....	48
3.4	Determinación de la viscosidad.....	51
3.5	Determinación de conductividad térmica.....	52
4	CAPÍTULO 4: EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL CAMBIO DE FASE ENCAPSULADO.....	54
4.1	Fusión del PCM en contenedores cilíndricos.....	54
4.2	Solidificación del PCM en contenedores cilíndricos.....	58
5	CAPÍTULO 5: MODELADO NUMÉRICO DEL PROCESO DE SOLIDIFICACIÓN DE UN PCM ENCAPSULADO.....	60
5.1	Modelo simplificado.....	60
5.1.1	Condiciones del modelo.....	60
5.1.2	Evaluación del modelo numérico utilizando agua como sustancia de trabajo.....	64
5.1.3	Modelado computacional simplificado del proceso de cambio de fase utilizando el método de la entalpía.....	66
5.1.4	Modelado computacional simplificado del proceso de cambio de fase utilizando el método del Cp efectivo.....	68
5.2	Modelado del proceso de cambio de fase considerando un dominio extendido....	70
5.2.1	Modelo numérico.....	70
5.2.2	Modelo computacional extendido en enfriamiento - Método de la entalpía ..	72
5.2.3	Modelo computacional extendido en enfriamiento - Método de la capacidad calorífica efectiva.....	76
6	CAPÍTULO 6: MODELADO NUMÉRICO DEL PROCESO DE FUSIÓN DE UN PCM ENCAPSULADO.....	78
6.1	Parámetros numéricos contemplados en la fusión para un contenedor cilíndrico.....	78
6.1.1	Modelo físico y solución numérica.....	79
6.2	Resultados numéricos.....	80
6.2.1	Análisis de convergencia de malla.....	80
6.2.2	Incidencia de la constante la región blanda C en la estimación del proceso de fusión	81
6.2.3	Incidencia de la variación volumétrica en la estimación del proceso de fusión.	82

6.2.4	Incidencia de la diferencia de temperatura en la estimación del proceso de fusión.	83
6.2.5	Comparación de perfiles de fusión	84
6.2.6	Análisis de energía almacenada y pérdidas de calor en el PCM	87
7	CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	90
7.1	Conclusiones	90
7.2	Trabajos futuros	93
8	Bibliografía.....	95
	ANEXO 1. Resultados preliminares en el estudio del proceso de cambio de fase en contenedores esféricos	103
A.1.1.	Evaluación experimental de cambio de fase en contenedores esféricos.....	103
A.1.1.1.	Fusión restringida del PCM en un contenedor esférico.....	103
A.1.1.2.	Solidificación restringida del PCM en un contenedor esférico	105
A.1.2.	Evaluación numérica de cambio de fase en contenedores esféricos.....	106
A.1.2.1.	Fusión restringida en un contenedor esférico	106
A.1.2.2.	Solidificación en un contenedor esférico	111
	ANEXO 2. Incertidumbre de los datos experimentales	119
A.2.1.	Reporte de incertidumbres	119
A.2.1.1.	Incertidumbre en las mediciones por DSC	119
A.2.2.	Evaluación experimental por DSC	120
A.2.2.1.	Muestra representativa – elegir un tamaño de muestra adecuado	121
A.2.2.2.	Resultado repetible: obtener el mismo resultado de forma confiable.....	121
A.2.2.3.	Calibración.....	121
A.2.2.4.	Mediciones.....	121
A.2.2.5.	Análisis de los datos	122
A.2.3.	Evaluación experimental por T-history	125
	ANEXO 3. Detalles de la simulación numérica en ANSYS Fluent.....	127
A.3.1.	Condiciones de frontera del modelo simplificado	127
A.3.2.	Configuración del modelo VOF para la fusión.....	130

Lista de figuras

Figura 1.1 Clasificación de las sustancias usadas para almacenamiento térmico. Adaptado de (Abhat, 1983).....	2
Figura 1.2. Resultados de la capacidad calorífica variando la masa y la tasa de calentamiento (Adaptado de Mehling et al. (2006))	3
Figura 1.3. Organización del documento.	9
Figura 2.1. Equilibrio térmico garantizado durante los experimentos (RAL, 2018).....	15
Figura 2.2. Esquema del equipo DSC	16
Figura 2.3. Esquema de la celda del equipo DSC 250 de TA Instruments	17
Figura 2.4. Ejemplo de reacciones endotérmicas y exotérmicas resultantes de un DSC	18
Figura 2.5. Configuración del conjunto de mediciones necesarias para determinar el calor específico de acuerdo con la norma ASTM E1269.	19
Figura 2.6. Esquema original del T-history propuesto por Yinping & Yi (1999).....	21
Figura 2.7. Esquema de la configuración del T-history del instituto ZAE-Bayern (Lázaro et al., 2006).....	21
Figura 2.8. Fusión del PCM al interior de una cavidad esférica (a) No restringida. (b) Restringida (F. Tan, 2008).....	30
Figura 2.9. Estructura de capas térmicamente estables e inestables a lo largo del eje de simetría (Tan et al., 2009).....	31
Figura 3.1. Equipo experimental para las calorimetrías	36
Figura 3.2. Dispositivos utilizados para la preparación de la muestra. (a) Prensa, (b) crisol y tapa (c) balanza analítica.	39
Figura 3.3. Resultados de las calorimetrías durante las pruebas de calentamiento.	39
Figura 3.4. Termograma DSC obtenido a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.....	40
Figura 3.5. Variación de las temperaturas en puntos inicial, final y de cambio de fase en los ensayos experimentales de calentamiento con respecto a la entalpía de transición.	41
Figura 3.6. Variación de las temperaturas en los puntos inicial, final y de cambio de fase de la solidificación experimental con respecto a la entalpía de transición.....	41
Figura 3.7. Diferencias entre los valores de las temperaturas de interés, de acuerdo con la velocidad experimental y tipo de ensayo (fusión/ solidificación)	42
Figura 3.8. Comportamiento del PCM durante las pruebas de enfriamiento y calentamiento	43
Figura 3.9. Resultados de las entalpías de transición para rampas de enfriamiento/calentamiento de 20, 10 y 5 °C/min.....	44
Figura 3.10. Resultados de las entalpías de transición para rampas de enfriamiento/calentamiento de 5, 1, 0.5 y 0.3 °C/min.....	44
Figura 3.11. Resultados del calor específico de acuerdo con el procedimiento ASTM.....	45
Figura 3.12. Llenado y sellado de las muestras de PCM y agua (sustancia de referencia) del T-History.	46
Figura 3.13. Dispositivo para la adquisición de datos de temperatura AT4208.....	47
Figura 3.14. Baño térmico utilizado en la experimentación.....	47
Figura 3.15. Montaje experimental del método T-History	48

Figura 3.16. Resultados de la prueba de enfriamiento para el T-History.....	48
Figura 3.17. Tasa de enfriamiento experimental del T-history.	49
Figura 3.18. Curva comparativa h-T entre resultados del DSC y del T-history.....	49
Figura 3.19. Capacidad térmica efectiva en función de la temperatura para el RT45.....	50
Figura 3.20. a) Montaje experimental para las pruebas de viscosidad. b) vista durante la experimentación.....	51
Figura 3.21. a) Equipo experimental para la determinación de conductividad térmica TK04 b) Medición en PCM con sonda vertical c) Medición en PCM líquido con aislamiento por las paredes.	53
Figura 3.22. Resultados de la determinación experimental de la conductividad térmica	53
Figura 4.1. Configuración experimental para el seguimiento del proceso de fusión del PCM	54
Figura 4.2. Identificación de las áreas líquidas y sólidas en el experimento con $\Delta T = 15^{\circ}\text{C}$ y $\varnothing = 3\text{ cm}$	55
Figura 4.3. Resultados experimentales del proceso de fusión variando el exceso de temperatura en las paredes.....	56
Figura 4.4. Contornos de fusión respecto al tiempo variando el exceso de temperatura en las paredes ($\varnothing = 3\text{ cm}$).	56
Figura 4.5. Contornos de fusión respecto al tiempo variando el exceso de temperatura en las paredes ($\varnothing = 2.2\text{ cm}$).	57
Figura 4.6 Esquema experimental del ensayo	58
Figura 4.7 Resultados experimentales de las curvas de enfriamiento	59
Figura 5.1. Esquema del montaje experimental simplificado.	61
Figura 5.2. Modelo térmico simplificado para la pared	61
Figura 5.3. Esquema térmico del modelo computacional	62
Figura 5.4. (a) Resultados de la validación del modelo simulado utilizando agua (b) Tiempo computacional consumido	66
Figura 5.5. Resultados de la simulación del PCM utilizando el método de la entalpia.	67
Figura 5.6. Tiempo computacional consumido por los modelos con el método de la entalpía	67
Figura 5.7. (a) Resultados de la simulación del PCM utilizando el método del c_p efectivo con propiedades obtenidas a velocidades de enfriamiento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (b) Tiempo computacional consumido por los modelos con el método del c_p efectivo	69
Figura 5.8. Comparación de temperaturas estimadas por modelos en el proceso de cambio de fase en enfriamiento.....	69
Figura 5.9. Temperaturas estimadas en el proceso de enfriamiento computacional para propiedades obtenidas a diferentes velocidades comparada con el resultado experimental	70
Figura 5.10. Condiciones de contorno y mallado del modelo extendido	71
Figura 5.11. Resultados de la verificación del modelo simulado utilizando agua	72
Figura 5.12. Resultados del modelo simulado utilizando RT45.....	73
Figura 5.13. Resultados del modelo variando las propiedades del PCM	75
Figura 5.14. Resultados del modelo variando las propiedades individualmente	75
Figura 5.15. Resultados del modelo utilizando las curvas $c_p - T$	77

Figura 6.1. Modelo numérico en el instante $t = 0$	79
Figura 6.2. Resultados de independencia de malla para el cálculo de la fracción fundida (izq) y temperatura al interior del PCM (der).	81
Figura 6.3. Incidencia del parámetro C en la modelación numérica (probeta corta $\varnothing = 2.2$ cm, $\Delta T = 15^\circ\text{C}$).	82
Figura 6.4. Fracción líquida con $C = 10^6$ para los distintos casos. a) Densidad Variable b) Densidad de Boussinesq.....	83
Figura 6.5. Estimación de fracción líquida numérica respecto al experimental ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$) VD = Densidad Variable y BD = Densidad de Boussinesq.	83
Figura 6.6. Estimación de fracción líquida numérica respecto al experimental ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$)	84
Figura 6.7. Evolución gráfica de los resultados numéricos respecto de los experimentales ($\Delta T = 15^\circ\text{C}$), a) $20^\circ\text{C min}^{-1}$ con densidad variable (VD) b) $20^\circ\text{C min}^{-1}$ con densidad de Boussinesq (BD), c) $10^\circ\text{C min}^{-1}$ con VD, d) T-history con BD, e) Experimental	85
Figura 6.8. Evolución gráfica de los resultados numéricos respecto de los experimentales ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$), a) $10^\circ\text{C min}^{-1}$ con densidad variable (VD) b) 5°C min^{-1} con VD, c) $0.5^\circ\text{C min}^{-1}$ con VD, d) T-history con densidad de Boussinesq, e) Experimental.....	85
Figura 6.9. Evolución gráfica de los resultados numéricos respecto de los experimentales ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$), a) 5°C min^{-1} con densidad variable (VD) b) 5°C min^{-1} con densidad de Boussinesq (BD), c) 1°C min^{-1} con VD, d) 1°C min^{-1} con BD, e) Experimental.....	85
Figura 6.10. Evolución de los contornos de fusión variando la constante de la región blanda.	87
Figura 6.11. a) Evolución de la energía interna en el modelo computacional b) Tasa de calor total transferido por las paredes del dominio numérico.	88
Figura 6.12. a) Evolución de la energía interna en el modelo computacional b) Tasa de calor total transferido por las paredes del dominio numérico	88
Figura A.1. a) Fusión experimental restringida del PCM. b) Ubicación de los termopares durante la experimentación.....	103
Figura A.2. Evolución del contorno de fusión respecto al tiempo del ensayo de fusión restringida.	104
Figura A.3. Contornos del frente de fusión en distintos tiempos del proceso de fusión. ...	105
Figura A.4. Curvas de temperaturas experimentales de la prueba de calentamiento en contenedor esférico de 100 ml.....	105
Figura A.5. Resultados experimentales de la prueba de enfriamiento en contenedor esférico de 100 ml	106
Figura A.6. Modelo utilizado para la fusión del PCM en un contenedor esférico.	107
Figura A.7. Resultados de la fusión en un contenedor esférico. izq) método de la entalpía. der) Experimental.	109
Figura A.8. Resultados de la fusión en un contenedor esférico. izq) método c_p efectivo. der) Experimental.....	110
Figura A.9. Condiciones de contorno y mallado del contenedor esférico en enfriamiento	112

Figura A.10. Comparación entre los resultados de las curvas de enfriamiento T1, T2 y T3.	113
Figura A.11. Comparación entre los resultados de las curvas de enfriamiento T4, T5 y T6	114
Figura A.12. Comparación entre los resultados de las curvas de enfriamiento en los distintos termopares a) T1, b) T2, c) T3, d) T4, e) T5 y f) T6.	116

Lista de tablas

Tabla 3.1. Propiedades térmicas del PCM estudiado.	35
Tabla 3.2. Resultados de la caracterización termofísica.....	51
Tabla 3.3. Mediciones experimentales del ensayo de viscosidad	52
Tabla 3.4. Valores individuales de la viscosidad a las temperaturas de evaluación	52
Tabla 5.1. Propiedades principales del modelo numérico	65
Tabla 5.2. Factores de relajación utilizados en el modelo.....	67
Tabla 5.3. Esquemas de discretización utilizados en el modelo.....	68
Tabla 5.4. Variables del diseño experimental.....	73
Tabla 5.5. Variables manipuladas en el diseño experimental.....	74

Lista de símbolos y abreviaturas

Nomenclatura:

A^*	Función porosidad
C	Constante de la región blanda, kg m^{-3}
c_p	Calor específico, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c_{p,eff}$	Calor específico efectivo, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
D	Diámetro del tubo, cm
g	Gravedad, m s^{-2}
k	Conductividad térmica, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
L	Calor latente de fusión, kJ kg^{-1}
p	Presión, Pa
q	Flujo de calor
R	Resistencia térmica
S	Término fuente en la ecuación de momento
t	Tiempo
T	Temperatura
T_m	Temperatura de cambio de fase

Subíndices:

app	Aparente
eff	Efectiva
l	Líquido
p	PCM
ref	Referencia
s	Sólido
t	Tubo
w	Agua

Símbolos griegos:

α	Difusividad térmica
β	Fracción líquida
ΔT	Diferencia de temperatura, $^{\circ}\text{C}$
ε	Emisividad
ρ	Densidad, kg m^{-3}

Siglas

ASTM	Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry)
FEM	Método de Elementos Finitos (del inglés Finite Element Method)
FDM	Método de Diferencias Finitas (del inglés Finite Difference Method)
FVM	Método de Volúmenes Finitos (del inglés Finite Volume Method)
LHTES	Almacenamiento térmico de energía por calor latente
PCM	Material de Cambio de Fase (del inglés Phase Change Material)
TES	Almacenamiento Térmico de Energía (del inglés Thermal Energy Storage)
VOF	Método del volumen de fluido (del inglés Volume Of Fluid)

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El almacenamiento térmico de energía (TES, del inglés “Thermal Energy Storage”), es una tecnología clave para la conservación de energía y el desarrollo de aplicaciones térmicas de refrigeración y calefacción. En la actualidad son numerosas las aplicaciones desarrolladas, las cuales van desde el almacenamiento en calentamiento de agua por medio solar, acondicionamiento de edificaciones, diseño de sistemas de aire acondicionado, entre otros.

La acumulación de energía térmica por medio de calor latente de fusión se ha convertido en una alternativa interesante en comparación al almacenamiento por energía sensible. Para ello se utilizan materiales de cambio de fase (PCM, del inglés “Phase Change Materials”) para balancear períodos de suministro y demanda térmica, almacenando y cediendo energía a temperatura casi constante mientras cambian de fase. El uso de este tipo de tecnología se ha venido incrementando en diferentes sectores. Una adecuada caracterización de estos materiales será un requisito obligatorio para el diseño de equipos, así como para la modelación numérica de procesos que involucran PCM, y finalmente para promover el desarrollo de esta tecnología y sus aplicaciones, ya que la caracterización térmica de un material da cuenta de la cantidad de energía que se puede almacenar, su capacidad de transmisión, requerimientos de espacio, entre otras.

En la actualidad no se cuenta con un estándar para caracterizar termofísicamente los PCMs utilizados en aplicaciones de almacenamiento térmico de energía, por lo cual es necesario recurrir a las normas técnicas que no fueron diseñadas para este propósito (generalmente para hidrocarburos) con el fin de establecer los valores de las propiedades en este tipo de materiales, por ejemplo, las normas internacionales utilizadas para calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry), requieren normalmente tasas de calentamiento/enfriamiento de 10 a 20 K min⁻¹, las cuales pueden ser muy altas para garantizar el equilibrio térmico requerido para las muestras de PCMs.

La determinación de propiedades termofísicas son un insumo para la elaboración de modelos numéricos confiables. Las herramientas numéricas computacionales se presentan como una alternativa para evaluar el diseño de nuevas tecnologías que permitan el aprovechamiento de la energía térmica. Sin embargo, para modelar el cambio de fase se pueden utilizar diferentes enfoques, en esta investigación se centrará en el método de la entalpía y el de la capacidad calorífica efectiva, ya que son los métodos más utilizados en el análisis de este tipo de problemas, y ambos pueden modelar el proceso de almacenamiento y liberación de calor latente con resultados provenientes de ensayos DSC.

El estudio analítico de los problemas de cambio de fase está basado en un conjunto de ecuaciones no lineales que describen la fenomenología, las cuales no son sencillas de resolver. Debido a esto cada problema en particular requiere de una validación experimental. Sin embargo, la gran mayoría de problemas descritos en la literatura presentan un número considerado de simplificaciones, las cuales aumentan el nivel de incertidumbre y pueden generar diferencias significativas entre el modelo real y el modelo numérico. Entre los

principales aspectos no considerados en la mayoría de los modelos se tienen: 1. La dependencia de las propiedades con la temperatura, incluyendo las variaciones entre las fases líquida y sólida; 2. las condiciones de experimentación, tales como la velocidad de enfriamiento/calentamiento bajo el cual se calcularon las propiedades térmicas; 3. los cambios de volumen generados por la diferencia de densidad entre las fases líquida y sólida; 4. la variación de propiedades en función de la presión, en contenedores sellados, por mencionar algunos. Otro aspecto importante es que muchos modelos recientes son contrastados con resultados gráficos de otros estudios sin validación experimental, descartando generalmente estudios de refinamiento que permitan decidir cuál de los supuestos, simplificaciones o consideraciones representan una eficiencia en los tiempos de cálculo y precisión de los modelos.

1.1 Antecedentes

Los materiales de cambio de fase tienen la capacidad de almacenar o liberar grandes cantidades de energía, gracias a su elevada capacidad térmica por calor latente. La clasificación de las sustancias utilizadas para almacenamiento térmico propuesta por Abhat (1983) es ampliamente aceptada en este campo y se ilustra en la Figura 1.1. Los materiales de cambio de fase líquido-sólido más comunes en el rango de temperaturas 20°C a 100°C son las ceras de parafina, sales hidratadas, mezclas eutécticas y ácidos grasos.

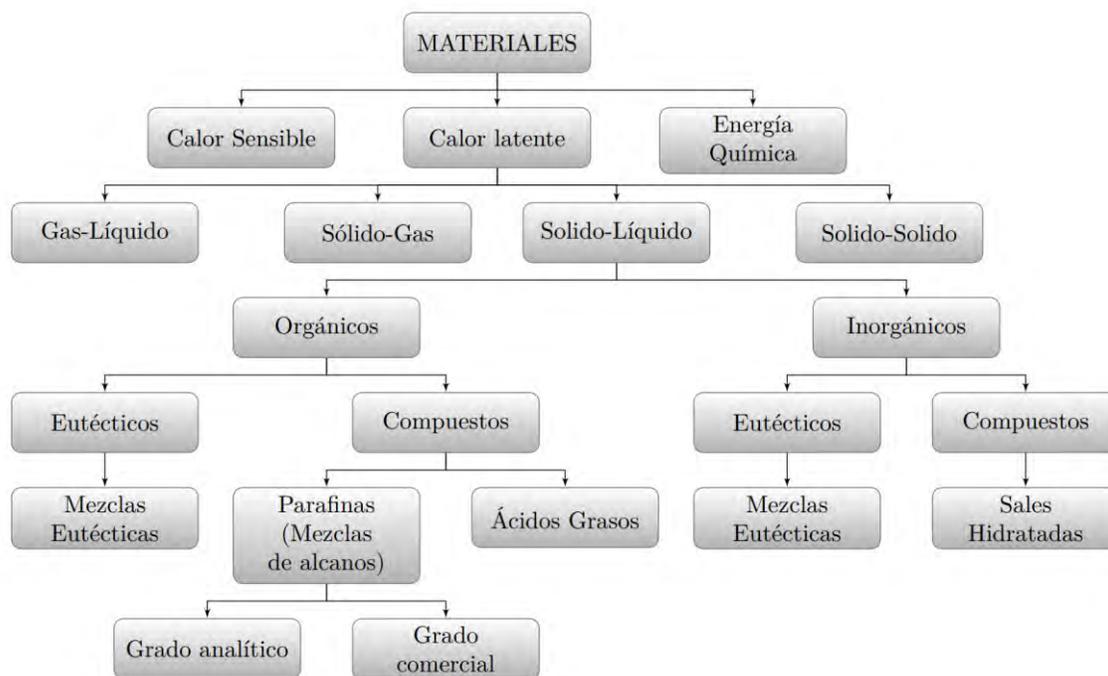


Figura 1.1 Clasificación de las sustancias usadas para almacenamiento térmico. Adaptado de (Abhat, 1983)

Se han desarrollado normas que permiten caracterizar térmicamente materiales derivados del petróleo como las parafinas, sin embargo, la mayoría de ellas no fueron desarrolladas específicamente para aplicaciones de almacenamiento térmico. No obstante, en la actualidad

son empleadas como referentes para la determinación de las propiedades térmicas de PCMs (Gschwander et al., 2011). La calorimetría diferencial de barrido es el método más utilizado para la determinación de propiedades térmicas, ya que permite estimar las temperaturas características (fusión, cristalización, transiciones polimorfas, reacciones, transiciones vítreas), los calores de transformación y reacción (entalpías), así como el calor específico (Parameshwaran et al., 2018). Sin embargo, los fenómenos como subenfriamiento o problemas de cristalización ocasionados por el tamaño pequeño de la muestra pueden dificultar el uso de esta técnica (Lázaro et al., 2013). Estos fenómenos, así como la histéresis, también pueden ser ocasionados debido a que generalmente los materiales utilizados para el almacenamiento térmico de energía no son sustancias puras y abarcan amplios rangos de cambio de fase.

Pudiese parecer que la determinación de las propiedades térmicas es una tarea sencilla, en especial si se utilizan equipos especializados para esta labor. Sin embargo, la forma en la que se realicen las mediciones afectará de manera significativa los resultados obtenidos, por ejemplo, Mehling et al. (2006) obtuvieron curvas de capacidad calorífica extraídas a partir de un ensayo DSC en modo dinámico, variando la masa de las muestras y la tasa de calentamiento, en ellas fue posible verificar que los resultados son afectados sensiblemente por estos parámetros. De acuerdo con lo ilustrado en la Figura 1.2. se observa que, al disminuir la rampa de calentamiento las curvas se desplazan hacia la izquierda, obteniendo picos más altos para el valor de c_p , indicando falta de equilibrio termodinámico. Mientras que, al aumentar la masa de la muestra ensayada se disminuye el valor del pico de c_p para la misma tasa de calentamiento y se evidencia un desplazamiento en las temperaturas de transición.

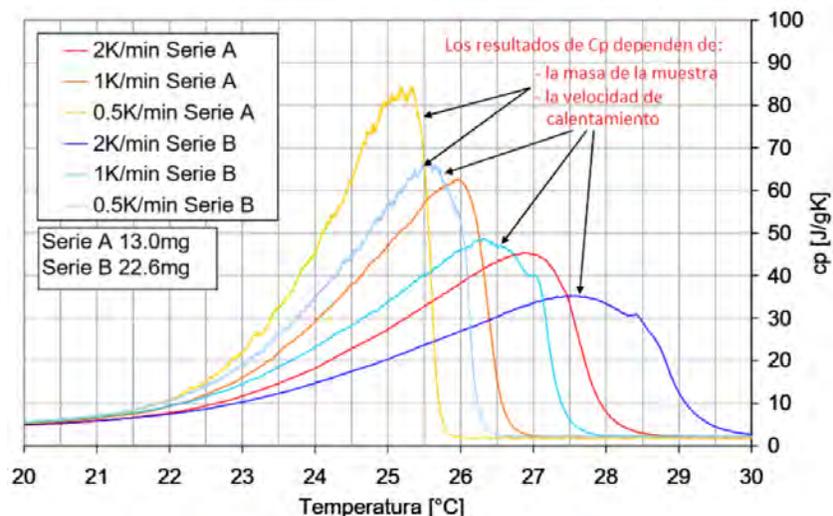


Figura 1.2. Resultados de la capacidad calorífica variando la masa y la tasa de calentamiento (Adaptado de Mehling et al. (2006))

En el año 2004 se creó el instituto alemán de calidad y certificación para materiales de cambio de fase, y está compuesto por miembros tales como: Axiotherm, Microtek Laboratories, Rubitherm, Croda Europe, Va-Q-tec, PCM Technology, Global Systems Europe, Sasol,

Sunamp, Pluss Advanced Technologies y Pure Temp LLC. Desde entonces, este instituto ha creado un procedimiento estandarizado para el control de la calidad de los PCMs, el cual fue desarrollado por el laboratorio ZAE Bayern y el Instituto Fraunhofer para Sistemas de Energía Solar, este procedimiento se conoce como RAL, por sus siglas en alemán (Reichs-Ausschuß für Lieferbedingungen).

Una serie de ensayos inter-laboratorios realizado por Gschwander et al. (2011) mostró que incluso los resultados obtenidos con equipos de medición de distintos fabricantes o pruebas realizadas por diferentes laboratorios mostraban diferencias significativas en los resultados, al no contar con un estándar para caracterización de PCMs. De este trabajo se evidenció que, aunque la medición se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito por la asociación alemana de calidad (RAL), el cual exige velocidades de enfriamiento/calentamiento bajas para la medición de los PCMs en el DSC, la variación de las temperaturas de fusión y solidificación seguía siendo muy amplia. Los autores, sugieren que estas desviaciones pueden estar relacionadas con tres aspectos: el equipo DSC, la preparación de las muestras, la calibración del DSC.

Posteriormente, Lázaro et al. (2013) estudiaron la influencia del DSC, la preparación de la muestra, los crisoles de muestra y la evaluación de datos. Encontrando buena correspondencia entre las entalpías y las temperaturas en el calentamiento, pero una gran desviación para las mediciones de enfriamiento. Rathgeber et al., (2014) compararon los resultados obtenidos por DSC y T-history encontrado concordancia entre un 5% entre las pruebas.

Gschwander et al. (2015a) definieron un protocolo de experimentación para determinar la capacidad de almacenamiento de PCMs como resultado de las pruebas inter-laboratorios realizadas, el objetivo fue obtener trazabilidad entre los resultados de caracterización tanto en enfriamiento como en calentamiento, para ello definieron recomendaciones para la calibración del equipo DSC, orientaciones relacionadas con la preparación de la muestra, la cantidad de muestras, la adecuada selección de la tasa de enfriamiento/calentamiento y la forma de analizar y presentar los datos. Los resultados de entalpía – temperatura generalmente se ajustan a bajas velocidades de operación (1, 0.5 a 0.25 K min⁻¹), sin embargo, para aplicaciones particulares de almacenamiento térmico de energía, las tasas de enfriamiento / calentamiento son distintas. Esto afecta también los valores experimentales de propiedades como el calor específico, así como los valores de inicio y final del cambio de fase, los cuales se tienen en cuenta en la modelación numérica del proceso de cambio de fase.

Algunos criterios que se deben considerar con el DSC son descritos por Mehling et al. (2017) y Barreneche et al. (2018), quienes recomiendan ensayar muestras con una masa constante, de igual modo se aconseja una velocidad baja de calentamiento para aproximar el equilibrio térmico, de acuerdo con las recomendaciones de la asociación alemana de calidad RAL, quienes habían recomendado variar la velocidad de calentamiento y enfriamiento hasta que se encontraran las velocidades que minimizaran las diferencias entre las curvas de calentamiento/ enfriamiento (RAL, 2018).

Para lograr una temperatura de fusión en un rango específico operación, se suelen mezclar distintos componentes puros, para así dar origen a un compuesto que pueda ser aprovechado en aplicaciones específicas. Por lo que la transición de la mayoría de los materiales que se utilizan en aplicaciones de almacenamiento de energía se realiza en un rango de temperaturas y no en un valor fijo.

En cuanto a la modelación numérica de PCMs para aplicaciones TES, se debe considerar que durante el proceso de cambio de fase se origina un límite entre las fases en movimiento dentro del medio. Las propiedades de transporte varían en gran medida entre las fases, lo que tiene como resultado tasas de transferencia de energía, masa y momento totalmente diferente entre una fase a otra. La posición de esta frontera no puede ser identificada de antemano, por lo que debe ser determinada como un componente esencial de la solución. Los "problemas de fronteras móviles" son conocidos como problemas de Stefan (Hu & Argyropoulos, 1996). Sharma et al. (2009) realizaron una recopilación donde presentan los distintos métodos utilizados para resolver el Problema de Stefan, los cuales son clasificados en analíticos y numéricos. Los métodos analíticos simplificados ofrecen una solución exacta, sin embargo, esta técnica presenta el inconveniente de estar limitadas a un análisis unidimensional y llegan a ser muy complicadas si se quieren aplicar a problemas multidimensionales. Por lo que para resolver el problema de Stefan parecen ser más adecuados los métodos numéricos, tanto el de diferencias finitas como el de elementos finitos.

Los problemas numéricos, pueden ser solucionados a partir de dos métodos: los de malla fija o los de malla móvil. En el primero, se resuelve una única ecuación para todo el dominio (regiones sólidas, en cambio de fase y líquidas) en lugar de ecuaciones separadas para cada fase. Mientras que en el método de malla móvil se parte inicialmente de una malla uniforme y se va reconstruyendo dinámicamente en cada paso temporal, las ecuaciones de transporte para cada fase se resuelven por separado y consumen grandes recursos computacionales relacionados con la reconstrucción de la malla, lo que adiciona una complicación por lo general mayor a la propia resolución de las ecuaciones de transporte (Biosca, 2016).

En los métodos de malla fija, El seguimiento de la frontera se realiza de forma implícita en todo un dominio fijo. Los métodos de la malla fija más utilizados son el método de la capacidad aparente, el método de término fuente y el método de la entalpía.

De acuerdo con Soares et al. (2018) la caracterización termofísica confiable de PCM es fundamental para el modelado numérico, debido a que a menudo los datos proporcionados por el fabricante son inexistentes o inciertos. Dutil et al. (2014) mencionan que las incertidumbres en la caracterización pueden inducir errores intrínsecos en el modelo numérico, además de las ya comunes simplificaciones que se realizan, lo que evita describir de manera realista la física de los problemas.

El fenómeno de cambio de fase ha sido estudiado desde diferentes áreas de interés ingenieriles y científicas. Recientemente Buonomano y Guarino (2020) desarrollaron un análisis numérico comparativo con el fin de verificar la confiabilidad de distintos enfoques de modelado y simulación disponibles en la literatura. Para ello utilizaron tres curvas de c_p – temperatura, caracterizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) bajo diferentes

condiciones de operación. Los resultados conducen a discrepancias significativas en el desempeño del modelo respecto de los datos experimentales. Por ejemplo, se encontró que para el modelado de la histéresis, hay mejor concordancia entre los datos monitoreados y los del modelo si se utilizan ambas curvas de caracterización en calentamiento y enfriamiento (o viceversa). Observando que la confiabilidad y la consistencia entre los modelos numéricos y experimentales se ve afectada por las condiciones de experimentación a la que se determinan las propiedades, tanto como de las de operación de la aplicación TES.

Lo descrito anteriormente, abre la oportunidad de explorar modelos numéricos confiables a partir de una adecuada caracterización termofísica y su validación bajo diferentes condiciones experimentales y simplificaciones. Esto también hace necesario determinar la fuente de las posibles discrepancias entre modelos numéricos y experimentales.

1.2 Motivación

El interés de la comunidad científica en temáticas relacionadas con el almacenamiento de energía térmica con PCM continúa en aumento, especialmente en temas relacionados con la modelación numérica de aplicaciones TES. En los últimos años se han realizado múltiples esfuerzos por establecer criterios para una adecuada caracterización de estos materiales. Sin embargo, es difícil encontrar un consenso sobre cómo impacta los valores de las propiedades termofísicas de los PCM en la modelación de aplicaciones de almacenamiento térmico de energía por calor latente de fusión. Principalmente por no existir una norma específica para la medición de propiedades termofísicas de este tipo de materiales.

Durante la revisión de la literatura, se encontró que las investigaciones relacionadas con la fusión de PCM son abordadas considerando que las propiedades pueden ser constantes o que estas varían con la temperatura, sin embargo, los modelos numéricos consultados no dan cuenta de cómo la velocidad a la que se realizan las calorimetrías afecta los valores de las propiedades, las cuales a su vez afectan directamente los resultados de los modelos numéricos respecto de los experimentales. Lo mencionado anteriormente sirve como motivación de este trabajo, la cual busca investigar cuál es el impacto que tiene la determinación de las propiedades termofísicas sobre los modelos numéricos y si se justifican algunas simplificaciones desde el punto de vista del ahorro computacional.

1.3 Planteamiento del problema

La determinación de propiedades termofísicas de PCMs se encuentra ampliamente documentado en la literatura especializada, sin embargo, para aplicaciones de almacenamiento térmico de energía aún no se cuenta con un consenso en cuanto a los métodos experimentales a utilizar, tampoco se cuenta con un valor de incertidumbre máxima permisible de una propiedad de acuerdo con la aplicación que se esté estudiando, a pesar de esto, cada año el número de publicaciones de modelos numéricos de materiales de cambio de

fase y aplicaciones sigue en aumento, la mayoría sin considerar la incertidumbre de la variabilidad de los resultados entre los ensayos de caracterización, sin considerar las condiciones reales de operación y en especial la dependencia de las propiedades con la temperatura.

La relevancia de esta investigación radica en que la comparación entre el análisis numérico por CFD y el experimental, permitirá extraer contribuciones novedosas en cuanto a la influencia de la caracterización termofísica de los PCMs en la confiabilidad de los resultados numéricos, de igual modo permitirá revelar las condiciones y simplificaciones pertinentes para la modelación del fenómeno de cambio de fase, que contribuyan a disminuir los tiempos de procesamiento sin sacrificar en gran medida la precisión de este. De igual modo, se espera que los resultados numéricos obtenidos den cuenta de la importancia de contar con un estándar para la determinación de propiedades termofísicas en PCMs que serán utilizados para el almacenamiento térmico de energía. De igual modo al tener modelos más precisos mediante CFD se pueden extraer detalles espaciales del coeficiente de transferencia de calor, la temperatura, la velocidad y la fracción de fase, entre otras, las cuales pueden ser difíciles de obtener experimentalmente.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Evaluar la variabilidad en la estimación de propiedades térmicas en PCMs y su efecto en la modelación numérica del proceso de cambio de fase.

1.4.2 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar las propiedades termofísicas de una parafina comercial utilizada como material de cambio de fase para almacenamiento térmico de energía, empleando métodos especializados y simplificados disponibles en la literatura.
- ✓ Evaluar experimentalmente el proceso de fusión y solidificación de un PCM en contenedores cilíndricos bajo diferentes condiciones de operación.
- ✓ Elaborar modelos numéricos computacionales mediante CFD del proceso de cambio de fase de un PCM encapsulado, considerando la variabilidad de las propiedades termofísicas.
- ✓ Comparar el desempeño de los métodos de entalpía y de la capacidad calorífica efectiva, en la estimación del proceso de cambio de fase.

1.5 Organización de la tesis y metodología

En esta sección se realiza una descripción de la organización del documento de tesis y de la metodología utilizada para el cumplimiento de los objetivos, de acuerdo con lo ilustrado en la Figura 1.3.

Los antecedentes, la motivación, el planteamiento del problema y los objetivos de esta investigación fueron descritos en el capítulo 1. Asimismo, en esta sección se describen los alcances de la investigación y la organización de la tesis para una mejor comprensión del documento. En el capítulo 2 se presenta los antecedentes de trabajos relacionados con la caracterización de las propiedades termofísicas que deben ser estimadas para el diseño y modelación de sistemas térmicos, se presentan las normas comúnmente utilizadas en la determinación experimental de las propiedades térmicas. De igual manera se presentan antecedentes relacionados con la modelación numérica del proceso de cambio de fase, se presentan las ecuaciones de gobierno de estos modelos, y se revisan los experimentos desarrollados para su validación. En este capítulo se revisan los aspectos claves recopilados de la literatura, considerando las ventajas, desventajas y limitantes de las técnicas numéricas y experimentales.

El capítulo 3 se realiza la caracterización termofísica del PCM utilizado, en la cual se determinan las temperaturas de inicio y fin del cambio de fase, así como la entalpía de cambio de fase, el calor específico, conductividad térmica, entre otras.

En el capítulo 4, se presenta la evaluación experimental del proceso de fusión y solidificación en distintos tamaños de contenedores y bajo diferentes configuraciones, con el fin de obtener una base comparativa para los resultados numéricos. En el capítulo 5 se realiza la modelación numérica del proceso de cambio de fase empleando los métodos de entalpía-porosidad y del calor específico efectivo para el proceso de solidificación, mientras el capítulo 6 se realiza la modelación con ambos métodos para el proceso de fusión. Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las principales conclusiones y las perspectivas de trabajos futuros resultantes de esta investigación.

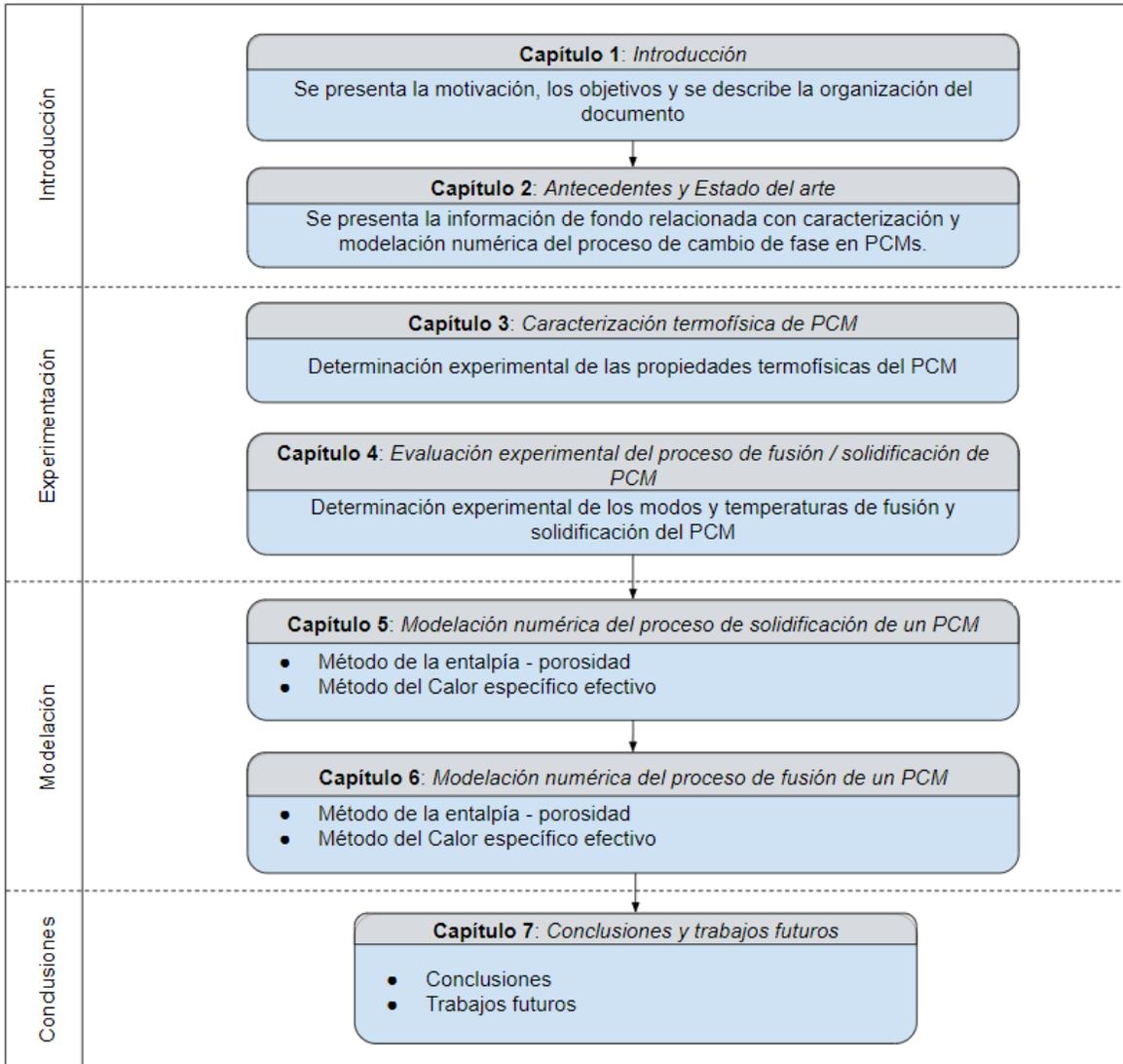


Figura 1.3. Organización del documento.

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

Para modelar y diseñar sistemas de almacenamiento térmico se requiere imperativamente el conocimiento de propiedades como la densidad, el calor específico, la conductividad térmica, la viscosidad y la energía almacenada. Adicionalmente se requiere conocer la dependencia de estas propiedades respecto a la temperatura, ya que varían a lo largo del proceso en la aplicación.

Esta sección está dividida en dos partes, la primera relacionada con la caracterización termofísica de PCMs y la segunda con la modelación numérica del proceso de cambio de fase. Sin embargo, ambas son necesarias comprenderlas en conjunto. Por ejemplo, la densidad varía con respecto a la temperatura, esto se puede evidenciar durante el cambio de fase con una variación en el volumen del PCM (se puede expandir o contraer dependiendo de la sustancia). Este fenómeno es interesante, especialmente en aplicaciones donde el material interactúa con las fronteras físicas del modelo (acoplamiento termomecánico). Sin embargo, las variaciones de esta propiedad no son consideradas significativas en la mayoría de los estudios (Dallaire & Gosselin, 2016).

Para el caso de la viscosidad, se ha encontrado que en aplicaciones de cambio de fase debe ser medida cuidadosamente, ya que estudios han revelado que un valor incorrecto de viscosidad conduce a errores de salida significativos, al contrastar los resultados de la simulación numérica respecto a los datos experimentales (Rostami et al., 2020).

El calor específico aparente se considera una de las propiedades más importantes en análisis de sistemas térmicos, ya que representa la capacidad de almacenar energía en el material y presenta una fuerte variación con la temperatura, en especial durante el cambio de fase. Esta propiedad, así como los termogramas DSC resultantes se ven afectados tanto por la tasa de calentamiento/enfriamiento como por la cantidad de material utilizada en los ensayos (Kousksou et al., 2011). Las variaciones en los resultados experimentales afectarán los valores iniciales de los modelos numéricos.

Una de las desventajas de materiales como las parafinas en aplicaciones de almacenamiento térmico de energía por calor latente (LHTES) es su baja conductividad térmica, debido a que disminuye las tasas de calor almacenado y liberado durante los procesos de fusión y solidificación, limitando de esta manera sus áreas de utilidad. Adicionalmente, el conocimiento de esta propiedad es necesario para el análisis de cualquier sistema que incluya PCM. Debido a lo anterior se requiere establecer los valores de la conductividad térmica, tanto en la fase líquida como sólida. Es normal que los modelos numéricos no incluyan la variación de esta propiedad con la temperatura, lo cual afecta los resultados numéricos.

En el caso de la energía almacenada en aplicaciones térmicas es más útil contar con la curva de entalpía vs temperatura, en vez de sólo contar con el valor de la entalpía de cambio de fase o de la energía almacenada en un rango, ya que al conocer la curva $h-T$ es posible diseñar la aplicación con el fin de aprovechar todo el calor latente. Los modelos numéricos más utilizados, suelen requerir el salto de entalpía durante el cambio de fase, o en su defecto la variación de calor específico con la temperatura.

2.1 Caracterización termofísica de PCMs.

Los materiales de cambio de fase son aquellos que utilizan una transición de fase para almacenar energía por medio del calor latente. Estas transiciones de fase se dan cuando un material cambia de un estado de materia a otro sin cambiar su composición química, por ejemplo, de sólido a líquido o de líquido a vapor. Aunque los cambios de fase que involucran gas tienen entalpías de transición muy grandes, contener elevadas cantidades de masa de gas es muy difícil, ya que requiere contenedores a presión altamente costosos y potencialmente peligrosos. Por lo tanto, casi todos los sistemas TES de PCM se basan en cambios de fase sólido-líquido.

El almacenamiento térmico de energía es requerido en aplicaciones donde el suministro instantáneo de energía sea intermitente. Por ejemplo, aplicaciones de aprovechamiento solar como colectores para el calentamiento de agua sanitaria, sistemas de secado y deshidratación solar, en estas aplicaciones, el uso de PCM puede ayudar a mantener constante el suministro de energía, aún en momentos donde la nubosidad esté perturbando los sistemas o en ausencia de radiación en períodos nocturnos.

Algunas de las normas disponibles actualmente y que son utilizadas en la caracterización de materiales para el almacenamiento térmico de energía se describen a continuación.

2.1.1 Normativa relacionada con la caracterización termofísica de PCMs.

Anteriormente se mencionó que la mayoría de las normas para obtención de propiedades existentes no fueron desarrolladas específicamente para aplicaciones de almacenamiento térmico, sin embargo, en la actualidad son empleadas como referentes para la determinación de las propiedades térmicas de los mismos. Se presentan a continuación las principales propiedades termofísicas a determinar en un PCM, acompañado con el estándar usualmente utilizado.

2.1.1.1 Determinación del punto de fusión

ASTM D87-09 El método descrito en esta norma cubre la determinación del punto de fusión (curva de enfriamiento) de ceras de petróleo. No es adecuado para ceras del grupo vaselina, ceras microcristalinas o mezclas de ceras de parafina o de incrustación. El procedimiento consiste en someter una muestra fundida de cera parafínica a un enfriamiento controlado dentro de un tubo de ensayo, provisto de un dispositivo de medición de temperatura, en el que se monitorea periódicamente la temperatura de la muestra mientras se enfría bajo condiciones específicas.

ASTM D4419-90 (ASTM D4419-90, 2015) Es una norma para medir la temperatura de transición vítrea en ceras de petróleo por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido. En esta norma se consigna el procedimiento de calibración del equipo, preparación de muestras, definición del programa de temperaturas para los ensayos y el registro de los termogramas y cómo interpretarlos.

2.1.1.2 Entalpía de cambio de fase

Uno de los inconvenientes para conocer la energía almacenada en un PCM, es que las normas disponibles fueron desarrolladas para determinar la entalpía para el cambio de fase y no para la determinación de la entalpía total, i.e. la suma del calor sensible y calor latente. En los siguientes estándares pueden encontrarse algunas de las normas existentes para su determinación:

ASTM E793 - 06 En la que se describe el método de prueba estándar para entalpías de fusión y cristalización por calorimetría diferencial de barrido. Este método de prueba es aplicable a muestras sólidas en forma granular o en cualquier forma fabricada que pueda ser cortada en una muestra de tamaño adecuado, o a muestras líquidas que cristalizan dentro del rango del instrumento. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los resultados pueden verse afectados por la forma y la masa de la muestra, así como por otras condiciones experimentales (Günther et al., 2009a).

ASTM E794 - 06 Este método de prueba describe la determinación de las temperaturas de fusión (y cristalización) de materiales puros mediante DSC y análisis térmico diferencial (DTA). Este método de prueba es generalmente aplicable a materiales térmicamente estables con temperaturas de fusión bien definidas. El método de prueba implica calentar (o enfriar) una muestra, a una velocidad y ambiente controlados a través de la región de fusión (o cristalización). La diferencia en el flujo de calor (para el DSC) o en la temperatura (para el DTA) entre el material de prueba y un material de referencia debido a cambios de energía, se monitorea y se registra continuamente. Una transición está marcada por la absorción (o liberación) de energía de la muestra, que resulta en un pico endotérmico (o exotérmico) correspondiente en la curva de calentamiento (o enfriamiento).

2.1.1.3 Conductividad térmica

ASTM D5334 – 08 Esta norma presenta un procedimiento para determinar la conductividad térmica del suelo y en rocas blandas empleando un método de sonda de aguja. Este método de prueba es adecuado para materiales isotrópicos y es aplicable a materiales secos en un rango amplio de temperatura de 0 a 100°C, de acuerdo con la idoneidad de construcción de la sonda térmica de aguja para temperaturas extremas. El método también se puede aplicar en muestras líquidas, sin embargo, se debe tener cuidado para evitar errores ocasionados por los gradientes térmicos resultantes en el calentamiento de la sonda de aguja en, este tipo de muestras (TeKa, 2022).

ASTM C177 – 19 En esta norma se define el método de prueba estándar para mediciones de flujo de calor en estado estacionario y propiedades de transmisión térmica mediante un dispositivo de placa caliente protegida. La mayor parte de la prueba se basa en limitar la transferencia de calor al flujo unidimensional. El propósito de la caja caliente protegida es crear límites adiabáticos alrededor del calentador primario y poder aplicar la ley de la conducción de Fourier para una dimensión.

ASTM E1530 – 19 Esta norma describe el método estandarizado para evaluar la conductividad térmica mediante un transductor de flujo de calor (HFT) protegido. Este

método de prueba es particularmente útil para muestras homogéneas, multicapa y compuestas, que pueden obtenerse desde materiales con un rango de conductividad térmica aproximado $0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en el rango de temperatura entre 150 K a 600 K. El montaje experimental consiste en ubicar la muestra y el HTF entre dos placas planas controladas a diferentes temperaturas dentro de un tubo protector aislado, para producir un flujo de calor uniforme. Al alcanzar condiciones de estado estable se mide la diferencia de temperatura entre las superficies en contacto con la muestra, por medio de sensores de temperatura incrustados en las superficies de la placa, junto con la salida eléctrica del HFT. El voltaje es proporcional al flujo de calor a través de la muestra, el HFT y las interfaces entre el espécimen de prueba y el dispositivo.

2.1.1.4 Densidad

ASTM D1481 – 17 Esta norma describe el método de prueba estándar para densidad y densidad relativa (gravedad específica) de materiales viscosos por picnómetro bicapilar Lipkin. Este método de prueba cubre la determinación de la densidad de aceites más viscosos que $15 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ (cSt) a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, y de aceites viscosos y ceras fundidas a temperaturas elevadas, pero no a temperaturas a las que la muestra tendría una presión de vapor de 13.3 kPa (100 mmHg) o superior. Este método de prueba proporciona un procedimiento de cálculo para convertir la densidad en densidad relativa (gravedad específica).

ASTM D1298 – 12b Describe el método de prueba estándar para densidad, densidad relativa o gravedad API de petróleo crudo y productos de petróleo líquido por método de hidrómetro. Este método de prueba cubre la determinación de laboratorio utilizando un hidrómetro de vidrio junto con una serie de cálculos, de la densidad, densidad relativa o gravedad API de petróleo crudo, productos derivados del petróleo o mezclas de productos derivados del petróleo y no derivados del petróleo que normalmente se manejan como líquidos, y que tienen una presión de vapor Reid de 101.325 kPa o menos.

2.1.1.5 Viscosidad

ISO 12058 – 1 Este procedimiento especifica los principios generales de la determinación de la viscosidad de polímeros y resinas en estado líquido emulsionado o disperso, utilizando un viscosímetro de caída de bola en un tubo inclinado. Está diseñado para su aplicación en líquidos en un rango de medición de viscosidad de $0.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a $250\,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (rango de temperatura $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $+120 \text{ }^\circ\text{C}$) para los cuales el esfuerzo cortante y la velocidad de corte son proporcionales, es decir la viscosidad es independiente de la velocidad de corte.

ASTM D445 Esta norma describe el procedimiento para determinar la viscosidad cinemática de productos líquidos derivados del petróleo tanto opacos como transparentes. El ensayo consiste en medir el tiempo que tarda un volumen de líquido en fluir por gravedad a través de un viscosímetro capilar de vidrio calibrado. El valor de la viscosidad dinámica puede obtenerse al multiplicar la viscosidad cinemática por la densidad del líquido.

2.1.1.6 Calor específico

ASTM D4611 presenta el procedimiento para determinar los valores medios e instantáneos del calor específico en muestras sólidas. El ensayo emplea el método clásico de mezclas y aunque fue desarrollado para rocas y suelos es posible adaptarlo para medir el calor específico de otros materiales. Básicamente, el procedimiento consiste en calentar una muestra al interior de un horno y posteriormente dejarla caer de manera súbita en un recipiente aislado lleno de líquido calorimétrico. La temperatura al interior del fluido es monitoreada y se determina la temperatura de equilibrio. El calor específico es obtenido mediante un modelo matemático descrito en la norma.

ASTM E1269 Describe el procedimiento para la determinación de la capacidad calorífica específica mediante DSC. Este método de prueba es aplicable generalmente a sólidos y líquidos térmicamente estables por medio de DSC y también por DSC por temperatura modulada (MT-DSC). El ensayo requiere la realización de tres mediciones: medición de referencia (crisol vacío), estándar (generalmente zafiro) y la de la muestra del material a ensayar. Las tres mediciones deben ser llevadas a cabo bajo idénticas condiciones.

2.1.2 Avances en la estandarización de la caracterización termofísica de PCMs

Recientemente se ha avanzado en la obtención de procedimientos estandarizados los cuales se presentan a continuación.

2.1.2.1 Norma establecida por la RAL

El acrónimo RAL proviene de Reichs-Ausschuß für Lieferbedingungen, lo cual se traduce como “Comité estatal para plazos de entrega y garantía de calidad”. Este comité fue fundado en 1925 y a la fecha el sello RAL establece que los materiales son ensayados bajo estrictas condiciones de calidad y asegura que el producto adquirido está certificado y verificado por organismos independientes.

En su versión publicada en la página web de la Asociación de Calidad (www.pcm-ral.org) (RAL, 2018), se encuentran las definiciones, requisitos, métodos de ensayo y presentación de resultados desarrollados para PCMs. De acuerdo con el estándar propuesto por la RAL uno de los requisitos para la buena calidad de los ensayos por DSC, es que el proceso debe garantizar el equilibrio térmico durante la medición. Si se realiza una medición dinámica con velocidad de calentamiento y enfriamiento constante en un DSC, se debe utilizar una tasa de velocidad suficientemente baja. La entalpía de cada rampa de calentamiento y enfriamiento se grafican contra la temperatura, como se muestra en la Figura 2.1, a partir de estas gráficas se tienen en cuenta los puntos de inflexión de las curvas de calentamiento y enfriamiento.

Se deben ir graficando las curvas de entalpía-temperatura conforme se van variando las velocidades de calentamiento y enfriamiento. Las pruebas se deberán repetir reduciendo a la mitad la velocidad de calentamiento cada vez, hasta que se cumpla uno de los siguientes criterios:

- i. las temperaturas en los puntos de inflexión de las mediciones de calentamiento no se desvían más de 0.2 K entre sí, o
- ii. las temperaturas en los puntos de inflexión de las curvas de calentamiento y enfriamiento a la misma velocidad no se desvían más de 0.5 K entre sí.

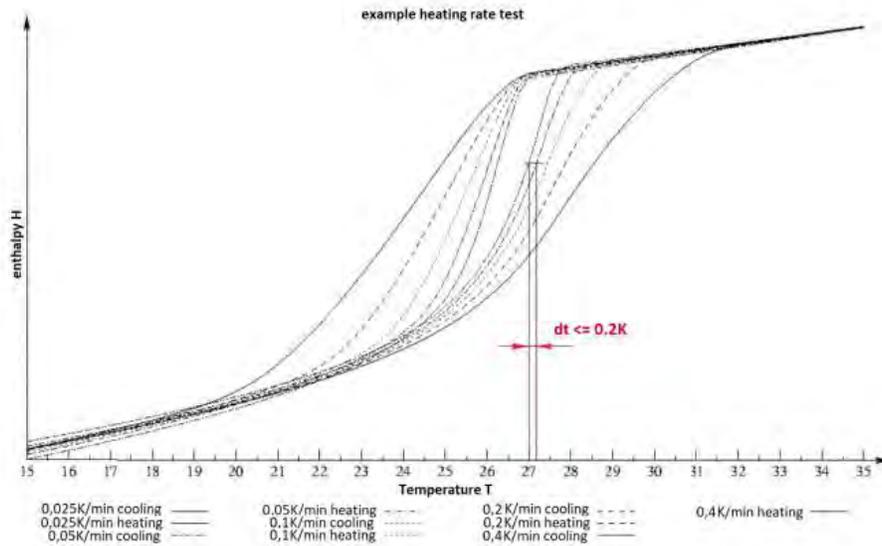


Figura 2.1. Equilibrio térmico garantizado durante los experimentos (RAL, 2018)

La norma considera que la velocidad de calentamiento más lenta de las dos a la que se cumple primero uno de los criterios, se usa como la velocidad de calentamiento máxima para todas las mediciones adicionales del material de muestra. Si bien, la RAL establece un procedimiento riguroso para la determinación de las propiedades en los PCM, solo aquellas empresas que se someten voluntariamente a las estrictas especificaciones de prueba y garantía de RAL reciben el derecho a llevar la marca de calidad RAL.

2.1.2.2 Task 4229

El procedimiento de estandarización en la determinación de la entalpía de cambio de fase por medio del DSC, ha sido el fruto de los resultados de los ensayos inter-laboratorios por grupos de materiales de distintas instituciones (conocido como Task 42), dependientes de la Agencia Internacional de Energía. El procedimiento se encuentra basado en el estándar alemán RAL descrito anteriormente, y en él se consigna el procedimiento para caracterizar PCMs utilizando DSCs en modo dinámico, abarcando algunos aspectos no considerados en la RAL (Gschwander, Haussmann, Hagelstein, Sole, Diarce, et al., 2015).

El procedimiento de medición descrito incluye aspectos relacionados con la calibración del DSC, sugerencias para la preparación de la muestra, descripción detallada del procedimiento y algunas sugerencias para la mejora en el análisis de las mediciones.

2.1.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido es la técnica más común para determinar transiciones de fase en compuestos inorgánicos, polímeros y alimentos, en esta técnica se mide la diferencia entre las entradas de energía a una sustancia y un material de referencia, mientras ambos son sometidos a un programa de temperatura controlada. En el DSC una muestra y una referencia inerte se calientan o enfrían simultáneamente a una velocidad lineal elegida, mientras se controla la diferencia en el flujo de calor entre ellas. La Figura 2.2 muestra un esquema con los principales componentes de una cámara DSC.

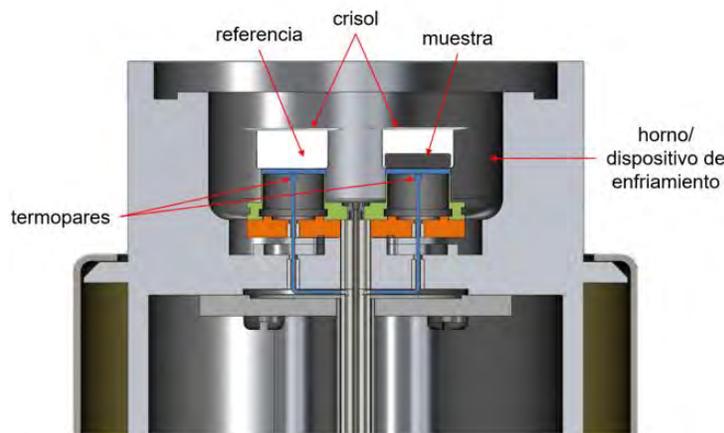


Figura 2.2. Esquema del equipo DSC

Algunos aspectos relevantes en una prueba DSC, son que el equipo debe contar con una gran estabilidad de la línea base y además debe contar con una adecuada precisión y sensibilidad en la lectura de las masas de los crisoles de la muestra y la referencia (Parameshwaran et al., 2018).

2.1.3.1 Equipos para los ensayos DSC

Entre los fabricantes de sistemas de calorimetría diferencial de barrido disponibles en el mercado se encuentran: Perkin Elmer, Shimadzu, Mettler Toledo, Netzsch, TA Instruments, entre otros. Estos equipos de medición funcionan acoplados a un sistema de enfriamiento que permite realizar experimentos a temperaturas inferiores a los 0 °C.

Los DSC modernos de la marca TA Instruments, cuentan con la tecnología Tzero con la que adicionalmente se consideran los efectos de alguna posible asimetría entre las celdas. Esta tecnología utiliza un termopar adicional denominado Tzero, que es distinto a los otros sensores del sistema de medición de flujo de calor instalados en la muestra y la referencia, tal como se ilustra en la Figura 2.3.

Básicamente, al realizar un balance de energía entre los sensores, asumiendo que tanto la plataforma de la muestra y la referencia ofrecen una resistencia térmica (R) y considerando sus respectivas capacidades caloríficas (C), se obtienen las ecuaciones presentadas en (1), donde los subíndices s y r indican la muestra y la referencia respectivamente, y T_0 es la temperatura medida con el termopar central (Tzero).

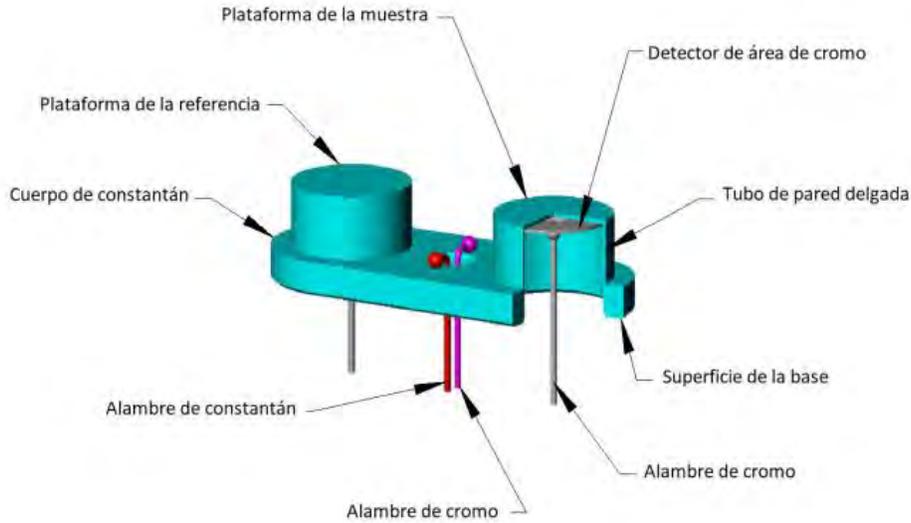
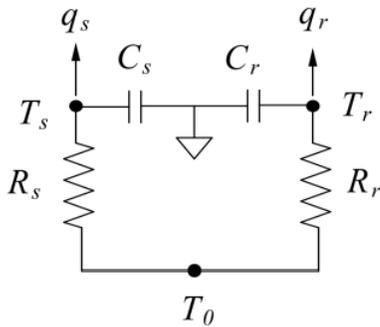


Figura 2.3. Esquema de la celda del equipo DSC 250 de TA Instruments

Modelo del sensor de flujo de calor



Ecuaciones del balance de energía

$$q_s = \frac{T_0 - T_s}{R_s} - C_s \frac{dT_s}{d\tau} \quad (1)$$

$$q_r = \frac{T_0 - T_r}{R_r} - C_r \frac{dT_r}{d\tau}$$

Para la medición del flujo de calor durante la experimentación, se requiere previamente un proceso de calibración del equipo (el cual más que una calibración es una medida para determinar los valores de las resistencias y capacidades caloríficas de cada celda), con el fin de determinar posteriormente el flujo de calor asociado a la muestra mediante la expresión conocida como la ecuación de 4 términos (2), debido a los componentes que la integran.

$$q = q_s - q_r = \underbrace{-\frac{\Delta T}{R_r}}_{\text{Flujo de calor principal}} + \underbrace{\Delta T_0 \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_r} \right)}_{\text{Desequilibrio entre la resistencia térmica entre el sensor de la muestra y la referencia}} + \underbrace{(C_r - C_s) \frac{dT_s}{dt}}_{\text{Desbalanceo entre las capacidades caloríficas entre el sensor de la muestra y la referencia}} - \underbrace{C_r \frac{\Delta T}{dt}}_{\text{Diferencia entre las velocidades de calentamiento}} \quad (2)$$

Esta tecnología permite aumentar la sensibilidad y la resolución durante la prueba, respecto de otros equipos convencionales y a su vez la línea base del DSC en vacío será más recta y cercana a cero.

Al realizar la calorimetría, los datos del flujo de calor diferencial resultante se grafican respecto a la temperatura o al tiempo. Un cambio positivo o negativo en este diferencial revela la ocurrencia de un proceso endotérmico o exotérmico (véase la Figura 2.4), como puede ser una transición de fase, entre las que se encuentran la transición vítrea, cristalización y fusión, o pueden ser una reacción química tales como la termopolimerización o la fotopolimerización (curado), la oxidación también puede investigarse fácilmente con un DSC de acuerdo con lo reportado por Sullivan (2014).

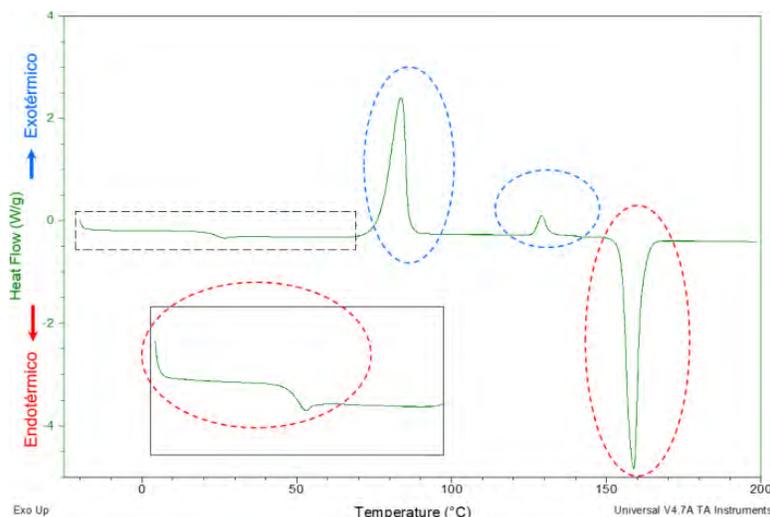


Figura 2.4. Ejemplo de reacciones endotérmicas y exotérmicas resultantes de un DSC

La evaluación de propiedades térmicas mediante un DSC requiere una elevada precisión y sensibilidad del equipo con el que se realizará la evaluación experimental, por lo que un equipo adecuado para este propósito deberá satisfacer los siguientes aspectos:

- ✓ Aislamiento térmico adecuado de la cámara de medición.
- ✓ Adecuado contacto entre la base de la plataforma y el crisol, si el contacto es imperfecto se produce un retraso en el flujo de calor, el cual disminuye la resolución de los resultados experimentales.
- ✓ Homogeneidad en la distribución de temperatura al interior del horno, esto exige que el mismo sea lo más pequeño y simétrico posible.
- ✓ Alta precisión en el diseño de las celdas, con el fin que cualquier variación entre la celda de muestra y de referencia afecte poco a los resultados de la medición.

Existen dos tipos distintos de DSC que son: el de flujo de calor (hf-DSC) y el DSC de potencia compensada, en el primero, tanto el crisol vacío como la muestra están en la misma recámara, mientras que en el segundo los dos crisoles están en cámaras separadas (disponible exclusivamente en equipos de la marca Perkin Elmer). En este documento sólo se hará referencia como DSC al de flujo de calor por ser el método más extendido.

2.1.3.2 Determinación del calor específico por DSC

El calor específico puede ser obtenido experimentalmente a partir de ensayos convencionales realizados en el equipo DSC. En un DSC ideal, si se calienta una muestra vacía no habría señal de flujo de calor, es decir, la línea base de la bandeja vacía sería una línea recta a cero milivoltios. Bajo estas condiciones, si calentáramos una muestra de cualquier material, el desplazamiento de la línea cero estaría dado por:

$$\frac{dQ}{dt} = c_p \cdot \beta \cdot W \quad (3)$$

Donde dQ/dt es el flujo de calor, β es la tasa de calentamiento y W es la masa del espécimen de prueba.

Cassel (2001) indica que la mayoría de los DSC exhiben una compensación sustancial del flujo de calor incluso cuando no hay una muestra presente, y esta señal de flujo de calor depende en gran medida de la velocidad de calentamiento, la temperatura y otros factores. Por lo tanto, para poder obtener la curva de c_p en un DSC tradicional, es necesario restar la línea de base de la bandeja vacía en condiciones idénticas, antes de determinar c_p de la ecuación (3). Una limitación adicional es que la calibración del instrumento es crítica, tanto la escala de temperatura como el flujo de calor.

De acuerdo con la Norma ASTM E1269 (2018), se requiere de manera obligatoria realizar tres ensayos para la obtención de este: el escaneo de línea base a dos crisoles sellados vacíos en el portamuestras, la medición a una muestra estándar de zafiro y la medición al material de muestra que se desea evaluar. La Figura 2.5 muestra un esquema de la forma en que se deben realizar los 3 ensayos requeridos para la estimación del calor específico.

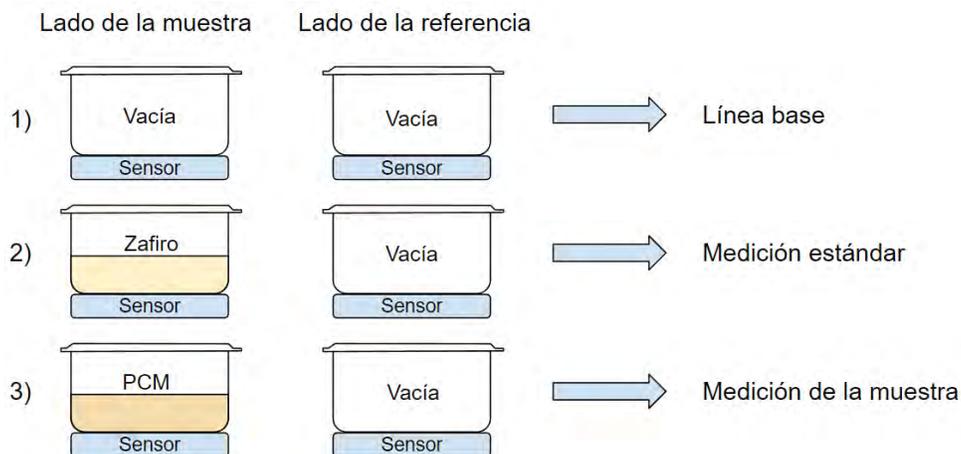


Figura 2.5. Configuración del conjunto de mediciones necesarias para determinar el calor específico de acuerdo con la norma ASTM E1269.

Una vez se tienen las mediciones, el calor específico de la muestra $c_p(s)$ puede ser obtenido por medio de la siguiente expresión:

$$c_p(s) = c_p(st) \cdot \frac{D_s \cdot W_{st}}{D_{st} \cdot W_s} \quad (4)$$

Donde $c_p(st)$ es la capacidad calorífica del zafiro, D_s es la diferencia entre el flujo de calor de la muestra y el crisol vacío a la misma temperatura, D_{st} es la diferencia entre el flujo de calor del zafiro y el crisol vacío a la misma temperatura, W_s y W_{st} son las masas de la muestra y el zafiro respectivamente.

De acuerdo con lo reportado por Barreneche et al. (2013), las calorimetrías pueden ser realizadas en modo dinámico o en modo escalonado por pasos, sin encontrar diferencia significativa entre ambos modos de operación del DSC para las parafinas. En el caso de los hidratos de sal es recomendable usar el modo dinámico lento. La norma ASTM D4419-90 para ceras derivadas de petróleo recomienda velocidades de 20 y 10 °C min⁻¹, sin embargo, para PCMs orgánicos e inorgánicos se recomienda el modelo dinámico lento con velocidades constante de 0.5 K min⁻¹. Lázaro et al. (2013) propusieron una metodología para evitar la variabilidad de algunos parámetros que influenciaban la determinación de la curva de entalpía, en función de la temperatura mediante la DSC, empleando el método dinámico, encontraron buenos ajustes para las pruebas de calentamiento, sin embargo, en las pruebas de enfriamiento se obtuvieron grandes desviaciones.

2.1.4 T-history

Este método fue propuesto originalmente por Yinping & Yi (1999) y está basado en comparar la evolución de la temperatura del material a ensayar con la de otro material de referencia con propiedades conocidas, los cuales deben ser sometidos a un proceso de enfriamiento y/o calentamiento en una cámara controlada (Figura 2.6). Ambos materiales deben estar contenidos en recipientes con una relación longitud/diámetro suficientemente grande como para asumir la transferencia de calor como unidimensional, así como coeficientes convectivos iguales y que es válida la suposición de resistencia interna despreciable para cada montaje, es decir, que se requiere un número de Biot pequeño, y por tanto un ritmo de transferencia de calor lento (esto contrasta con lo presentado anteriormente sobre la influencia de la rampa térmica en los resultados DSC). De esta manera se pueden calcular las propiedades termofísicas, comparando las curvas de enfriamiento tanto del material de cambio de fase como de la sustancia de referencia.

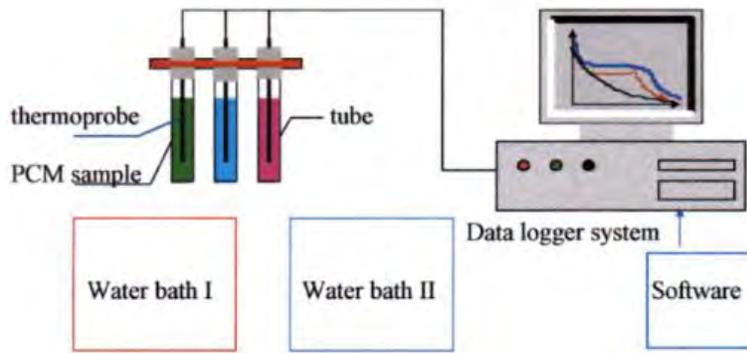


Figura 2.6. Esquema original del T-history propuesto por Yinping & Yi (1999)

Unas de las ventajas de este método son su relativa sencillez y bajo costo, y que, al ser un dispositivo no comercial, cada institución puede construir su montaje de acuerdo con el rango específico de la aplicación que se desea evaluar. Otro aspecto que cubre el método es que, al ensayar una muestra de un tamaño representativo, se reduce la cristalización asociada a muestras pequeñas como ocurre en el DSC, así como que el método es menos sensible a la falta de homogeneidad en la muestra. Adicionalmente, con el T-History se puede analizar el fenómeno de subenfriamiento presente en algunos materiales.

Con los años se han introducido mejoras al método con el fin de mejorar la precisión y adecuarlo a un amplio rango de materiales. Marín et al. (2003) propusieron un procedimiento para presentar los resultados obtenidos de las curvas de temperatura-entalpía a partir de un ensayo T-history clásico, de esta manera se pudo determinar los valores de c_p y de h en función de la temperatura. Lázaro et al. (2006) utilizaron el montaje desarrollado por el Instituto de investigación ZAE-Bayern para sustancias de almacenamiento térmico de energía no puras, tales como las parafinas, en la cual los datos experimentales de las curvas de entalpía obtenidas diferían en un 8% de los valores determinados con el DSC. Este montaje consistía en una cámara térmica aislada en la que se alojaban los tubos que contenían la muestra y la referencia, las cuales a su vez también se encontraban aisladas (Figura 2.7).

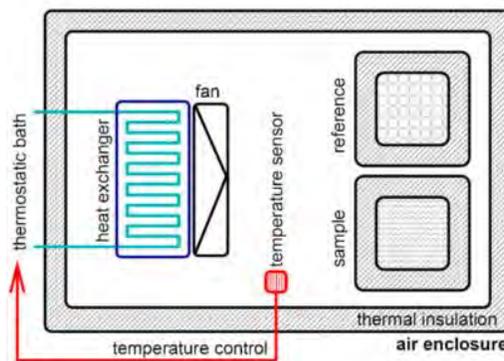


Figura 2.7. Esquema de la configuración del T-history del instituto ZAE-Bayern (Lázaro et al., 2006)

Al comparar los resultados obtenidos por el DSC y el T-history, se han encontrado similitud entre ambos, con la ventaja de que este último permite ensayar materiales poco homogéneos

como los hidratos de sal (Günther et al., 2009b), son variados los estudios que han demostrado la validez de este método respecto al DSC en materiales como ceras de parafina, hidratos de sal y ácidos grasos (Kravvaritis et al., 2010; Solé et al., 2013; Hasan et al., 2014).

Mientras que para las mediciones DSC se requieren tamaños de muestras muy pequeñas, las cuales pueden generar problemas de homogeneidad del material, en especial para las mezclas como las ceras de parafina, en el T-history se ensayan muestras con tamaños 1000 veces más aproximadamente. Rathgeber et al. (2014) realizaron mediciones combinadas de DSC y T-history obteniendo resultados calorimétricos más significativos para las curvas de entalpía, al poder separar las propiedades de las muestras estudiadas y los efectos de los métodos aplicados. Los resultados obtenidos de las curvas de entalpía para la mayoría de los materiales estudiados mostraron una desviación inferior de 1°C, lo cual equivale a la precisión de temperatura requerida por la norma RAL para PCMs. Los autores encontraron menor subenfriamiento que en las pruebas DSC, lo cual es previsible debido a que la nucleación es un proceso estadístico y por lo tanto, depende del volumen. El uso conjunto de ambos métodos se recomienda en los casos en los que se presenten cambios de fases dependientes del volumen, tales como una cristalización lenta o una separación de fases.

El método T-History a pesar de ser un método de bajo costo, ha mostrado su versatilidad para estimar propiedades en tamaños de muestra de PCMs considerables, respecto de los equipos especializados. Esto ha dado pie a que surjan otros equipos para la caracterización termofísica de PCMs de otras propiedades. Cabeza et al. (2015) reportaron algunos de estos trabajos descritos en la literatura, en esta recopilación se encontraron dispositivos caseros para la medición de difusividad y conductividad térmica, así como para la obtención de curvas de entalpía-temperatura, evidenciando las dificultades de la caracterización e imposibilidades de lograrla con muestras en la meso y macroescalas con equipos comerciales.

2.2 Modelación numérica del proceso de cambio de fase

2.2.1 Ecuaciones de gobierno

La modelación numérica del proceso de cambio de fase sólido-líquido puede estudiarse empleando distintas metodologías, las cuales están basadas principalmente en métodos móviles (front-tracking) con malla fija o adaptativa y métodos de dominio fijo. El primero produce resultados más precisos en la interfaz, pero es más complicado para dominios complejos, tridimensionales o interfaces sólido/líquido sujetas a grandes deformaciones (Zeneli et al., 2021). El segundo método es más sencillo, ya que resuelve una sola ecuación de energía para ambas fases mientras rastrea implícitamente la interfaz. Entre estos métodos se encuentran los métodos de la capacidad calorífica y el de la entalpía desarrollado por Voller & Prakash (1987), el cual es el más popular en simulaciones de cambio de fase, especialmente en software comerciales como ANSYS Fluent, COMSOL, STAR CCM+ y en códigos abiertos como OpenFOAM.

Los métodos móviles rastrean la frontera de manera explícita, lo cual implica calcular la ubicación de la frontera del cambio de fase al inicio de cada paso de tiempo, lo que induce una complejidad a su programación y posterior solución. Adicionalmente surgen inconvenientes por la interacción entre la interfaz de la malla con la malla fija, los cuales generalmente son superados mediante un modelo numérico de reconstrucción dinámica de la malla de la interfaz, a medida que evoluciona el cambio de fase. Los métodos de malla móvil se basan en las ecuaciones exactas, mientras que los de malla fija adoptan simplificaciones, por esta razón, en este documento se consideran solamente los métodos de dominio fijo, los cuales se describen brevemente a continuación.

2.2.1.1 Método de la entalpía:

La característica esencial de esta formulación es que rastrea el frente en movimiento de una manera implícita, al aislar los efectos del calor latente en un término fuente. Esto presenta una dificultad en las condiciones de transferencia de calor y masa cerca de la interfaz, la cual puede ser comúnmente superada al definir términos fuentes para los volúmenes en la ecuación de gobierno. Específicamente en la ecuación de energía se considera el calor latente asignando en cada celda un valor de acuerdo con su temperatura. La ecuación general que gobierna el método de la entalpía es:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho H + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i H) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\alpha \frac{\partial H}{\partial x_i} \right) + S_h \quad (5)$$

Donde α es la difusividad térmica (k/c), H es la entalpía específica, definida en cada volumen de control como la suma de la entalpía sensible (h) y el calor latente (ΔH):

$$H = h + \Delta H \quad (6)$$

La entalpía sensible h es igual a:

$$h = h_{ref} + \int_{T_{ref}}^T c_p dT \quad (7)$$

Donde h_{ref} es la entalpía a la temperatura de referencia ($T_{ref} = 25^\circ C$). La ecuación (5) contiene el término fuente utilizado en la formulación básica del método de entalpía definido como:

$$S_h = \frac{\partial}{\partial t} (\rho \Delta H) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i \Delta H) \quad (8)$$

Donde $\Delta H = f(T)$, el calor latente se define en función de la temperatura. En el caso de cambio de fase isotérmica, el término $\partial / (\partial x_i) (\rho u_i \Delta H)$ desaparece y la función $f(T)$ se define como:

$$f(T) = \begin{cases} L, & T > T_m \\ 0, & T < T_m \end{cases} \quad (9)$$

Donde T_m es la temperatura de cambio de fase y L es el calor latente de fusión. Este método tiene la ventaja de que es aplicable para materiales que tienen una temperatura de cambio de fase específica o un rango de temperaturas, además la formulación del método y los esquemas de corrección de la velocidad son independientes a la técnica numérica utilizada (FEM, FDM y FVM), otras ventajas son que la ecuación que gobierna el método es similar a la ecuación monofásica, tampoco se debe satisfacer una condición para el seguimiento de la interfaz líquida/sólida. Este método ha demostrado ser simple y preciso y muchos investigadores han podido validarlo con resultados experimentales (Zeneli et al., 2021).

Estos fenómenos son modelados en conjunto con las ecuaciones de Navier-Stokes, las cuales son aplicables a problemas de mecánica de fluidos y térmicos y están basadas en los principios de conservación, estas se pueden adaptar a un fluido con densidad variable (Pope, 2000).

Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad (10)$$

Ecuación de momento en el líquido ($T > T_m$):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) = \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} + \rho g_i \quad (11)$$

2.2.1.2 Método de la entalpía-porosidad

Este método ha sido ampliamente utilizado para estudiar el proceso de fusión/solidificación al interior de contenedores de PCM en el que la convección natural es significativa. Es el método preferido a la hora de modelar procesos de cambio de fase debido a su alta precisión y rápida convergencia. En su origen, se desarrolló para aleaciones metálicas, que presentan un rango de fusión/solidificación, con una temperatura de *liquidus* y otra de *sólidus*, lo que determina una zona bifásica no debida a la fluidodinámica en que coexisten las dos fases con diferente composición entre ellas. Suponiendo aproximadamente una relación lineal entalpía-temperatura, lo que lleva a las ecuaciones 12-13. Esta zona se denomina "blanda" o "pastosa" (mushy). Adicionalmente, el método implementa una corrección a la ecuación de momento en esa zona, mediante un término fuente ad-hoc (es decir, sin base física), que tiende a detener el movimiento al aumentar la fracción de sólido y viceversa. El método se reduce al anterior para una sustancia pura cuando *liquidus* tiende a *sólidus* y por tanto la zona blanda tiene un espesor muy pequeño.

En este modelo el calor latente está dado por la siguiente expresión:

$$\Delta H = \beta L \quad (12)$$

Donde β es la fracción líquida es definida como:

$$\beta = \begin{cases} 0, & T < T_S & \text{fase sólida} \\ \frac{T - T_S}{T_L - T_S} & T_S < T < T_L & \text{fase sólida/líquida} \\ 1, & T > T_L & \text{fase líquida} \end{cases} \quad (13)$$

donde T_S y T_L son la temperatura de sólido y líquido respectivamente. La ecuación (13) es la solución de la aproximación lineal para el cambio de fase en mezclas presentado anteriormente. Cuando se produce el cambio de fase en las cercanías de la temperatura de cambio de fase, los cambios bruscos pueden ocasionar dificultades numéricas. Para solucionar esto, una pequeña región de temperatura artificial se introduce con el fin de aproximar la discontinuidad a la curva continua lineal (Voller et al. 1990).

Dos temas importantes que requieren especial atención son la variación de la densidad y el manejo de la velocidad de los sólidos. Las variaciones de densidad entre las fases del PCM pueden ser abordadas con diferentes enfoques.

La **aproximación de Boussinesq** consiste en considerar en la variación de la densidad del PCM sólo el término de flotabilidad en la ecuación de momento.

$$\rho = \rho_0(1 - \beta\Delta T) \quad (14)$$

Donde ΔT es la diferencia de temperatura de la celda y ρ_0 es la densidad de referencia, la cual se mide a la temperatura de referencia T_0 (generalmente 25°C).

Sin embargo, si se desea modelar la expansión o contracción del volumen mientras ocurre el cambio de fase, la aproximación de Boussinesq no sería una buena alternativa. Un enfoque más preciso sería considerar el **cambio de la densidad durante el cambio de fase**, el cual varía entre los valores de las densidades de las dos fases y se realiza una interpolación lineal para la zona "blanda" con el fin de evitar inestabilidades numéricas, es decir:

$$\rho_{PCM} = \begin{cases} \rho_s, & T < T_S & \text{fase sólida} \\ \text{Variación lineal} & T_S < T < T_L & \text{fase sólida/líquida} \\ \rho_l, & T > T_L & \text{fase líquida} \end{cases} \quad (15)$$

En un problema de fusión/solidificación para un dominio fijo, se requiere modificar la ecuación de cantidad de movimiento para considerar la transición entre las fases líquida y sólida, garantizando que en esta última las velocidades sean cero. El método principal para lograrlo es introducir un término fuente (S_u) en la ecuación de cantidad de movimiento:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} + \rho g_i + S_u \quad (16)$$

En la ecuación 16, el término fuente (S_u) modifica el balance de momento en función de la fase. Este término varía desde un valor elevado imponiendo completo reposo en la región sólida, hasta un valor límite de cero cuando el material se vuelve completamente líquido. La zona "blanda" de mezcla de líquido-sólido puede tener una existencia física para mezclas o hacerse convenientemente fina para sustancias puras. Este comportamiento se puede explicar mediante la definición de:

$$S_u = -A^*u_i \quad (17)$$

Donde A^* es la función porosidad definida por Brent et al. (2007), la cual varía de cero en la fase líquida a un valor C muy grande en la fase sólida. Esta función permite que la ecuación de momento imite el comportamiento del flujo en la región blanda del PCM, definido por la ecuación de Carman-Kozeny derivado de la ley de Darcy para un medio poroso (Assis et al., 2007).

$$A^* = \frac{C(1 - \beta)^2}{\beta^3 + q} \quad (18)$$

Donde C es la constante de la zona blanda, que depende de su morfología; se recomiendan los valores entre 1×10^4 y 1×10^7 para la mayoría de las aplicaciones. β es la fracción líquida local. Voller & Prakash (1987) introducen la constante q como un número pequeño (0.001) para prevenir la división por cero. Para efectos prácticos la fracción líquida es 1 en la región completamente líquida; por lo tanto, los valores para A^* y S_u en estos casos se vuelven cero. En los elementos que están cambiando de fase, el valor de A será dominante en las componentes transitoria difusiva y convectiva en la ecuación de cantidad de movimiento, y en los elementos totalmente sólidos forzarán a todos los términos en la ecuación de gobierno a predecir la velocidad como cero.

2.2.1.3 Método de capacidad calorífica:

En este método basado en la temperatura, correlaciona la capacidad calorífica con la pendiente de la curva entalpía-temperatura. Existen dos variaciones a este método: (1) capacidad calorífica aparente y (2) capacidad calorífica efectiva.

En el método de la capacidad calorífica aparente, el calor latente se considera como un aumento de la capacidad calorífica del material en el rango de temperatura de cambio de fase, la capacidad calorífica aparente (c_{app}) puede ser definida como:

$$c_{app} = \begin{cases} c_s, & T < T_S & \text{fase sólida} \\ c_{in}, & T_S < T < T_L & \text{fasesólida/líquida} \\ c_l, & T > T_L & \text{fase líquida} \end{cases} \quad (19)$$

Donde

$$c_{in} = \frac{\left\{ \int_{T_s}^{T_l} c(T) dT + L \right\}}{T_l - T_s} \quad (20)$$

Donde L es el calor latente. La ecuación de energía en una dimensión considerando la capacidad calorífica aparente queda de la siguiente manera:

$$\rho C_{app} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (21)$$

Esta ecuación puede ser fácilmente discretizada y resuelta numéricamente. A pesar de esto, el método presenta el inconveniente que, si en un volumen de control el aumento de temperatura se da desde un valor inferior a la temperatura *solidus* hasta una temperatura superior a la *liquidus* o viceversa en un paso de tiempo, no se tendría en cuenta la ganancia o pérdida de calor en dicho volumen, por lo que deben utilizarse pasos de tiempo muy pequeños para evitar estas deficiencias, con una evidente disminución en la eficiencia computacional (Hu & Argyropoulos, 1996).

El método de la capacidad calorífica efectiva está basado en la idea de considerar el fenómeno de cambio de fase en los cálculos de la capacidad calorífica, para ello la capacidad calorífica efectiva debe incluir el calor latente de cambio de fase, es decir el valor de la propiedad debe subir y bajar súbitamente con un pico, cuando el material cambia de fase (Klimes et al., 2012). Para el cálculo confiable de esta propiedad, una de las herramientas más confiables es la calorimetría diferencial de barrido. Este método define la capacidad calorífica efectiva como (Iten et al., 2017):

$$C_{eff} = \int_{T_s}^{T_l} \rho c_p dT \quad (22)$$

y

$$c_p = \begin{cases} c_{p,s}, & T < T_s & \text{fase sólida} \\ (1 - \beta)c_{p,s} + \beta c_{p,l} + \frac{L}{T_l - T_s}, & T_s < T < T_L & \text{fase sólida/líquida} \\ c_{p,l}, & T > T_L & \text{fase líquida} \end{cases} \quad (23)$$

2.2.1.4 Método de la viscosidad variable

El método de la viscosidad variable (VVM, del inglés Variable Viscosity Method) propuesto por Gartling (1978), emplea la ecuación de momento en la forma básica (16). Consiste básicamente en el incremento de la viscosidad (μ) con respecto a la temperatura, especialmente en la fase sólida. La viscosidad generalmente está asociada a fluidos, pero en este método se propone que la fase sólida tenga valores elevados de esta propiedad. El incremento elevado de la viscosidad en la fase sólida induce una reducción de la velocidad a través del aumento en los términos difusivos de la ecuación de cantidad de movimiento. La ecuación adecuada propuesta por Voller et al. (1987) es la siguiente:

$$\mu = \mu_l + B[L - \Delta H_r] \quad (24)$$

Donde μ_l es la viscosidad líquida y B es una constante grande. Cuando una celda es completamente líquida, el calor latente representativo $\Delta H_r = L$, por lo que la viscosidad será μ_l , a medida que el elemento cambia de fase, el valor de ΔH_r cae por debajo de L y como resultado se produce un incremento en μ . Posteriormente, al finalizar el cambio de fase en el elemento $\Delta H_r = 0$, y el valor de μ será $\mu_l + BL$.

Son escasos los estudios disponibles en la literatura empleando el VVM en comparación con otros métodos como los que emplean un término fuente (Ehms et al., 2019). Aunque se reportan resultados precisos con este método (Voller et al. (1987), Ghasemi & Molki (1999)) el VVM requiere un mayor tiempo computacional a medida que se incrementa la viscosidad de la región sólida (Kasibhatla et al. 2017), lo cual provoca algunas dificultades en la discretización (Voller et al., 1987).

2.2.1.5 Método del volumen de fluido (VOF):

El método VOF rastrea el frente móvil adoptando una formulación implícita que utiliza la fracción de volumen de una fase en cada una de las celdas del dominio discretizado. Una de las ventajas de este método es que conserva el volumen total por construcción, sin embargo, su principal desventaja es que aumenta la complejidad del modelo numérico, por lo que el uso de este modelo debe estar limitado a problemas multifásicos solamente.

Autores como Assis et al. (2007) han modelado la fusión de PCM con presencia de aire en la parte superior utilizando el enfoque de la entalpía-porosidad para modelar el cambio de fase y el método VOF para representar los dos fluidos inmiscibles (aire y PCM). Con el fin de describir el sistema aire-PCM con movimiento de su interfaz, es posible emplear el VOF en el software comercial ANSYS-Fluent debido a su capacidad única de rastrear la interfaz en movimiento entre el PCM y el aire. De acuerdo con la ecuación (13), si la fracción de volumen del fluido n^{th} se denota como α_n , entonces uno podría concluir que las siguientes tres condiciones pueden ser establecidas por el método de la entalpía-porosidad (Xiong, 2017):

- (i) Si $\alpha_n = 0$, la celda n^{th} de fluido está vacía.
- (ii) Si $0 < \alpha_n < 1$, la celda contiene la interfaz entre el fluido n^{th} y uno o más fluidos
- (iii) Si $\alpha_n = 1$, la celda n^{th} de fluido está llena.

Por lo tanto, las propiedades de cualquier celda dada son puramente representativas de uno de los medios o representativas de una mezcla de medios, según el valor de la fracción de volumen α_n . Como resultado se puede reescribir la ecuación de continuidad como:

$$\frac{\partial \alpha_n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\alpha_n u_i) = 0 \quad (25)$$

Donde α_n es la fracción de volumen, t es el tiempo, x_i es la dirección en coordenadas cartesianas y u_i es la componente de la velocidad.

2.2.2 Antecedentes de la modelación numérica de PCMs encapsulados

Para los problemas de Stefan se han desarrollado un número muy limitado de soluciones analíticas. Voller et al., (2004) presentaron una solución para una sola fase con calor latente distribuido como una función lineal de la posición. Sin embargo, para el problema de Stefan en configuración esférica y cilíndrica no se han desarrollado soluciones analíticas, hasta donde se conoce (Akhtar et al., 2021). Para estas configuraciones, es conveniente utilizar métodos asintóticos, híbridos analíticos-numéricos y numéricos para obtener soluciones aproximadas.

Durante el proceso de fusión y solidificación, el PCM cambia su fase de sólido a blando y luego a líquido durante el proceso de calentamiento, este proceso es reversible durante la solidificación. Por lo que se distinguen en total 6 etapas durante el proceso de carga y descarga del PCM. Durante estas transformaciones surge el problema de determinar cuál de los mecanismos de transferencia de calor domina el proceso, es por esta razón que el problema de cambio de fase puede ser clasificado en dos categorías principales: dominados por la conducción y controlados por la conducción/convección.

Existen varios enfoques para la modelación numérica de PCMs, entre los que se distinguen los métodos basados en la temperatura y los basados en la entalpía. En el primer método, la temperatura se considera una única variable dependiente. Las ecuaciones de conservación de energía para el sólido y el líquido se escriben por separado; por lo tanto, la posición de la interfaz sólido-líquido se puede rastrear explícitamente para lograr una solución precisa para los problemas. Los segundos métodos, basados en la entalpía, son los más utilizados por los investigadores y en él no es necesario rastrear la posición del interfaz sólido/líquido. Este método tiene como ventajas (i) la facilidad de su resolución, (ii) las ecuaciones de gobierno son similares a la ecuación monofásica (iii) la formulación de la entalpía comprende la solución en la zona blanda, y (iv) no es necesario satisfacer condiciones explícitas en la interfaz (Al-Abidi N et al., 2013).

Los enfoques más utilizados en la literatura especializada desde la década de 1970 son el método de la capacidad calorífica efectiva y el método de entalpía. Aunque ambos métodos tienen una precisión razonable, también cuentan con desventajas inherentes. El método de entalpía es difícil para manejar problemas de sobreenfriamiento y oscilación de temperatura. El método de capacidad calorífica efectiva tiene dificultades para resolver los problemas de cambio de fase cuando el rango de temperatura de cambio de fase es pequeño y no es aplicable para los casos en los que el cambio de fase ocurre a una temperatura fija (Liu et al., 2015). En la actualidad son variados los modelos numéricos que se han desarrollado para los sistemas de almacenamiento térmico de energía en varias configuraciones geométricas, como cilíndrica, rectangular y esférica. Adicionalmente hay estudios donde se adicionan dispositivos para el mejoramiento de la conductividad térmica más comunes, como con aletas y materiales porosos y fibrosos.

Se han realizado diferentes estudios de transferencia de calor en contenedores esféricos y cilíndricos. Assis et al. (2007) presentaron un estudio numérico y experimental del proceso

de fusión de parafina comercial RT27 no restringida en un contenedor esférico. Sus simulaciones numéricas consideraron un modelo multifásico VOF en el que inicialmente el 85% del volumen de la cavidad estaba relleno con PCM. Se realizó un análisis paramétrico sobre un dominio bidimensional considerando axisimetría en el eje vertical. El valor de la constante de la zona blanda utilizado fue de 10^5 . Las propiedades termofísicas se asumieron de acuerdo con la información suministrada por el fabricante, sin embargo, en el artículo no se da cuenta de la determinación de los valores variables de las propiedades utilizadas, i.e. la conductividad térmica y calor específico, así como de la determinación de la viscosidad o las consideraciones para la variación de la densidad.

Tan, L. (2008) investigó experimentalmente el proceso de fusión del n-octadecano utilizando ambos enfoques: restringido (se evita que el PCM se hunda hasta el fondo del contenedor debido a que el material permanece pegado a las paredes de los termopares) y sin restricción (al no haber termopares, el PCM sólido se hunde debido a los efectos gravitacionales), como se ilustra en la Figura 2.8.

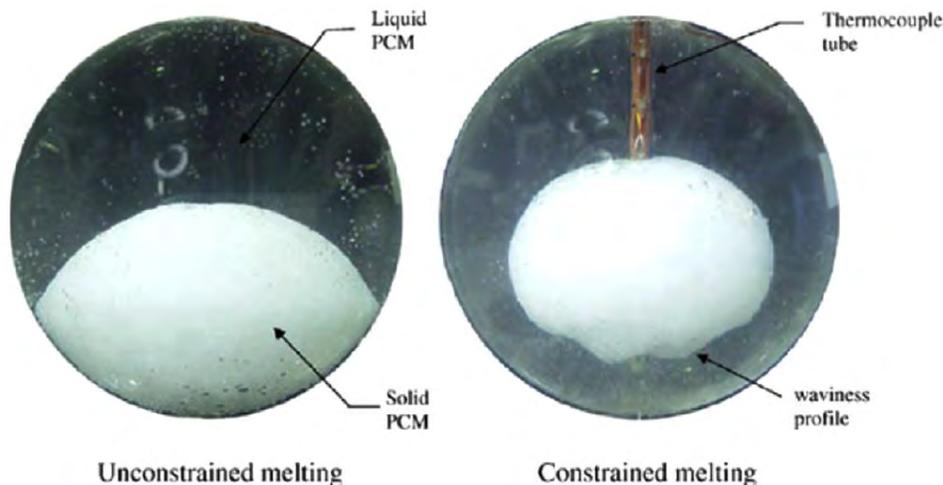


Figura 2.8. Fusión del PCM al interior de una cavidad esférica (a) No restringida. (b) Restringida (F. Tan, 2008)

Tan et al. (2009) contrastaron los resultados obtenidos experimentalmente con los resultados numéricos, con el objetivo de comprender el papel de la convección impulsada por la flotabilidad durante la fusión restringida y no restringida al interior de la capsula esférica. Los resultados numéricos permitieron observar que en la etapa inicial de la fusión domina la conducción manteniendo una forma casi esférica, luego la fusión en la región superior de la esfera es mucho más rápida que en la región inferior debido al incremento de la zona que se está fundiendo. Las propiedades termofísicas del material se consideraron constantes en ambas fases, la convección natural fue considerada con la aproximación de Boussinesq. El modelo computacional desarrollado fue bidimensional considerando axisimetría respecto del eje vertical, logrando un buen ajuste entre los resultados de las fracciones líquidas del modelo y del experimento, sin embargo, se encuentran desviaciones en las lecturas del termopar, las cuales se creen que fueron causadas por la estratificación térmica al interior del baño en el que se sumergió la muestra.

Un fenómeno interesante presentado por Tan et al. (2009), es que dentro del contenedor de PCM se evidencia la existencia de capas simultáneas de fluido térmicamente estables e inestables, a lo largo del eje de simetría, de acuerdo con lo ilustrado en la Figura 2.9. En ella se puede ver que la parte superior se estratifican las capas de fluido de manera horizontal, con el fluido más denso por debajo de las capas calientes más livianas. En la parte inferior del contenedor, el eje de simetría cuenta con celdas de recirculación que generan una columna caliente de líquido ascendente hacia la superficie ondulada inferior del PCM sólido.

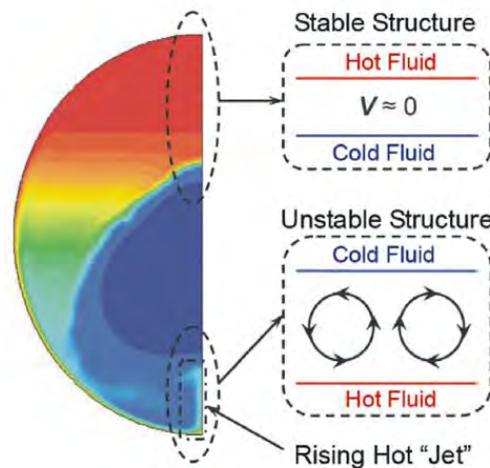


Figura 2.9. Estructura de capas térmicamente estables e inestables a lo largo del eje de simetría (Tan et al., 2009)

Son variados los estudios de fusión en contenedores cilíndricos desarrollados numéricamente y experimentalmente, estos suelen dividirse también en fusión restringida y sin restricción, y suelen dividirse de acuerdo con la orientación del eje de simetría del contenedor respecto al vector gravedad en contenedores cilíndricos horizontales y verticales. Se ha observado que el comportamiento en contenedores cilíndricos orientados horizontalmente es similar al de los contenedores esféricos debido a los efectos de la curvatura que son comunes a ambas formas (Dhaidan & Khodadadi, 2015).

Jones et al. (2006) desarrollaron un banco experimental con el que reportaron las temperaturas al interior de un contenedor cilíndrico relleno con PCM (n-eicosano), adicionalmente reportaron de manera gráfica el frente de fusión durante el calentamiento del PCM, de tal modo que los resultados fuesen utilizados como referencia para la validación de códigos numéricos. Los resultados fueron comparados con un modelo computacional empleando el método de la entalpía. Las propiedades termofísicas del n-eicosano fueron obtenidas de otras referencias disponibles en la literatura especializada y se asumieron invariantes con la temperatura a excepción de la viscosidad. Las comparaciones entre las mediciones experimentales y las predicciones numéricas para las ubicaciones del frente de fusión y los datos de temperatura revelaron buenos acuerdos generales para los números de Stefan hasta 0.1807.

Shmueli et al. (2010) Desarrollaron una investigación numérica y experimental del proceso de fusión en un contenedor cilíndrico vertical relleno con parafina comercial RT27 cuyo

intervalo de fusión fue entre 26-28°C. Se empleó el método VOF para simular la expansión del PCM cuando funde, generando una interfaz entre el PCM y el aire sin interpenetración. Las propiedades termofísicas fueron las indicadas por el fabricante y la viscosidad dinámica fue reportada como un polinomio de tercer grado. En este estudio se analizó los efectos de la constante de zona blanda, el acoplamiento presión-velocidad y los esquemas de discretización de presión sobre el comportamiento térmico del proceso de fusión y se obtuvo concordancia cuantitativa entre las simulaciones y los experimentos.

Galione et al. (2015) presentaron un estudio numérico del proceso de fusión y solidificación al interior de un contenedor esférico del n-octadecano utilizando propiedades termofísicas constantes y variables, para ello utilizaron el modelo de la entalpía y contrastaron los resultados en 2 y 3 dimensiones respecto de los obtenidos numéricamente por Tan et al. (2009). Las propiedades termofísicas del PCM fueron compiladas por los autores a partir de un análisis realizado de distintas fuentes, sin embargo, se presentaron algunas dificultades en la búsqueda de estas propiedades en las temperaturas cercanas al cambio de fase, en especial con los valores de la densidad en la fase sólida y la conductividad térmica de ambas fases, así como la temperatura de fusión, debido a que existe poca información en la literatura y en algunos casos hay grandes discrepancias entre las distintas fuentes. Por ejemplo, Broadhurst (1962) encontró que las impurezas podrían modificar el comportamiento de compuestos puros como el n-octadecano, dando como resultado una modificación de la temperatura de fusión y del calor latente de fusión. Los modelos evaluados por Galione et al. (2015) consideraron un coeficiente de convección entre la cubierta esférica y el baño de agua, con el fin de evitar los problemas de estratificación mencionados por Tan et al. (2009), de hecho, ensayaron dos valores, uno considerando una alta tasa de transferencia de calor entre el baño de agua y la cápsula y otro con una baja tasa de transferencia de calor, sin embargo al suponer los valores de los coeficientes de transferencia de calor, se induce una fuente adicional para las discrepancias en los resultados obtenidos. Las simulaciones mostraron que el modelo en 3D es capaz de reproducir patrones de flujo en la zona térmica inestable que no pueden ser simulados con un tratamiento bidimensional, aunque la evolución de la fracción líquida global no parece ser significativamente diferente entre las simulaciones 2D y 3D.

Kenisarin et al. (2020) realizó una revisión crítica de trabajos científicos relacionados con el proceso de fusión y solidificación al interior de una capsula esférica y encontró que la mayoría de los estudios fueron realizados a una temperatura fija, que es el caso más simple para describir las condiciones térmicas exteriores. Este enfoque no garantiza un cálculo de alta precisión de las características prácticas de transferencia de calor para los PCM disponibles. Debido a la escases de estudios experimentales exhaustivos y sistemáticos de la transferencia de calor durante el proceso de fusión y solidificación, algunas de las recomendaciones realizadas por los autores en futuras investigaciones se orienten hacia que: (i) Las propiedades termofísicas deben medirse de manera confiable, incluido el punto de fusión, el calor de fusión, la conductividad térmica, la densidad, el calor específico en el estado sólido y líquido, así como la viscosidad en la región de temperatura cerca del punto de fusión. (ii) Cuando se investigan mezclas también deben medirse con precisión sus propiedades, en particular la viscosidad, ya que un valor incorrecto de este parámetro puede

contribuir significativamente en una desviación de los resultados numéricos de los datos experimentales. (iii) se aconsejan la presentación de los resultados en forma gráfica y tabular, así como la presentación de los resultados en forma adimensional.

En la actualidad son diversas las investigaciones relacionadas con el proceso de fusión y solidificación en variadas configuraciones geométricas de los contenedores, sin embargo, se descartan el efecto de la variabilidad de las propiedades termofísicas con la temperatura sobre los modelos numéricos. Por ejemplo, Patel et al. (2020) desarrollaron un estudio cuyo objetivo principal era visualizar el fenómeno de cambio de fase y comparar el comportamiento térmico de contenedores de diferentes formas (esféricas, cúbicas, triangulares y en forma de cruz) durante los procesos de fusión y solidificación.

De acuerdo con Zeneli et al. (2021), otros retos en la modelación numérica consisten en: primero, la inclusión de la radiación en los modelos, especialmente en los casos que esta es dominante, segundo, la variación volumétrica del PCM por la diferencia en las densidades, la cual generalmente es menor en la fase líquida respecto a la fase sólida, dando como resultado una compresión del volumen durante la solidificación, que puede estar acompañada de formación de cavidades o porosidad en la forma final de la muestra. Por otro lado, si el cambio de volumen se da en un contenedor cerrado, las variaciones de densidad conducirán a un esfuerzo adicional inducido en las paredes del contenedor. Un tercer reto es modelar el PCM considerando la presencia de aire o un gas inerte en el dominio, con el propósito de considerar los efectos de la compresibilidad. Un cuarto aspecto, es la formación de cristales (dendritas) durante la solidificación, la cual resulta importante a la hora de evaluar el rendimiento del sistema de almacenamiento de energía por calor latente, ya que esta afecta la velocidad de fusión en el PCM.

Luego de realizar una revisión de las principales investigaciones relacionadas con la modelación de PCM encapsulado, se puede resaltar principalmente que la validación de los modelos se hace en muchos casos sin considerar la variabilidad de las propiedades térmicas con la temperatura, de manera general, estos estudios no verifican si las velocidades de experimentación (enfriamiento/calentamiento) de los modelos corresponden con las velocidades a las que se obtuvieron las propiedades entregadas por el fabricante. Por otra parte, no hay evidencia en la literatura del uso del método del calor específico efectivo aplicado únicamente al contenedor de PCM. A pesar del alto número de publicaciones realizadas en cuanto a la modelación numérica del proceso de cambio de fase y de las variadas recomendaciones que sugieren un estricto conocimiento de las propiedades termofísicas para una correcta modelación, así como la falta de un estándar para la determinación de las propiedades termofísicas en aplicaciones de almacenamiento térmico de energía, no existen publicaciones a la fecha dirigidas a la verificación del impacto de este último aspecto en la incertidumbre de los resultados numéricos.

En esta investigación se realiza una caracterización de las propiedades termofísicas de un PCM empleando diversas técnicas y consideraciones. Se varían las tasas de calentamiento/enfriamiento en las calorimetrías, lo que implica diferencias en los valores del inicio y fin del cambio de fase, así como diferencias entre los resultados del calor específico

y de la entalpía de transición. Los diferentes resultados de la caracterización se utilizarán en la modelación numérica con el propósito de establecer su impacto en el análisis computacional por CFD. Adicionalmente, se evaluará si es justificable el uso de simplificaciones como la aproximación de Boussinesq en la expansión volumétrica del proceso de cambio de fase, en términos de la precisión de los modelos y del costo computacional.

CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para determinar las propiedades termofísicas del PCM utilizado, y se realiza una comparación de los resultados obtenidos respecto de los datos suministrados por un fabricante certificado en este tipo de materiales. Se presentan la estimación de las propiedades como la entalpía de fusión, el calor específico, la conductividad térmica y las densidades en estado sólido y líquido. Debido a la necesidad de caracterizar materiales para aplicaciones particulares que involucran almacenamiento de energía térmica por calor latente en diferentes tipos de aplicaciones, también se presentan procedimientos de caracterización de bajo costo, los cuales pueden ser utilizados por investigadores, diseñadores y fabricantes de equipos sin la necesidad de disponer de equipos prohibitivos financieramente. También se realizan comparaciones de los resultados obtenidos por estos métodos, respecto a la metodología convencional con que típicamente se caracterizan dichos materiales.

3.1 PCM de prueba

En el desarrollo de aplicaciones o dispositivos que almacenan energía térmica, así como en la validación de modelos numéricos que ayuden a predecir el comportamiento de PCMs en operación, se requiere una caracterización adecuada de los materiales a utilizar o modelar. Para validar los métodos utilizados en esta investigación, se realizó la caracterización experimental de la parafina comercial RT45 distribuida por Rubitherm®, la cual es utilizada frecuentemente en aplicaciones de almacenamiento térmico de energía y cuentan con certificación RAL. Las propiedades térmicas indicadas por el fabricante se encuentran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades térmicas del PCM estudiado.

Propiedad	RT45
Rango de fusión [°C]	41-46
Rango de solidificación [°C]	46-40
Capacidad de almacenamiento térmico [kJ kg ⁻¹]	160
Calor específico (ambas fases) [kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]	2
Densidad sólida [kg m ⁻³]	880
Densidad líquida [kg m ⁻³]	770
Conductividad térmica (ambas fases) [W m ⁻¹ K ⁻¹]	0.2
Expansión volumétrica [%]	12

Para el desarrollo de esta investigación, se realiza la caracterización de las principales propiedades termofísica mediante DSC y utilizando el método T-History. El objetivo es obtener experimentalmente las curvas de entalpía – temperatura (h-T) y también determinar los respectivos valores para el calor específico en la fase sólida y líquida, el T-history fue utilizado debido a su sencillez y bajo costo, y los resultados fueron comparados con las mediciones en DSC. De acuerdo con la literatura, ambos métodos tienen sus bondades y

limitaciones, que generan que en algunos casos sea más conveniente utilizar uno respecto del otro, por ejemplo, en el caso de tener muestras que presenten subenfriamiento, se hace más recomendable el uso del T-History, ya que con el DSC no se podrá obtener una medida representativa de la variación de la entalpía con la temperatura. Si se cuenta con un material que sea poco homogéneo también será más útil emplear el T-History, toda vez que los tamaños de muestra utilizados en el DSC son de unos cuantos miligramos, mientras que para el T-History es de varios gramos, por lo tanto, será más complicado obtener una muestra representativa en materiales poco homogéneos en tamaños de muestra pequeños. Una de las mayores limitantes del T-History radica en el control de temperatura, para el caso del dispositivo desarrollado para este trabajo, el rango de temperatura estuvo entre 18°C y 80°C, mientras que para el DSC disponible el rango es entre -90°C hasta los 550°C, este último es un equipo más versátil, robusto y con capacidad para evaluar casi la totalidad de las sustancias orgánicas e inorgánicas utilizados en la actualidad en aplicaciones de almacenamiento térmico de energía.

3.2 Determinación de propiedades termofísicas por DSC

A diferencia de un material puro donde el cambio de fase se da a temperatura constante, los materiales disponibles comercialmente para aplicaciones de almacenamiento térmico de energía se fabrican a partir de mezclas de distintos compuestos. La parafina comercial RT45 tiene un rango declarado de temperaturas para la fusión entre los 41°C y 46°C, de acuerdo con su fabricante. Estos valores son contrastados mediante la técnica DSC con la cual se pueden determinar el calor latente de fusión, las temperaturas de inicio y final del cambio de fase, así como los valores de los calores específicos.

El proceso de evaluación, adquisición y procesamiento de datos se realizó con el equipo DSC 250 de la serie Discovery (fabricado por TA Instruments, Newcastle, DE, USA), mostrado en la Figura 3.1. Este equipo de medición funciona acoplado a un sistema de enfriamiento refrigerado (RCS 90) y permite realizar experimentos en un rango entre -90 °C hasta los 550 °C. Para el análisis de los resultados se empleó el software Tríos®, dentro del laboratorio de mecánica aplicada de la planta piloto de la Universidad de Córdoba, en el campus Berastegui.



Figura 3.1. Equipo experimental para las calorimetrías

3.2.1 Calibración del equipo DSC

El primer paso antes de obtener las propiedades de los materiales a través del DSC es realizar las calibraciones del Tzero, la constante de celda y la temperatura del equipo DSC. La calibración del Tzero consiste en determinar respectivamente la resistencia y capacitancia de las celdas, para la cual se requiere de dos experimentos, ejecutados bajo el mismo programa de temperaturas. El primero de los experimentos, se realiza con la celda vacía (línea base) mientras que el segundo se realiza con dos discos de zafiro colocados directamente sobre los sensores de la muestra y referencia. La calibración se debe realizar a velocidades de calentamiento relativamente altas ($20^{\circ}\text{C min}^{-1}$) con el fin de obtener una calibración más precisa de los valores de capacitancia y resistencia de los sensores térmicos. Para la calibración de la constante de celda se emplea un material de referencia, en este caso se calienta una muestra de indio y se calcula su calor de fusión, el cual es comparado con su valor teórico (156.6°C , ΔH fusión es 28.71J g^{-1}), la relación entre ambos permite obtener la constante de celda (Ecuación (26)). De igual manera, la calibración de temperatura consiste en comparar la temperatura del inicio de la fusión obtenido con respecto al valor teórico. Se debe garantizar que la muestra esté esparcida completamente sobre la base del crisol, para ello se deberá previamente configurar una prueba con la isoterma por encima de la temperatura de fusión del material a ensayar.

$$\text{Constante de celda} = \frac{\Delta H_f(\text{Teórico})}{\Delta H_f(\text{Medido})} \quad (26)$$

Para la determinación de la entalpía como la capacidad calorífica mediante el DSC se requieren dos calibraciones adicionales a la calibración de sensor Tzero del calorímetro de acuerdo con lo indicado en la norma ASTM D4419-90 (2015), las cuales son definidas a continuación:

Calibración línea base

El programa de calibración se utiliza para calcular los valores de pendiente y compensación necesarios para aplanar la línea base y poner a cero la señal de flujo de calor. La calibración y verificación de la línea de base se realizó calentando una celda vacía en un rango de temperatura que estuvo entre -90°C a 400°C , a una velocidad de calentamiento específica en $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e isothermas de 5 minutos en los puntos extremos. El cambio de señal en la línea base debe ser menor a 0.1 mW . Las velocidades fueron ajustadas de acuerdo con cada uno de los ensayos realizados, puesto que los mismos requieren igualdad en los valores de las rampas de calentamiento/enfriamiento. En pruebas con velocidades muy bajas ($\leq 0.5^{\circ}\text{C min}^{-1}$), las temperaturas de inicio y final de la prueba fueron ajustadas unos cuantos grados por encima y por debajo del cambio de fase considerando el tiempo de duración de las pruebas.

Calibración de entalpía (constante de celda) y temperatura

La calibración de constante de celda está basada en la fusión de un material estándar, donde el calor de fusión calculado se compara con el valor teórico, a partir de esta relación se calcula

la constante de celda. La calibración de temperatura se calcula como la diferencia entre la temperatura de fusión medida del estándar y la temperatura de fusión conocida. La calibración se realizó con 5 mg c.a. de indio con temperatura de fusión de 156.6 °C y una entalpía de fusión de 28.71 J g⁻¹. Se utilizaron crisoles de aluminio para la muestra y la referencia. Los crisoles se sellaron en la prensa y se llevaron a la celda respectiva para la muestra y referencia en el DSC 250.

Previo a la caracterización es importante definir cuáles serán las velocidades de enfriamiento/calentamiento que se utilizarán y de tal modo que se logre independencia en los resultados finales.

3.2.2 Tasa de enfriamiento/calentamiento del DSC

Uno de los aspectos más importantes consiste en determinar cuál es la rampa de velocidades que se utilizará durante la calorimetría, ya que, aunque el valor de la entalpía permanezca constante, si cambiará el resultado obtenido para las curvas de calor específico en cada caso. Como se comentó anteriormente, la norma ASTM D4419 regula el procedimiento para obtener las temperaturas de transición en ceras derivadas del petróleo a través de la calorimetría diferencial de barrido, para ello especifica una tasa de 10 °C min⁻¹ ± 1 °C min⁻¹ hasta 20°C ± 5°C más allá de la fusión. Sin embargo, con el objetivo de ver su efecto en la modelación computacional del proceso de cambio de fase, se han escogido las velocidades de 20, 10, 5, 1, 0.5°C min⁻¹ para realizar la evaluación experimental.

3.2.3 Preparación de las muestras

La preparación de los materiales evaluados por DSC consiste fundamentalmente en tomar unos cuantos mg de la muestra (generalmente es entre 5 a 20 mg dependiendo del equipo) y adicionarlos con una pinza en los crisoles que serán utilizados para la evaluación experimental, sin embargo, en este punto es importante tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- Con el fin de evitar reacciones durante la medición que puedan dañar el equipo, es necesario que los crisoles a utilizar sean compatibles con las muestras. Se emplearon crisoles de aluminio, el cual es recomendado para trabajar con cualquier material no metálico con temperaturas inferiores a los 600°C.
- El crisol no debe ser llenado hasta el tope con la sustancia a evaluar, debido a que, al fundirse la muestra las variaciones volumétricas pueden dañar al equipo.
- La base de los crisoles debe ser lo más plana posible evitando cualquier deformación durante su manipulación, de tal modo que se garantice un buen contacto térmico entre la base del crisol y las plataformas del horno.
- Se debe realizar un precalentamiento de la muestra a una temperatura superior a la de fusión, para garantizar homogeneidad en el crisol y que no se presenten burbujas de aire entre la muestra y la base del portamuestras.

Las muestras deben ser pesadas y los valores son registrados en cada medición, posteriormente son selladas con las respectivas tapas por medio de una prensa especializada. Seguido a esto se ubican los crisoles al interior de la recámara del horno, para finalmente iniciar el programa de temperaturas fijado para cada ensayo. En la Figura 3.2 se presentan algunos dispositivos utilizados durante la preparación de las muestras.



Figura 3.2. Dispositivos utilizados para la preparación de la muestra. (a) Prensa, (b) crisol y tapa (c) balanza analítica.

3.2.4 Temperaturas iniciales y finales, y entalpía de cambio de fase.

Para la determinación de las propiedades termofísicas por calorimetría, se realizaron tres mediciones para cada ensayo de calentamiento y enfriamiento, con el fin de corroborar la consistencia y sensibilidad de las mediciones experimentales. Las velocidades de enfriamiento y calentamiento utilizadas fueron de 0.5, 1, 5, 10 y 20°C min⁻¹. La Figura 3.3 muestra los resultados obtenidos experimentalmente para las pruebas de calentamiento, se evidencia que a medida que la tasa de calentamiento se hace menor, el rango de temperaturas de fusión se hace más estrecho y la temperatura pico máxima se desplaza a la izquierda continuamente.

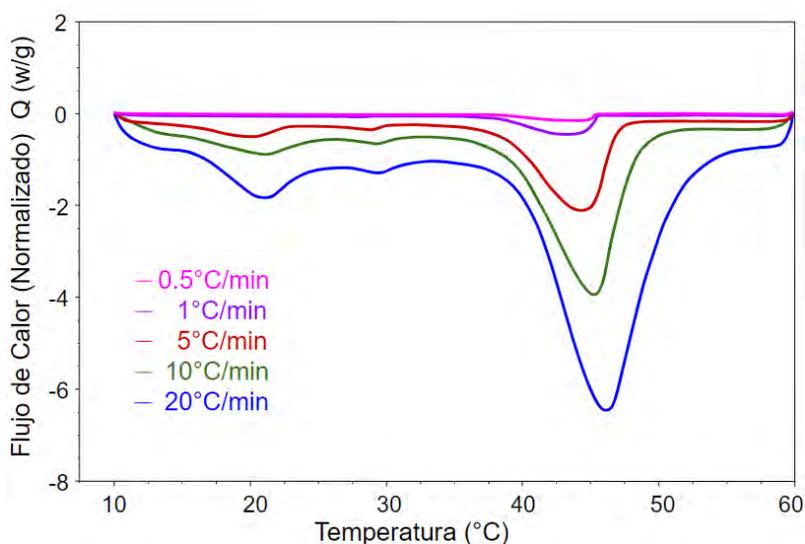


Figura 3.3. Resultados de las calorimetrías durante las pruebas de calentamiento.

Peñalosa (2015) indica que además de la variación de la tasa de enfriamiento/calentamiento en la experimentación, existen otros factores que pueden afectar significativamente los valores de entalpía de cambio de fase de determinados materiales, tales como las variaciones en los tamaños de muestra y la ausencia de equilibrio térmico al inicio de los ensayos. Con el objetivo de minimizar la variabilidad en los resultados, se estableció un tamaño de muestra entre 5 a 6 mg e isothermas de 5 minutos al inicio y final de cada prueba.

Los puntos para determinar el inicio y final del cambio de fase, la entalpía y la temperatura de cambio de fase, son descritos utilizando un termograma DSC como el mostrado en la Figura 3.4, el cual fue obtenido a una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, en él se pueden apreciar dos picos durante la fusión: un pico menor que corresponde a un cambio de fase sólido-sólido a una temperatura de 28.7°C y un pico mayor a 44.6°C , el cual es el punto de fusión del material a esta velocidad, en el que se da el cambio de fase de sólido a líquido. Se pueden identificar también, el valor del inicio del cambio de fase, definido como la intersección entre la tangente a la pendiente ascendente máxima del pico y la línea de base de la muestra extrapolada, de manera análoga se puede obtener el final del cambio de fase. Los puntos A y B representan el inicio o final del cambio de fase dependiendo si la prueba es en enfriamiento o calentamiento.

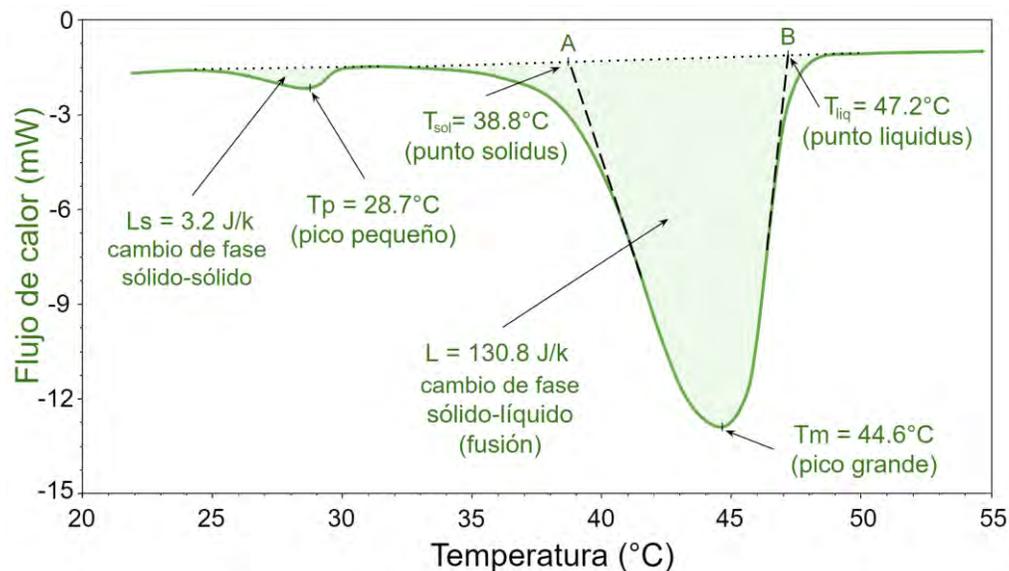


Figura 3.4. Termograma DSC obtenido a una velocidad de calentamiento de 5°C/min .

La Figura 3.5 presenta las variaciones en los resultados de las temperaturas de inicio (onset) y final (endset) del cambio de fase, así como la temperatura de transición con respecto a la entalpía de transición obtenidas por DSC durante las pruebas en fusión. Se puede evidenciar a partir de la gráfica que a medida que la rampa de calentamiento se hace menor, el inicio de la fusión, el final del cambio de fase y los valores pico de la transición se desplazan hacia un valor de menor temperatura.

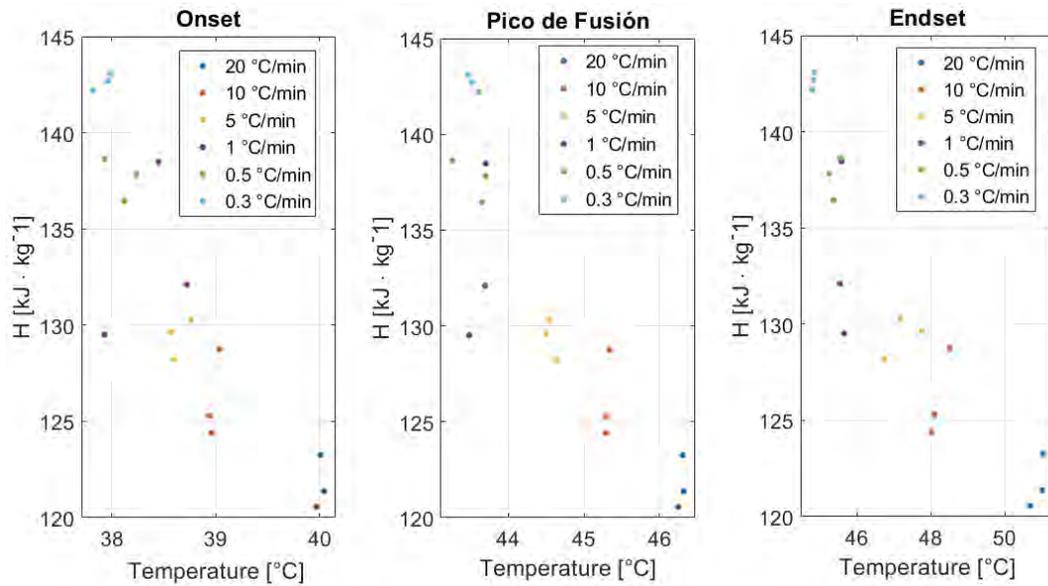


Figura 3.5. Variación de las temperaturas en puntos inicial, final y de cambio de fase en los ensayos experimentales de calentamiento con respecto a la entalpía de transición.

Los valores obtenidos experimentalmente para las distintas velocidades de enfriamiento se ilustran en la Figura 3.6, en ella se puede apreciar que las temperaturas de solidificación están entre 43 y 45°C y a medida que se disminuye la rampa de enfriamiento este valor tiende a subir. Se observa también que el pico de transición de fase es cercano a los 40°C para rampas de enfriamiento mayores, y cercana a los 44°C para rampas menores. El final de la solidificación se da entre los 30 y 38°C dependiendo de la rampa de enfriamiento utilizada, en este caso para velocidades de enfriamiento de 1 a 0.5°C min⁻¹ la solidificación se da a temperaturas cercanas a los 38°C.

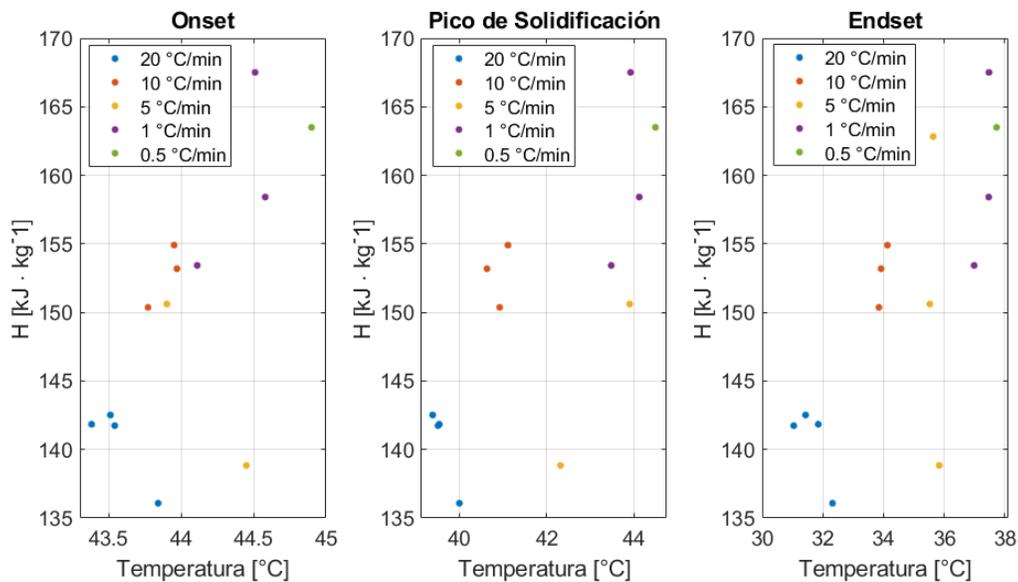


Figura 3.6. Variación de las temperaturas en los puntos inicial, final y de cambio de fase de la solidificación experimental con respecto a la entalpía de transición.

Al superponer los resultados obtenidos por DSC, es evidente la diferencias entre los valores tomados para cada rampa experimental, como lo ilustra la Figura 3.7. Se aprecia que en las pruebas de enfriamiento el inicio de la solidificación ocurre a temperaturas incluso mayores a las del pico de fusión para la prueba de calentamiento.

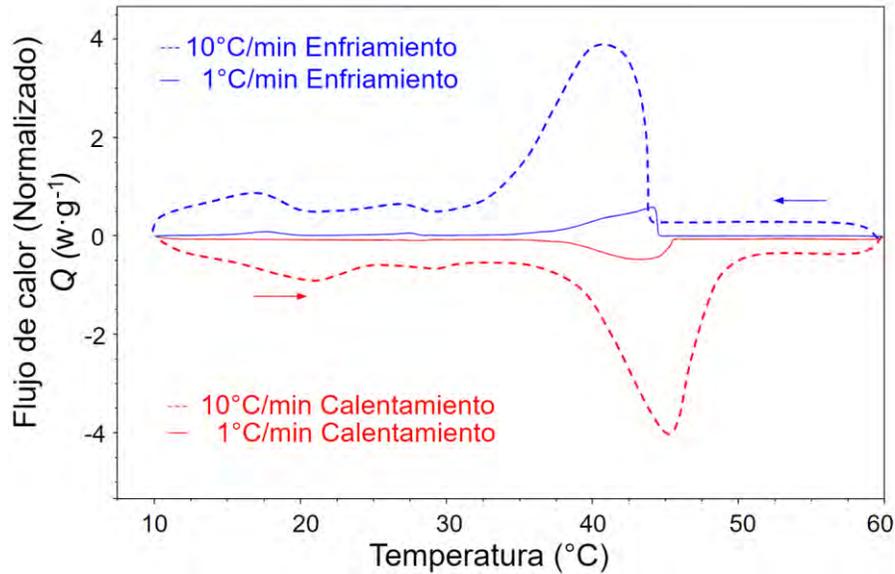


Figura 3.7. Diferencias entre los valores de las temperaturas de interés, de acuerdo con la velocidad experimental y tipo de ensayo (fusión/ solidificación)

Se puede apreciar también en las Figuras 3.8, 3.9 y 3.10 que al disminuir la rampa de calentamiento o enfriamiento las temperaturas de transición se acercan más entre sí.

Lo anterior también se puede evidenciar con un diagrama de Entalpía – Temperatura como el mostrado en la Figura 3.8, esta representación fue propuesta por Marín et al. (2003), la cual resulta útil para el análisis de acumuladores de energía. En la Figura 3.8 se puede ver que el proceso de cambio de fase para las muestras estudiadas presenta histéresis, la cual explica por qué el inicio del cambio de fase son distintos tanto en enfriamiento como en calentamiento. Se puede ver que las pendientes de los tramos inicial y final representan los valores del calor específico en los estados sólido y líquido, también es de esperar que, si la sustancia fuese pura, el cambio de fase se presentará como una línea vertical a un valor de temperatura específico, pero para materiales como las parafinas el cambio de fase se da en un rango desde una temperatura T_{m1} a una temperatura T_{m2} . Se presenta también en la Figura 3.8 que el valor de H_m corresponde a la energía requerida para el cambio de fase, mientras que el fabricante en este caso reporta el valor de H_s , el cual representa una combinación de calor latente y calor sensible en el rango de temperatura indicada.

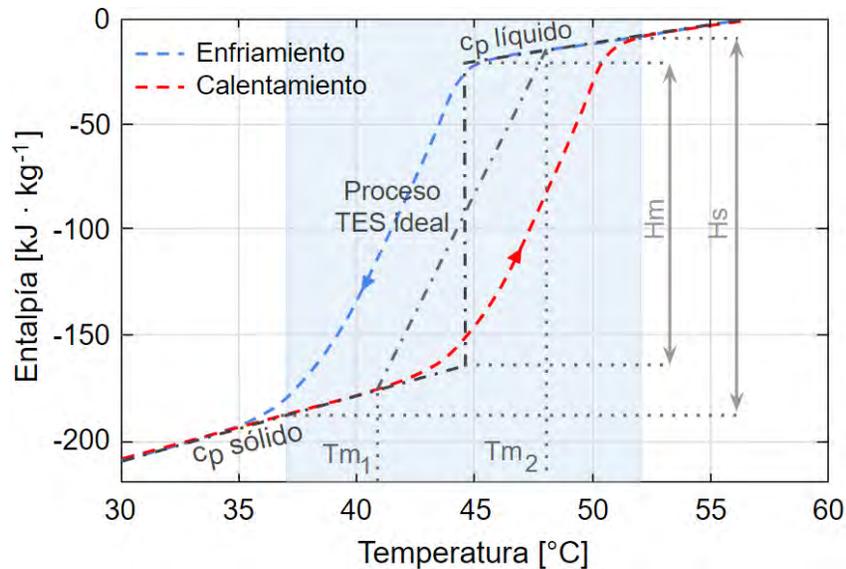


Figura 3.8. Comportamiento del PCM durante las pruebas de enfriamiento y calentamiento

El rango de temperatura útil para almacenar energía térmica es generalmente pequeño en las distintas aplicaciones TES. Por ejemplo, en el caso de un colector solar de aire para aplicación de secado de granos y que involucra PCM, puede requerir mantener la temperatura interior por encima de los 32°C y se recarga durante el día con radiación que calienta el aire interior por encima de los 57°C, si se considera que parte del calor se está cediendo al proceso, solo se dispondrá de un intervalo para el almacenamiento efectivo. En algunos casos los niveles de radiación no alcanzarán los valores deseados por lo que el proceso de fusión será incompleto. Por lo tanto, para una implementación exitosa se deben conocer las curvas de entalpía versus temperatura con una incertidumbre asociada a la temperatura mayor que el rango de temperatura accesible.

Las curvas de h - T resultantes se ilustran en la Figura 3.9 y Figura 3.10. Para su construcción se supuso que la entalpía de referencia es 0 a 55 °C, de tal modo que fuesen comprobables entre sí los resultados. En ambas figuras, se puede evidenciar que los procesos de fusión y solidificación presentan histéresis y a medida que la tasa de enfriamiento/calentamiento se hace menor, más se aproximan entre sí las curvas. La Figura 3.9 muestra las curvas h - T resultantes para las velocidades con mayor rampa de enfriamiento/calentamiento (5, 10 y 20 °C min⁻¹), se puede evidenciar que el desplazamiento entre las curvas a velocidades de 20 °C min⁻¹ es cercano a los 5°C de diferencia (de acuerdo con el procedimiento RAL), mientras que para rampas de 5 °C min⁻¹ el desplazamiento entre curvas es alrededor de 2 °C.

La Figura 3.10 muestra que las pruebas en calentamiento a velocidades de 1 y 0.5 °C min⁻¹ presentan muy poca variación. Se observa que para las curvas de 1°C min⁻¹ tanto en enfriamiento como en calentamiento las diferencias son menores a 1°C entre ellas. Adicionalmente se observa que los resultados a 0.3 °C min⁻¹ son casi idénticos a los obtenidos a 0.5 °C min⁻¹. Desafortunadamente las pruebas en enfriamiento presentaron algunas inconsistencias a baja velocidad y ruido excesivo por lo que no pudieron ser comparadas con los mismos resultados en calentamiento, debido a la precisión del equipo bajo estas

condiciones. En la Figura 3.10, se puede evidenciar el desplazamiento de las curvas h - T durante el enfriamiento, las cuales se marcan con un círculo rojo punteado. Esta es una de las razones por la cual no se tienen en cuenta las mediciones en enfriamiento a bajas velocidades, debido a su baja reproducibilidad. Lázaro et al. (2013) aseguran que, si las líneas base son inestables se hace imposible determinar la entalpía frente a la temperatura. Peñalosa (2015) confirma que para las pruebas en enfriamiento utilizando calorímetros refrigerados con nitrógeno líquido como el utilizado en esta investigación, no aseguran un buen control de temperatura a velocidades bajas.

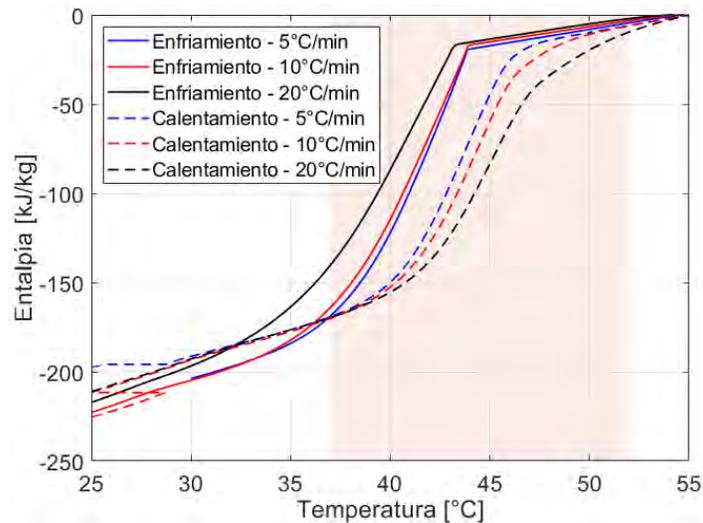


Figura 3.9. Resultados de las entalpías de transición para rampas de enfriamiento/calentamiento de 20, 10 y 5 °C/min.

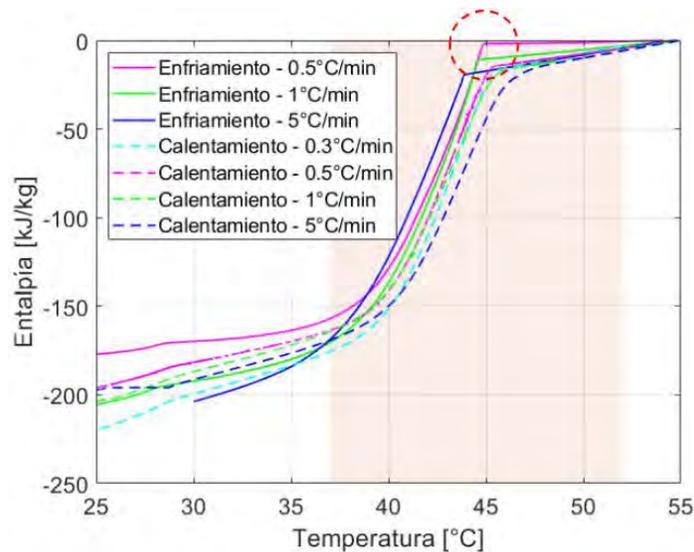


Figura 3.10. Resultados de las entalpías de transición para rampas de enfriamiento/calentamiento de 5, 1, 0.5 y 0.3 °C/min.

En la Figura 3.9 se distingue el rango proporcionado por el fabricante para el PCM RT45, que está comprendido entre las temperaturas de 37 °C a 52 °C. Sin embargo, para los datos utilizados en la modelación de PCMs se utilizarán los valores de entalpías identificados entre los puntos de inicio y final del cambio de fase obtenidos en las calorimetrías.

3.2.5 Calor específico.

Para la determinación del calor específico se utilizó el procedimiento indicado en la norma ASTM E 1269. Los datos son procesados con el Software TRIOS del equipo DSC, sin embargo, a bajas velocidades de enfriamiento ($\leq 0.5^\circ\text{C min}^{-1}$) se presentaron inconvenientes al ejecutar el proceso de transformación de los datos mediante el procedimiento ASTM para la obtención de la curva c_p vs Temperatura, debido a los problemas con el sistema de enfriamiento e inestabilidades en las líneas base descritos anteriormente, por lo que no fue posible la obtención de las curvas $c_p - T$.

La Figura 3.11 muestra los resultados obtenidos para el calor específico con respecto a la temperatura, se observa la existencia de dos transformaciones sólido-sólido antes de que ocurra el cambio de fase sólido-líquido. Para las velocidades menores se observa que el pico cada vez se hace mayor, mientras que se estrecha el rango de temperaturas. Para el caso de calentamiento, las curvas de c_p se desplazan hacia la izquierda, mientras que lo contrario ocurre en las pruebas de enfriamiento.

En términos generales los valores de calor específico en las fases líquida y sólida son constantes, siendo en la fase sólida casi el doble que para la fase líquida, este resultado difiere con lo suministrado por el fabricante, el cual reporta un mismo valor en ambas fases.

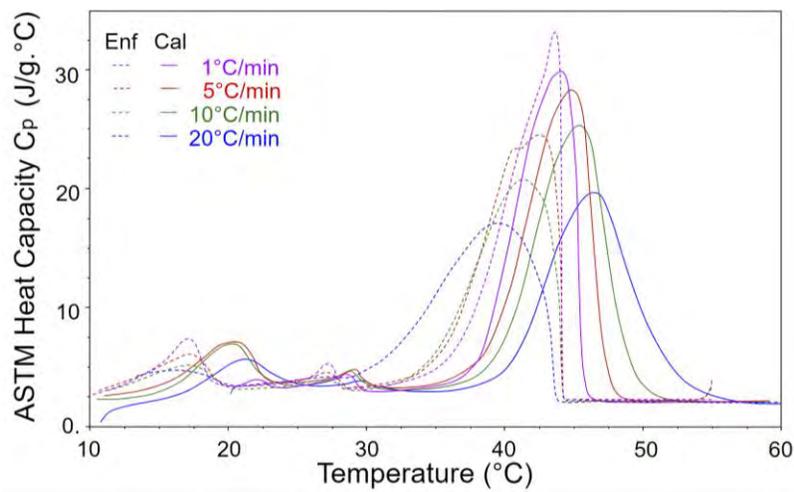


Figura 3.11. Resultados del calor específico de acuerdo con el procedimiento ASTM

3.3 Determinación de propiedades por medio del T-History.

Siguiendo el método T-History descrito en el capítulo anterior, se realiza la determinación durante el proceso de enfriamiento de las propiedades tales como la temperatura de cambio de fase, entalpía de fusión y calores específicos.

Badenhorst (2017) realizó un análisis crítico del T-history y sus variaciones, distinguiendo tres variantes como consecuencia de los requerimientos que se deben satisfacer en el experimento original. La primera es asumir que en el método, el coeficiente de transferencia de calor es constante en función de la temperatura (Marín et al., 2003). Sin embargo, el

cambio de fase para la muestra ocurre a temperatura relativamente constante durante un periodo largo de tiempo, mientras que para la referencia se da durante un tiempo mucho más corto. En el segundo método se asume que el coeficiente de transferencia de calor es constante en función del tiempo (Kravvaritis et al., 2010). El montaje es similar al del Marín et al. (2003) salvo que se utiliza una cámara térmica donde se alojan las muestras, la cual puede ser enfriadas o calentada. En este caso el cálculo de convección libre no es estrictamente válido ya que la fuente de calor conducirá inevitablemente a convección forzada adicional a la convección natural. Es por esto que se realiza un balance de energía en un mismo instante de tiempo para la muestra y la referencia, en vez de realizarlo por los periodos de tiempo en que la temperatura de la muestra y la referencia son las mismas. Por lo que se requiere reformular el método utilizando la capacidad calorífica efectiva en vez de la entalpía. Finalmente, en el tercer modelo se desprecia el coeficiente de transferencia de calor. Para ello, las muestras se alojan en contenedores fuertemente aislados, generando que el coeficiente de transferencia de calor sea prácticamente irrelevante en el análisis (Lázaro et al., 2006).

De acuerdo con lo anterior queda claro que no existe un único montaje estrictamente a seguir para el T-history. Adicionalmente, el mismo montaje puede ser utilizado junto con las ecuaciones apropiadas para estimar las temperaturas de inicio y final del cambio de fase, así como la entalpía de cambio de fase y los valores de capacidad térmica efectiva. En este caso se considera un montaje sencillo, en el que la muestra y la referencia se encuentran aisladas, con el fin de que las velocidades de enfriamiento sean lo más pequeña posible y que las temperaturas de la probeta sean uniformes en la sección transversal.

3.3.1 Preparación de las muestras

Las muestras son pesadas y envasadas en estado líquido en tubos de ensayos. El procedimiento original no establece dimensiones de los tubos a utilizar, pero recomienda que la relación entre la longitud y el diámetro sea lo mayor posible. Durante esta etapa experimental, se utilizaron tubos de ensayo comerciales de 15 mm de diámetro y 150 mm de altura, se registraron los valores de las masas de cada una de las muestras de agua doblemente destilada, la cual es utilizada como sustancia de referencia, de igual modo, se registraron las masas de las muestras de parafina y de los respectivos tubos contenedores. Se sellaron herméticamente las muestras y se introdujeron termopares hasta una altura de 5 cm desde la base inferior del tubo, como se aprecia en la Figura 3.12.



Figura 3.12. Llenado y sellado de las muestras de PCM y agua (sustancia de referencia) del T-History.

La evolución de las temperaturas al interior de las muestras y la referencia fue monitoreada por medio de un sistema de adquisición de datos Applent AT4208 de 8 canales, cuya precisión es de $0.2\% \pm 1^\circ\text{C}$. Se utilizaron termopares tipo K (cromel/alumel) y con una frecuencia de muestreo mínima de 1 Hz, el cual se muestra en la Figura 3.13.



Figura 3.13. Dispositivo para la adquisición de datos de temperatura AT4208

El proceso de llenado de los tubos con parafina se hizo en estado líquido hasta donde se alcanza el 80% de su volumen total, representado así el nivel máximo que se alcanza durante la experimentación, generando adicionalmente un espacio de aire entre las muestras y la tapa del montaje. Para cada montaje se definieron las temperaturas de inicio del proceso, el cual fue de 15°C por encima de la temperatura de fusión reportada por el fabricante (i.e. 60°C para el PCM RT45).

Se empleó un baño térmico, como el mostrado en la Figura 3.14, dentro del cual se sumergieron las muestras en los tubos hasta alcanzar un equilibrio térmico a esa temperatura.



Figura 3.14. Baño térmico utilizado en la experimentación

Una vez calentadas las muestras hasta la temperatura deseada, se extrajeron del baño térmico y se alojaron en una cámara con tres compartimientos, en los cuales se depositaron los tubos con muestra de parafina en los extremos de la cámara, mientras que en el centro se ubicó la muestra de agua. El proceso de enfriamiento se hizo controlando la temperatura del recinto donde se realiza el montaje experimental, y se monitorea la temperatura ambiental por medio del sistema de adquisición de datos de temperatura.

La Figura 3.15 muestra que las probetas son ubicadas en posición vertical y son aisladas mediante espuma de poliestireno expandido, con el fin de lograr una resistencia a la conducción dentro de los tubos mucho menor que la resistencia exterior a través del aislante

y la capa límite del fluido, y garantizar que la distribución de temperatura al interior de la muestra fuese uniforme. El aislamiento exterior de la nevera también cumple el papel de atenuar las corrientes convectivas del exterior. En especial en montajes sin aislamiento de las muestras, como fue el caso del método original propuesto por Yinping & Yi (1999).

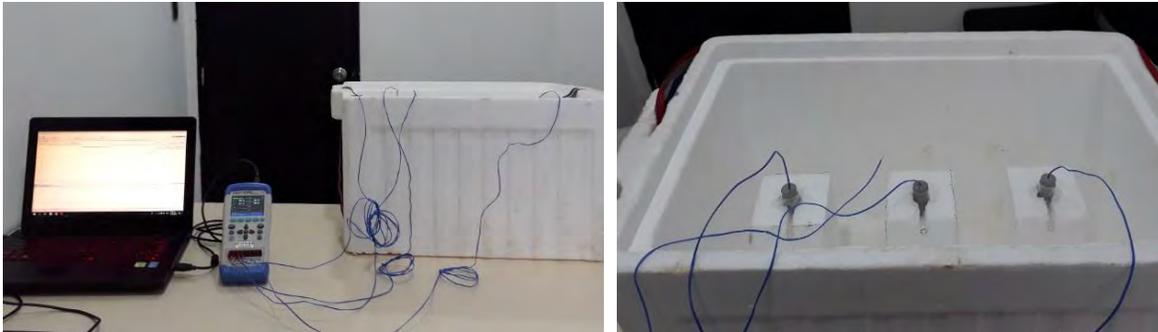


Figura 3.15. Montaje experimental del método T-History

3.3.2 Curva de calor específico y entalpía – temperatura

Los resultados de las curvas de enfriamiento, tanto para la referencia como para el PCM, son utilizados para la estimación de las propiedades termofísicas. Para ello, se utilizan los puntos de inflexión calculados por medio de la primera derivada de la curva de enfriamiento de la muestra de PCM en el T-history, con el objetivo de determinar las regiones de inicio y final del cambio de fase (T_I y T_s respectivamente en la Figura 3.16).

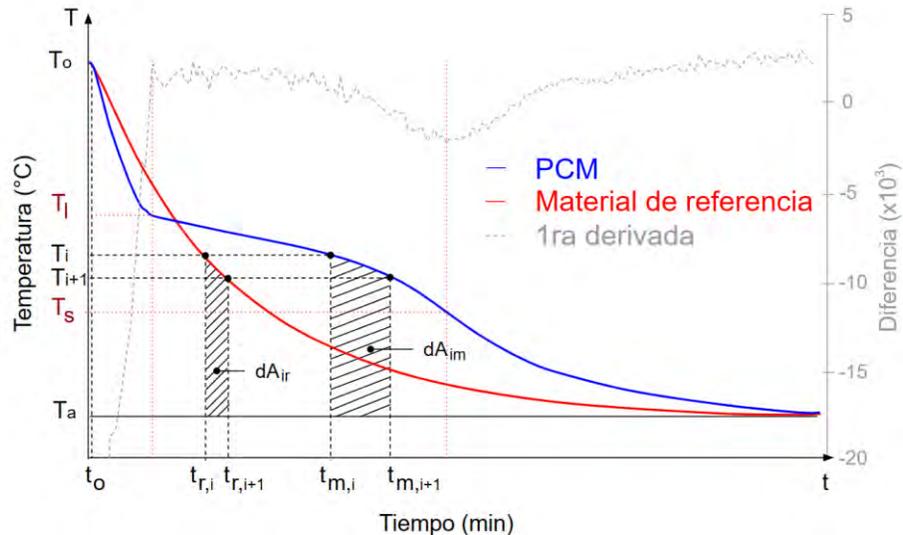


Figura 3.16. Resultados de la prueba de enfriamiento para el T-History.

La utilización del punto de inflexión de la curva PCM del T-history para determinar el inicio y final del período de cambio de fase fue introducido por Hong et al. (2004). La Figura 3.16 muestra que la primera derivada de la curva T-history del PCM se vuelve mínima en el final de la transición binaria del PCM al estado sólido. Esta derivada puede ser obtenida numéricamente a partir de $\Delta T/\Delta t$, sin embargo, se debe realizar un filtrado previo de los datos para no considerar puntos con igual temperatura. De acuerdo con Peck et al. (2006),

cuando la parafina no tiene problemas de subenfriamiento como en este caso, el principio de la solidificación puede ser adoptado como el punto en el que el valor diferencial cambia abruptamente (T_i en la Figura 3.16). Para el caso de las parafinas, la dificultad está en determinar el punto final del cambio de fase, ya que en este punto la variación en la curva de la derivada parece ser menor y más ancha. Sin embargo, una diferencia de 1 minuto en el tiempo conduce aproximadamente a variaciones en la temperatura de $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, y de acuerdo con los resultados de Hong et al. (2004) esto da una baja sensibilidad que permite realizar el cálculo aproximado, incluso sin un punto de inflexión preciso, obteniendo resultados de la entalpía de cambio de fase con errores inferiores al 3% respecto del DSC.

La Figura 3.17 presenta los valores de la tasa de enfriamiento obtenida en el ensayo T-history, la cual fue calculada a partir de la variación mínima de cada $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la curva de enfriamiento respecto a su correspondiente delta de tiempo. Se observa que la velocidad promedio está alrededor de los $0.2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

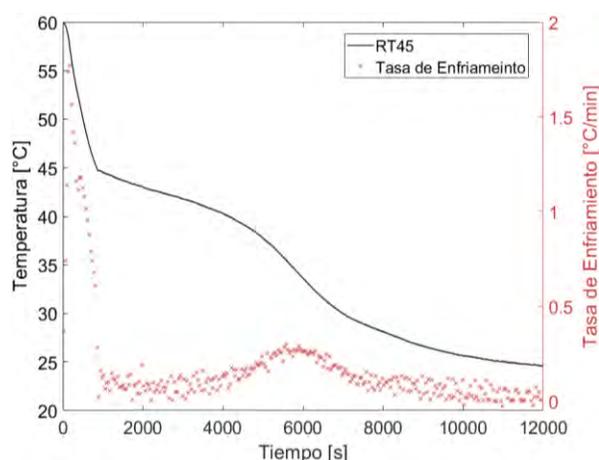


Figura 3.17. Tasa de enfriamiento experimental del T-history.

Los resultados comparativos entre la prueba T-history y las calorimetrías se ilustran en el diagrama h -Temperatura mostrado en la Figura 3.18. Al superponer los resultados experimentales del T-history se confirma su consistencia con los resultados esperados por el DSC a bajas velocidades

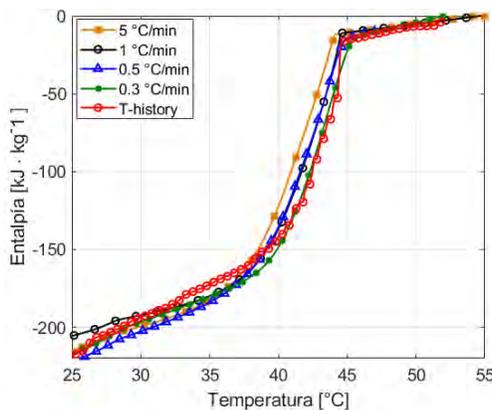


Figura 3.18. Curva comparativa h - T entre resultados del DSC y del T-history

Los valores de capacidad térmica efectiva ($c_{p,eff}$) son estimados utilizando las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente, a partir del método de retardo térmico propuesto por Kravvaritis et al. (2010). Los autores propusieron el cálculo del $c_{p,eff}(T)$ utilizando el método T-history original considerando los retrasos de tiempo entre el PCM y el fluido de referencia a las temperaturas T_i y T_{i+1} , de acuerdo con lo mostrado en la Figura 3.16. Para ello es necesario calcular las áreas bajo las curvas de enfriamiento de la siguiente manera:

$$dA_{im} \cong (T_i + T_{i+1} - 2T_a)(t_{m,i+1} - t_{m,i})/2 \quad (27)$$

$$dA_{ir} \cong (T_i + T_{i+1} - 2T_a)(t_{r,i+1} - t_{r,i})/2 \quad (28)$$

Por lo que se obtiene la siguiente expresión para $c_{p,eff}(T)$:

$$c_{p,eff}(T) = M dA_{im}/dA_{ir} - N \quad (29)$$

Donde:

$$M = (m_w c_{pw} + m_t c_{pt}) A_c / m_p A'_c \quad (30)$$

$$N = m_t c_{pt} / m_p \quad (31)$$

Donde m es la masa, c_p es el calor específico, y los subíndices w , t y p hacen referencia al agua, al tubo y al PCM respectivamente, y de manera análoga A_c y A'_c representan las áreas superficiales de los tubos que contiene el PCM y la referencia. La Figura 3.19 permite observar que los resultados obtenidos con el método propuesto son consistentes con las mediciones hechas con un DSC durante las pruebas en enfriamiento. Los resultados de la curva $c_p - T$ evidencia un incremento de la función en el intervalo del cambio de fase, sin embargo, el método presenta mucho ruido respecto de los resultados obtenidos por DSC, debido a la resolución y precisión del equipo de medición. La frecuencia de muestreo para el DSC es 10 veces mayor a la del T-history. La precisión del sensor de medición de temperatura del T-history es de $\pm 0.1^\circ\text{C}$, mientras que la precisión del DSC250 en las mediciones de temperatura es de $\pm 0.008^\circ\text{C}$, de acuerdo con la tecnología Tzero patentada por el fabricante (TA Instruments, 2019).

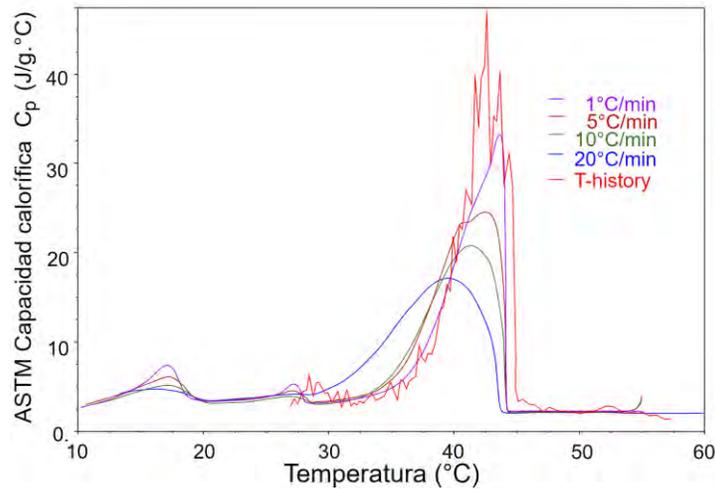


Figura 3.19. Capacidad térmica efectiva en función de la temperatura para el RT45

En la Tabla 3.2 se presentan los valores medios de las temperaturas de inicio y final, así como la entalpía de cambio de fase y los calores específicos en ambas fases obtenidas experimentalmente.

Tabla 3.2. Resultados de la caracterización termofísica.

Tasa fusión/ (solidificación) [°C min ⁻¹]	Fabricante	20	10	5	1	T- History
T _s [°C]	41 (40)	40 (32)	39 (34)	38.6 (35.7)	38.4 (37.8)	37
T _l [°C]	46 (46)	51 (43.5)	48.2 (43.9)	47 (44.1)	45.6 (44.4)	47
L [kJ kg ⁻¹]	160	121.72 (141.6)	126.15 (153)	129.37 (150)	133.36 (160)	164.45
c _{p,s} [J kg ⁻¹ °C ⁻¹]	2000	3400	3170	3400	4280	4350
c _{p,l} [J kg ⁻¹ °C ⁻¹]	2000	2200	2145	2250	3250	2220

(*) Datos en enfriamiento

Si se asume que los valores correctos son los de fabricante, se puede observar que las discrepancias entre los valores para la temperatura del estado sólido (T_s) son del 9.7%, mientras que para la T_l son del 4.8%. La diferencia para el calor liberado fue del 23.9%. En cuanto a los calores específicos, se obtuvo una diferencia de 114% para el estado sólido y del 62.5% en el estado líquido.

3.4 Determinación de la viscosidad.

Con el fin de introducir la viscosidad en función de la temperatura, se utilizó un viscosímetro Hoppler, conocido como viscosímetro de caída de bola. El equipo fue conectado a un equipo calentador-refrigerador, el cual ingresaba agua a la temperatura deseada para realizar el control de temperatura en el tubo de medición. El montaje utilizado se muestra en la Figura 3.20, en esta se puede observar que el viscosímetro está fijo a un soporte de tal manera que su eje tiene una inclinación de 10° con respecto a la vertical.

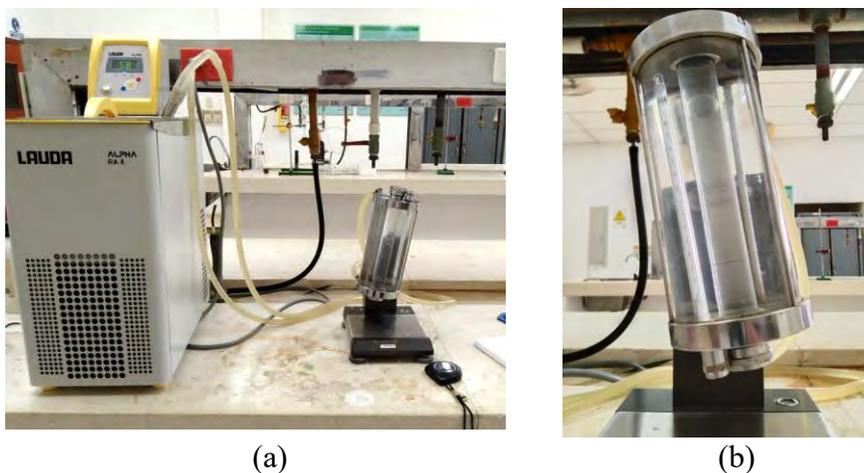


Figura 3.20. a) Montaje experimental para las pruebas de viscosidad. b) vista durante la experimentación.

Se realizaron seis mediciones calentando el material a 46, 50, 55 y 60°C. Se espera hasta que la temperatura al interior del equipo sea homogénea y se mide el tiempo de caída de una esfera de borosilicato. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Mediciones experimentales del ensayo de viscosidad

T=60°C	T=55°C	T=50°C	T=46°C
11.38	12.55	14.82	16.1
11.56	12.3	14.68	15.88
11.49	12.5	14.25	15.91
11.34	12.55	14.58	15.86
11.42	12.46	14.32	16.31
11.58	12.41	14.32	15.86

Ahora, la viscosidad dinámica η en ($mPa \cdot s$) se calcula usando la siguiente ecuación:

$$\mu = k(\rho_1 - \rho_2)t$$

dónde k es la constante de la bola, ρ_1 es la densidad de la bola y ρ_2 es la densidad del fluido a la temperatura de trabajo, ambas unidades en $g\ cm^{-3}$ y t es el tiempo de caída de la bola en segundos.

Los valores obtenidos para la viscosidad se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Valores individuales de la viscosidad a las temperaturas de evaluación

Temp	46°C	50°C	55°C	60°C
μ	0.0021	0.0019	0.0016	0.0015

A partir de los valores promedios de las mediciones se realiza una regresión de los resultados, la correlación adoptada fue:

$$\mu_l = 2.283 \times 10^{-7} T^3 - 3.501 \times 10^{-5} T^2 + 0.001734 T - 0.02587$$

3.5 Determinación de conductividad térmica.

Con el fin de suministrar la conductividad térmica del PCM, se siguió el procedimiento indicado en la norma ASTM D5334-08, para ello se empleó el equipo TK04 (Figura 3.21a), el cual puede medir la conductividad térmica de sólidos o fragmentos sólidos, pastas, polvos y líquidos viscosos en un rango de medición de 0.1 a $10\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$ y un rango de temperatura de -25 a 125°C. El principio de funcionamiento está basado en introducir una sonda de aguja en la muestra (Figura 3.21b), que es calentada con una potencia constante mientras se registra el aumento de temperatura con el tiempo dentro de la fuente lineal.

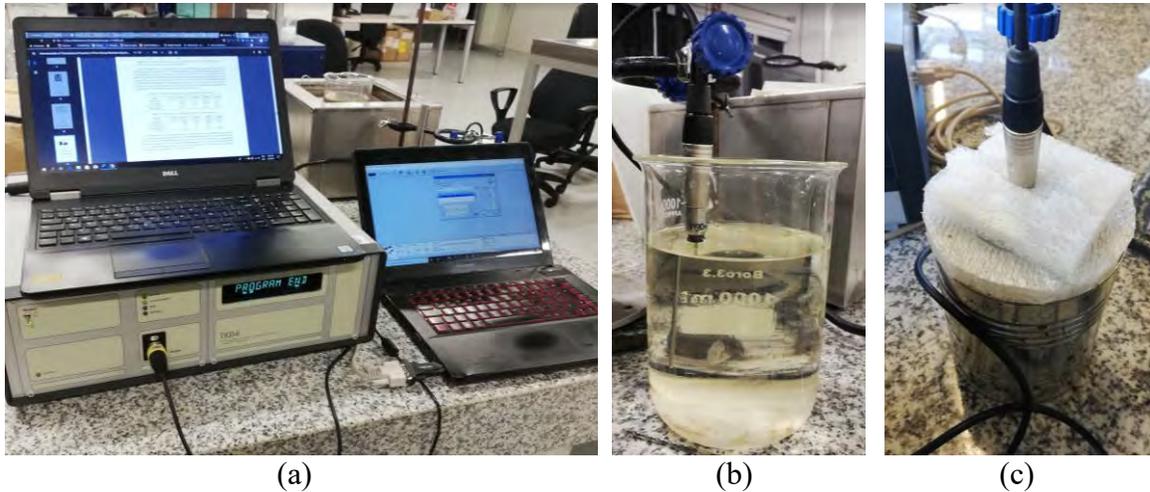


Figura 3.21. a) Equipo experimental para la determinación de conductividad térmica TK04 b) Medición en PCM con sonda vertical c) Medición en PCM líquido con aislamiento por las paredes.

Para contrarrestar los efectos asociados a la poca homogeneidad en este tipo de materiales, se realizaron 9 mediciones en estado sólido a 27°C , el resultado obtenido fue un valor promedio de $0.23 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ de acuerdo con lo presentado en la Figura 3.22. El valor mínimo fue de $0.218 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, mientras que el valor máximo fue de $0.237 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. El equipo de medición reporta una variación entre las medidas de $\pm 4.2\%$. Adicionalmente, se realizaron ensayos variando la temperatura por encima de la temperatura de cambio de fase, por medio de un baño térmico, con el fin de obtener la conductividad térmica en estado líquido, sin embargo, a pesar de aislar el montaje con poliestireno por la parte superior e introducir el montaje en un contenedor aislado con espuma por los costados y la base inferior (Figura 3.21c), fue difícil lograr el equilibrio térmico salvo en uno de los ensayos a 58°C , para el cual se obtuvo una conductividad térmica de $0.156 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Cabe indicar que el valor reportado por el fabricante fue de $0.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para ambas fases.

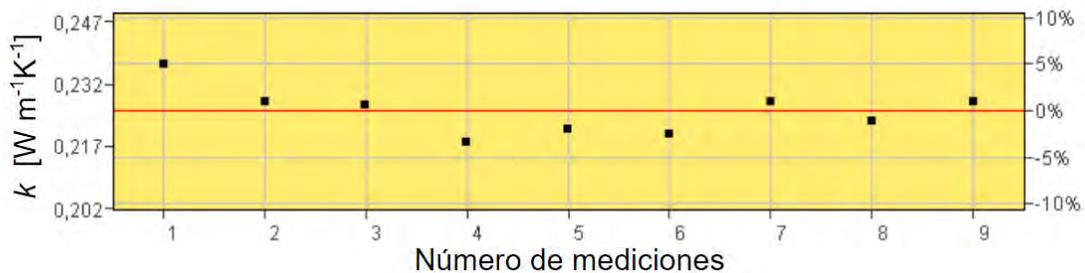


Figura 3.22. Resultados de la determinación experimental de la conductividad térmica

CAPÍTULO 4: EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL CAMBIO DE FASE ENCAPSULADO

En la sección 2.2.1.4 se presentaron algunos antecedentes relacionados con la modelación numérica de PCM encapsulados, los cuales requieren de una evaluación experimental para la respectiva validación de los modelos. Con el objetivo de controlar los parámetros que se utilizan en los modelos numéricos, en este trabajo se hace uso de montajes experimentales durante la fusión y solidificación de un PCM en contenedores cilíndricos. Para el desarrollo de los montajes experimentales ejecutados en este capítulo se utilizaron como base las configuraciones propuestas por Assis et al. (2007) y Ghosh & Guha (2018).

4.1 Fusión del PCM en contenedores cilíndricos

La Figura 4.1 muestra un esquema del montaje experimental desarrollado para el seguimiento de la evolución de la fracción fundida al interior del PCM. El montaje consistió en un tanque de agua, una probeta cilíndrica de vidrio borosilicato, medidores de temperatura, un baño térmico, control PID para el calentador eléctrico y un sistema de adquisición de datos de 8 canales con termopares tipo K. Durante la experimentación, el agua se mantuvo a temperatura uniforme mediante agitación constante (agitador eléctrico no mostrado en el esquema) para evitar la estratificación térmica del agua.

Para la experimentación se utilizaron dos contenedores cilíndricos comerciales: el primero de 2.2 cm de diámetro exterior, 1.8 mm de espesor y 15.5 cm de longitud. El segundo de 3 cm de diámetro exterior, 2 mm de espesor y 25 cm de longitud. La temperatura de cambio de fase del PCM es de 45°C, a partir de esto se utilizaron tres condiciones de temperatura para el agua al interior del tanque para cada ensayo, definiendo así los excesos como: $\Delta T = 5, 10$ y 15°C. Una vez que se alcanza la temperatura uniforme en el tanque, se introduce el contenedor cilíndrico parcialmente lleno con PCM RT45 (hasta el 80% de su volumen) hasta una profundidad que garantizaba que el nivel de PCM quede por debajo del nivel del agua.

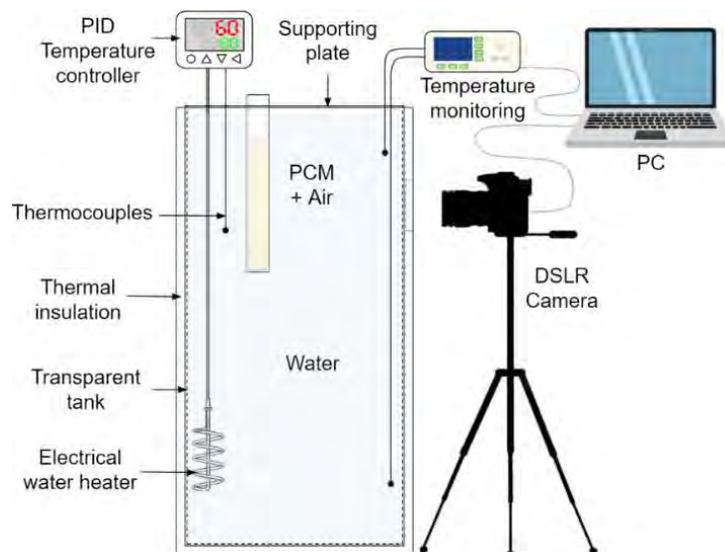


Figura 4.1. Configuración experimental para el seguimiento del proceso de fusión del PCM

El seguimiento de los frentes de fusión se hizo por medio de una cámara DSLR Nikon D5200, con la cual se tomaron fotografías cada 5 segundos desde la inmersión de la muestra en el baño térmico. Para obtener un mejor contraste en las fotografías, se usó iluminación artificial en la parte posterior del montaje. El PCM al ser un líquido transparente, se pueden identificar las áreas sólidas de las líquidas de acuerdo con lo presentado en la Figura 4.2.

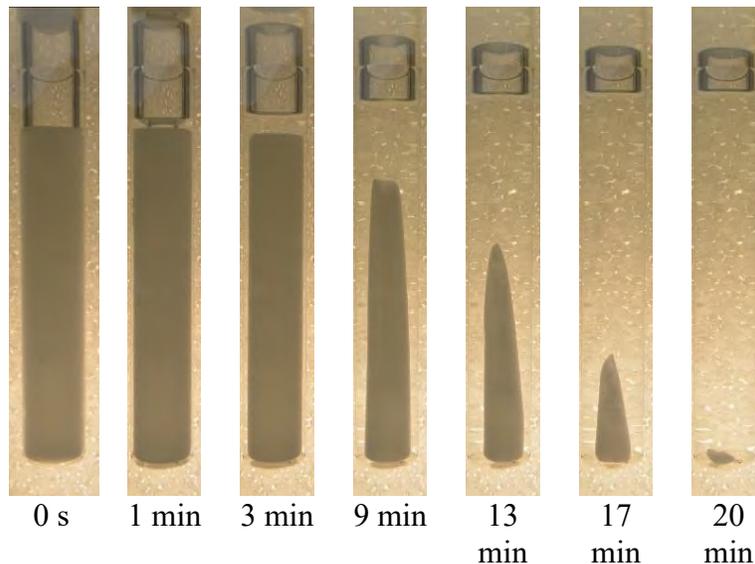


Figura 4.2. Identificación de las áreas líquidas y sólidas en el experimento con $\Delta T = 15^{\circ}\text{C}$ y $\varnothing = 3$ cm.

Para el cálculo de la fracción fundida al interior de la muestra se utilizó una herramienta de análisis de imágenes comercial, con la cual se determinó la proporción del área del perfil sólido de la muestra con respecto al área de la muestra total ocupada por el PCM. Este método tiene la desventaja de suponer que la fusión es homogénea radialmente, lo cual ocurre en experimentos cuidadosamente desarrollados como el mostrado en la Figura 4.2. Sin embargo, si no se garantiza el equilibrio térmico en el baño, se evidencia un comportamiento caótico del PCM sólido durante la experimentación, incluso puede ocurrir que el PCM sólido flote antes de terminar la fusión.

La Figura 4.3 muestra los resultados de las curvas de temperatura obtenidas en el proceso de fusión del PCM RT45. En ella se presentan los resultados de las curvas experimentales de la evolución de la fracción líquida, obtenidas para tres condiciones de temperatura distintas y dos tamaños de contenedores. La pendiente de las curvas representa la tasa de fusión del PCM, la cual al inicio del experimento no es tan pronunciada, en esta etapa el fenómeno de calentamiento es por conducción pura entre la pared interna del tubo y el PCM sólido. La tendencia es que al principio no hay movimiento del líquido y cuando se supera un determinado tiempo comienza a haberlo. Esto se debe al volumen de líquido, es decir, se necesita una longitud mínima para que haya convección natural. Posterior a esta etapa comienza a moverse el líquido de repente y crece la pendiente. La tendencia en el área del sólido en contacto con el líquido en movimiento es que al principio aumenta, sumándose al efecto de la convección, pero llegará a un máximo y luego se va reduciendo. Esto último sólo domina muy al final, cuando la pendiente vuelve a caer significativamente debido a que la cantidad de PCM sólido es mucho menor.

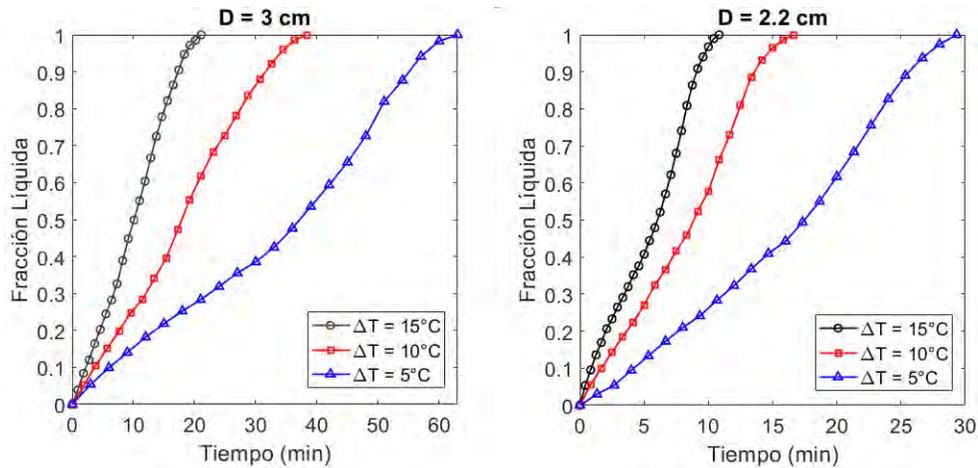


Figura 4.3. Resultados experimentales del proceso de fusión variando el exceso de temperatura en las paredes.

La evolución de los contornos de fusión obtenidos experimentalmente para la probeta con diámetro de 3 cm se muestra en la Figura 4.4, mientras que los de la probeta de 2.2. cm de diámetro se muestran en la Figura 4.5. Su construcción se realizó superponiendo los contornos de la fracción sólida visibles en las fotografías durante el proceso de fusión. En las gráficas se observa que no existe una fusión completamente axisimétrica, posiblemente influenciada por la falta de homogeneidad en el material o en las condiciones de contorno durante los ensayos, sumado con que la convección natural en el líquido para pequeños calentamientos tiende a ser caótica.

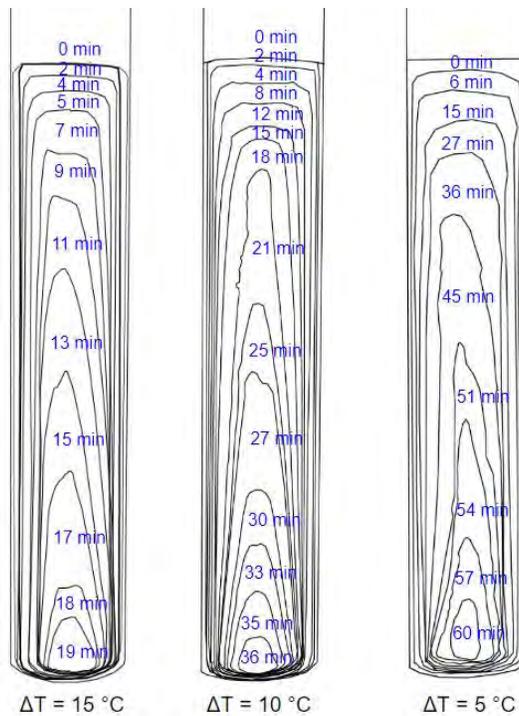


Figura 4.4. Contornos de fusión respecto al tiempo variando el exceso de temperatura en las paredes ($\varnothing = 3$ cm).

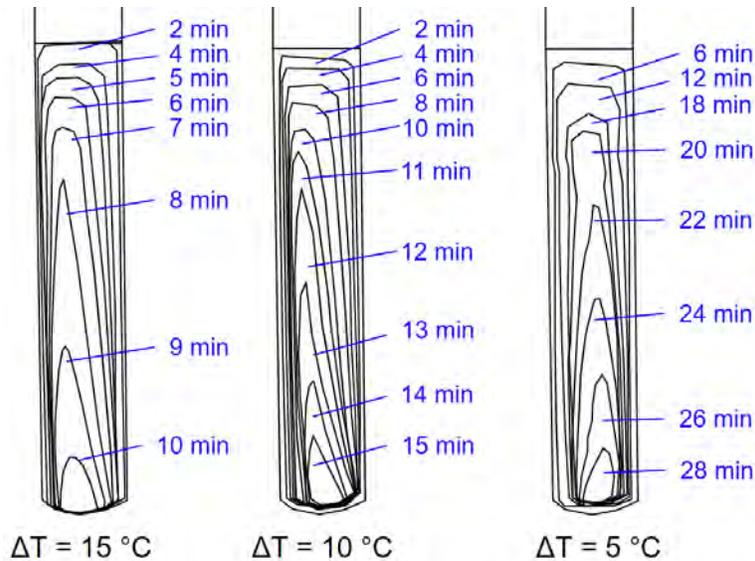


Figura 4.5. Contornos de fusión respecto al tiempo variando el exceso de temperatura en las paredes ($\varnothing = 2.2$ cm).

Se observa que para la menor diferencia de temperatura entre la pared y la muestra, el proceso de fusión toma más tiempo. Sin embargo, se evidencia en términos generales un mismo patrón de fusión respecto al tiempo para los casos experimentales estudiados.

Al inicio de la fusión se hizo evidente la nucleación del aire en el PCM, ya que este tiende a atraparse en la interfase líquido/ sólido. A medida que la parafina se fundía, se liberaban las burbujas atrapadas en la fase sólida, en especial en las paredes del contenedor y en la interfase con el aire superior. Este fenómeno pudiese generar algunas discrepancias posteriormente en la modelación, ya que la generación de estas burbujas no se considera típicamente en simulaciones numéricas.

De acuerdo con lo evidenciado por Jany & Bejan (1988), se producen 4 regímenes en un contenedor rectangular durante la fusión de un fluido con $Pr > 1$: (1) conducción pura, (2) transferencia de calor mixta (convección/ conducción), (3) convección dominante y (4) encogimiento. Estas observaciones son similares a las encontradas por Jones et al. (2006) en un contenedor cilíndrico y se evidencian en las pruebas experimentales realizadas (Figura 4.2), donde se observan que al inicio el espesor de líquido es pequeño y constante, similar al de un cilindro sometido a conducción pura. Al pasar el tiempo comienza a variar el espesor de la capa fundida a lo largo del eje vertical, siendo el espesor mayor en la parte superior. Esto da cuenta de que las corrientes de convección natural gobernadas por la flotabilidad son mayores, sin embargo, el espesor de capa líquida sigue siendo constante en gran parte de la muestra, lo que muestra que la conducción aún tiene un rol importante en la transferencia de calor. Posteriormente se puede observar el efecto de la convección dominante, lo que se evidencia principalmente en la variación a lo largo del eje vertical. Al comparar con las últimas fotografías se puede observar que el proceso sigue dominado por la convección, pero en su etapa final sufre encogimiento, ya que el cono resultante se hace cada vez más pequeño progresivamente.

4.2 Solidificación del PCM en contenedores cilíndricos

El modelo original propuesto para las pruebas en enfriamiento se basó en el montaje utilizado para el ensayo T-history. Se utilizaron tubos de ensayo de 1.26 cm de diámetro interior y una altura de 15 cm, los cuales fueron rellenos hasta una altura de 13 cm con agua destilada y PCM RT45. Para el experimento se procedió a configurar un baño térmico con una temperatura de 50°C, una vez se estabilizó la temperatura del medio se sumergieron las muestras de agua y PCM hasta alcanzar la temperatura de equilibrio.

La Figura 4.6 muestra la disposición experimental del ensayo. La temperatura al interior de los tubos es monitoreada por medio de termopares tipo K ubicados a 5 cm desde la base inferior. Al estabilizarse las temperaturas al interior de las muestras, se retiran los tubos de ensayo rápidamente y se introducen en contenedores cilíndricos fabricados con espuma de poliestireno, el cual funciona como aislamiento térmico, con el fin de evitar la incertidumbre en el experimento debido a las corrientes convectivas.



Figura 4.6 Esquema experimental del ensayo

Las temperaturas al interior del agua, el PCM y del ambiente circundante a las probetas se monitorean durante todo el proceso de enfriamiento. La Figura 4.7 muestra el comportamiento experimental obtenido durante el enfriamiento. Se evidencia un rápido enfriamiento en la región de calor sensible del PCM mientras alcanza la temperatura de solidificación. Posteriormente al alcanzar la región de cambio de fase, se da un enfriamiento entre las temperaturas del líquido y sólido, de acuerdo con lo presentado en la sección 3.3.2, durante el cual se da la cesión del calor latente. En esta etapa es posible evidenciar que el enfriamiento de la sustancia de referencia (agua) es mayor que la del PCM.

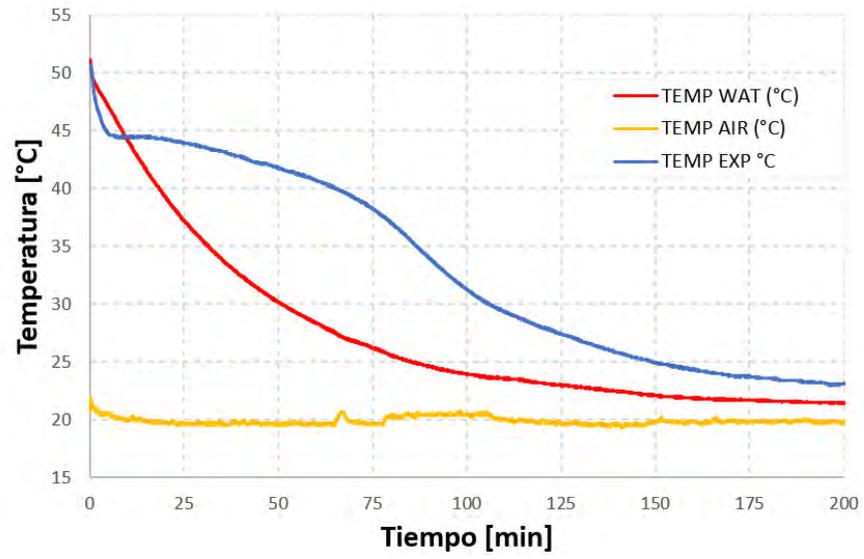


Figura 4.7 Resultados experimentales de las curvas de enfriamiento

CAPÍTULO 5: MODELADO NUMÉRICO DEL PROCESO DE SOLIDIFICACIÓN DE UN PCM ENCAPSULADO.

En la sección 2.2.1 se presentaron las ecuaciones de gobierno para resolver el problema de cambio de fase, disponibles principalmente en códigos comerciales para este propósito. Posteriormente, en la sección 2.2.1.4. se hizo una revisión de los modelos numéricos y de los experimentos desarrollados para la validación de estos. En este capítulo, se hará un análisis de los resultados obtenidos comparando el método de la entalpía y el del calor específico efectivo, en un problema de enfriamiento.

A continuación, se realizan dos tipos de análisis numérico, un modelo simplificado considerando las pérdidas de calor por las paredes por medio de correlaciones semiempíricas y otro modelo en el que se consideran los dominios del modelo experimental, tales como el aislamiento térmico, el aire y las paredes del recinto. El propósito es evaluar el costo computacional y el ajuste de los resultados, respecto a los datos experimentales.

5.1 Modelo simplificado

5.1.1 Condiciones del modelo

Para simplificar el modelo computacional, se realizó un montaje experimental asegurando que sus componentes cumplieran con simetría al rededor del eje central, para ello se utilizó un aislamiento de espuma de poliestireno con paredes de 6 mm de espesor, el cual se dispuso de manera cilíndrica con un diámetro de 410 mm y 500 mm de altura. En el centro del montaje se alojó un tubo de ensayo de 15 mm de diámetro exterior, espesor de 1.2 mm y altura de 151 mm, el cual fue aislado por un cilindro de poliestireno con diámetro de 70 mm. Los tubos de ensayo fueron se llenaron hasta alcanzar el 80% de su volumen interior con agua o PCM dependiendo el caso, tal como se muestra en la Figura 5.1.

El modelo térmico simplificado para la pared está basado en la conducción bidimensional de calor en un recipiente cilíndrico, como se muestra en la Figura 5.2, es decir solo se considera el cilindro contenedor de PCM, el aislamiento y las pérdidas de calor por este. Debido a la naturaleza transitoria del fenómeno, se consideraron las pérdidas de calor por las paredes dependiente de las temperaturas de la pared, tanto en la región del líquido como del aire, asumiendo simetría respecto a la línea central del montaje. Se consideró que la resistencia térmica de contacto entre la interfaz del tubo de ensayo y el poliestireno aislante es despreciable considerando la baja conductividad de estos materiales.

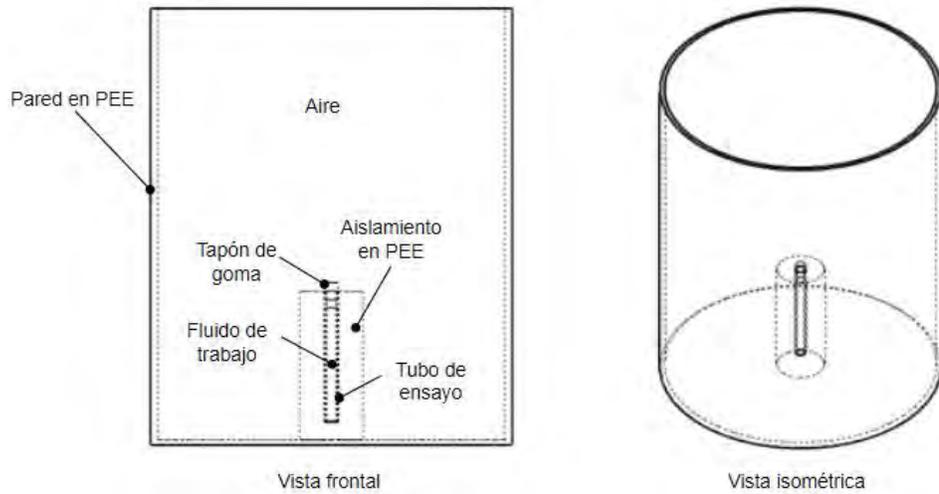


Figura 5.1. Esquema del montaje experimental simplificado.

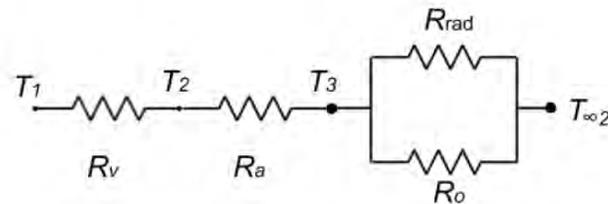
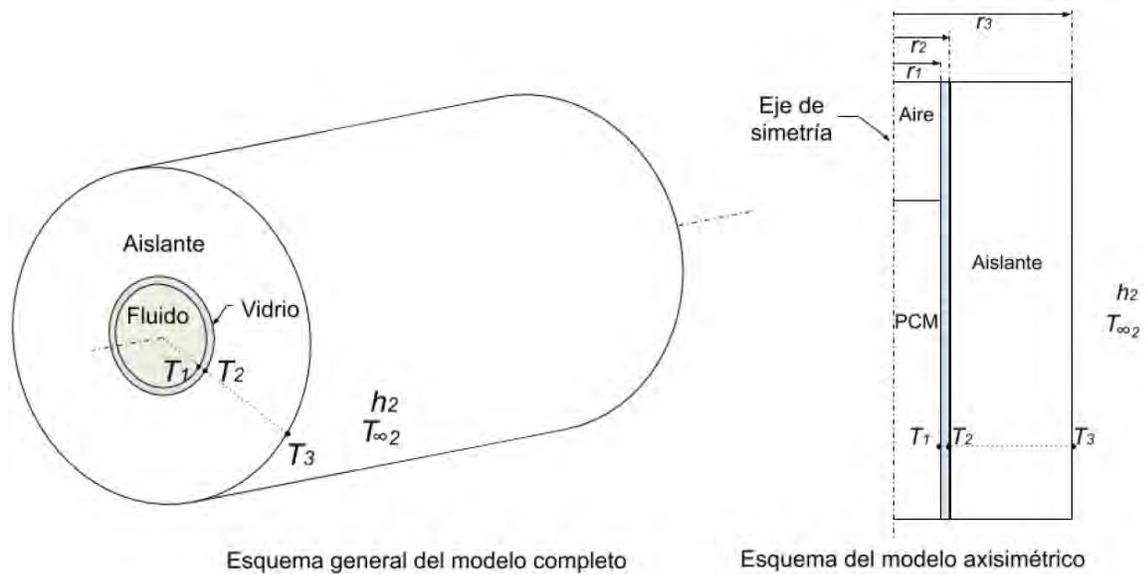


Figura 5.2. Modelo térmico simplificado para la pared

Se estableció un dominio computacional rectangular axisimétrica considerando dos regiones fluidas, una con aire y la otra con la sustancia de trabajo (agua o PCM), en el modelo 2D-axisimétrico simplificado se supuso adiabático en la parte inferior del tubo de ensayos, en la parte superior se consideró el tapón de caucho empleando un modelo de espesor de pared delgada y transferencia de calor combinada a su alrededor. La pared exterior fue modelada considerando las pérdidas de calor por conducción a través de las paredes y convección y

radiación hacia el medio como una condición de frontera, de acuerdo con lo ilustrado en la Figura 5.3.



Figura 5.3. Esquema térmico del modelo computacional

La pérdida de calor por la pared exterior fue calculada de acuerdo con el modelo de resistencias térmicas de la Figura 5.2, en ella se obtiene una expresión para \dot{Q}_g y \dot{Q}_f , las cuales representan el calor que se pierde por la pared en contacto con el aire y con el fluido respectivamente.

$$\dot{Q}_g = \frac{T_{wg} - T_{\infty 2}}{R_{total}} \quad (32)$$

$$\dot{Q}_f = \frac{T_{wf} - T_{\infty 2}}{R_{total}} \quad (33)$$

Dónde T_{wg} y T_{wf} son las temperaturas promedio de la pared del tubo en las regiones del aire y el fluido respectivamente, y R_{total} está definido por:

$$R_{total} = R_v + R_a + R_{comb} \quad (34)$$

Esta R_{total} es variable con la temperatura promedio para cada una de las dos regiones (aire y fluido), ya que su valor varía en función de las temperaturas en las celdas de las paredes. Este análisis supone un coeficiente de convección uniforme sobre toda la superficie para una temperatura superficial variable, R_v es la resistencia térmica del vidrio y R_a es la del aislante, mientras que R_{comb} es la resistencia térmica que considera los efectos combinados de la transferencia de calor por convección y radiación.

$$R_{comb} = \frac{1}{h_{comb}A_s} \quad (35)$$

Para el cálculo del h_{comb} se requiere conocer los respectivos coeficientes de transferencia de calor por convección (h_{conv}) y radiación (h_{rad}), así:

$$h_{comb} = h_{conv} + h_{rad} \quad (36)$$

para calcular el h_{conv} se deben conocer las propiedades del aire a la temperatura promediada entre la superficie y la temperatura exterior ($T_f = (T_s + T_\infty)/2$) con el fin de obtener el número de Grashof (Gr). La superficie del cilindro vertical es considerada como una placa vertical debido al tamaño del material aislante, ya que satisface la relación $D = 35L/Gr_L^{1/4}$. Gr es calculado a partir de:

$$Gr = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L_c^3}{\nu^2} \quad (37)$$

Una vez se ha calculado Gr se procede a calcular el número de Nusselt, a partir de la siguiente expresión (Cengel & Ghajar, 2020):

$$Nu = \left\{ 0.825 + \frac{0.387 Ra_L^{1/6}}{\left[1 + (0.492/Pr)^{1/6} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (38)$$

Donde $Ra = Gr \times Pr$ es el número de Rayleigh. Finalmente se puede obtener el coeficiente de transferencia por convección:

$$h_{conv} = \frac{k Nu}{L} \quad (39)$$

El cálculo del h_{rad} se obtiene con la siguiente relación:

$$h_{rad} = \varepsilon\sigma(T_s^2 + T_{\infty 2}^2)(T_s + T_{\infty 2}) \quad (40)$$

Es de anotar que, para el cálculo descrito anteriormente se ignoró la presencia del cable del termopar en el eje del dominio, tanto en sus efectos geométricos como térmicos (refrigeración adicional).

Las condiciones de frontera en el software ANSYS Fluent se establecieron como un flujo de calor variable en cada una de las paredes laterales del dominio (\dot{Q}_g y \dot{Q}_f), de acuerdo con lo mostrado en la Figura 5.3.

La temperatura del modelo numérico fue monitoreada por un termopar virtual creado a 5 cm desde el fondo del tubo, de tal modo que se correspondiera con la medición realizada experimentalmente. Para más detalles del procedimiento ver el anexo 3.

5.1.2 Evaluación del modelo numérico utilizando agua como sustancia de trabajo

Con el fin de calibrar el modelo y verificar la aplicación de las ecuaciones de transferencia de calor, se realizó una simulación del proceso de enfriamiento para la configuración experimental presentada utilizando agua como fluido de trabajo. Una de las ventajas de usar agua en el modelo numérico es su simplicidad, ya que en el rango de temperaturas simulado la sustancia no experimenta cambio de estado y sus propiedades son conocidas con suficiencia. El objetivo es comparar los resultados de la variación de la temperatura conforme la muestra se va enfriando y de esta manera validar que el modelo numérico represente adecuadamente el modelo experimental y verificar la correcta aplicación de las correlaciones semiempíricas de transferencia de calor.

Para resolver las ecuaciones resultantes de conservación de momento y masa en la discretización de forma acoplada, se utilizó el algoritmo SIMPLE (*Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations*). Para discretizar las ecuaciones de cantidad de movimiento y energía se utilizó un esquema Upwind de segundo orden, mientras que el esquema PRESTO! (*PREssure STaggering Option*) fue utilizado para corregir la presión. Los factores de relajación fueron de 0.3, 0.7 y 1 para la presión, cantidad de movimiento y energía respectivamente. Se verificó la convergencia de la solución en cada paso de tiempo de la simulación del problema.

En total se simularon las casi 7 horas que tarda el proceso de enfriamiento del agua al interior de la cavidad. El paso de tiempo máximo utilizado para las simulaciones fue de 1s. Las simulaciones realizadas en esta sección y en adelante fueron calculadas en un servidor Supermicro SYS-5028TK-HTR con 2 equipos, cada uno con procesador Intel Xeon Phi 7210 a 1.3Ghz con 64 núcleos, 96 GB de RAM y 2 TB de disco duro, el cual cuenta con sistema operativo Linux (RHEL 7) y cinco licencias de Ansys Fluent con capacidad para calcular en paralelo hasta en 128 nodos. El criterio de convergencia utilizado en el modelo se basó en que los residuales alcanzaran valores absolutos por debajo de 10^{-3} para los componentes de la velocidad y continuidad y de 10^{-6} para la energía. Se garantizó que en todos los pasos de tiempo se alcanzara la convergencia.

Se realizó un análisis de convergencia de malla, para lo cual se varió la cantidad de elementos en la malla para verificar la consistencia en los resultados y el recurso computacional consumido para la simulación. Se utilizaron mallas estructuradas con 65844, 23800, 6120 y 2332 elementos cuadriláteros. Se prestó atención en mantener los parámetros de la malla como la máxima relación de aspecto, ortogonalidad, calidad y oblicuidad de las celdas, en los rangos recomendados. Las propiedades utilizadas en este análisis se presentan en la Tabla

5.1. Estos valores fueron extraídos de la literatura científica, los datos del poliestireno expandido (PEE) fueron tomados de Ali et al. (2018) a partir de la densidad de 10 kg m^{-3} que fue medida para la espuma utilizada en el montaje experimental. Los valores del caucho son tomados a partir de lo reportado por Eusuf et al. (2013) para un caucho no poroso. Mientras que para el caso del vidrio (borosilicato) los valores utilizados se tomaron de la base de datos matweb.com. Los valores de la conductividad térmica reportados en la literatura pueden variar desde 0.038 hasta $0.0426 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, sin embargo, de acuerdo con (Šadauskienė et al., 2009) los valores son mayores en ambientes con mayor humedad relativa. Para el PEE el valor de conductividad térmica utilizado fue de $0.049 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, con el fin de ajustar mejor los resultados numéricos respecto de los experimentales. Para el caso de las emisividades fue necesario ajustar sus valores, ya que por ejemplo en el caso del vidrio (borosilicato) los valores de la literatura están entre 0.85 a 0.95 , por lo que se evaluaron los modelos numéricos modificando los valores hasta obtener una mejor correspondencia entre el modelo numérico y el experimental.

Tabla 5.1. Propiedades principales del modelo numérico

Material	ρ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.	c_p $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.	k $\text{W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$.	ε
Aire	1.184	1006.43	0.02624	
Agua	998.2	4182	0.6	
Vidrio	2230	830	1.12	0.95
PEE	10	1500	0.049	0.91
Caucho	801	2010	0.13	0.94

Las simulaciones realizadas tomaron entre 16 y 17 horas utilizando agua como fluido de trabajo, las curvas de enfriamiento numéricas obtenidas se muestran en la Figura 5.4 (a), en la que se evidencia un buen ajuste entre los resultados experimentales y el modelo numérico.

Al comparar los resultados computacionales no se encontraron diferencias significativas entre las curvas de enfriamiento al variar la malla, sin embargo, al evaluar el tiempo computacional consumido por cada simulación se encontró que el modelo con la malla de 65800 elementos fue la que tomó menor tiempo, seguida por la malla de 23800 elementos la cual tardó 27 minutos más, lo que representa un aumento del 3%. Los modelos con mallas más gruesas, es decir 6120 y 2332 elementos significativas tardaron más en completar la simulación, obteniendo aumentos del 5% y el 7% respectivamente, tal como se muestra en la Figura 5.4(b).

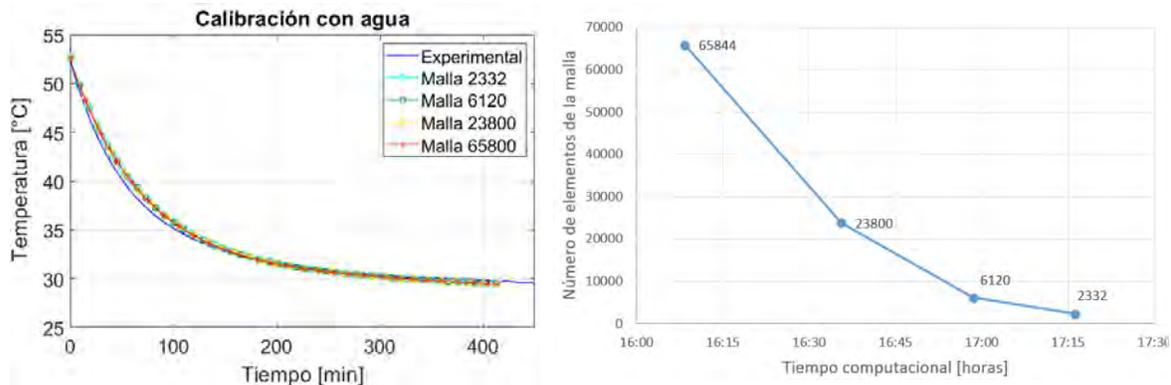


Figura 5.4. (a) Resultados de la validación del modelo simulado utilizando agua (b) Tiempo computacional consumido

Las variaciones entre los tiempos de cálculos obtenidos se deben a que, al contar con mallas más gruesas, se requieren de más iteraciones entre pasos de tiempo para lograr la convergencia, mientras que las mallas más finas les toma entre 2 y 5 iteraciones para alcanzar la convergencia por cada paso de tiempo.

5.1.3 Modelado computacional simplificado del proceso de cambio de fase utilizando el método de la entalpía

Una vez que se ha verificado que la implementación de las ecuaciones de pérdida de calor del modelo numérico representa adecuadamente las pruebas experimentales, se procede a simular el enfriamiento de las muestras utilizando PCM en el interior de los tubos de ensayo. El objetivo es verificar la capacidad del método de la entalpía para predecir la variación de la temperatura dentro de la muestra ensayada. Las propiedades del PCM se ingresan de acuerdo con los valores proporcionados por el fabricante, las cuales se muestran en la Tabla 3.1. Para este análisis se utilizó la aproximación de Boussinesq para la densidad, lo que ignora las diferencias de densidades, excepto en el término gravitacional de la ecuación de conservación de la cantidad de movimiento para considerar los efectos de flotación. De esta forma, se especifica la densidad del estado líquido como la referencia y se especifica el coeficiente de expansión térmica del material de cambio de fase. Un parámetro relevante en el uso del método de la entalpía es el valor de la constante de la región blanda C , el cual por defecto en el software *Fluent* es de $C = 10^5$, y el cual también fue el valor utilizado para las pruebas en enfriamiento.

La Figura 5.5 muestra los resultados numéricos del proceso de solidificación del PCM variando el tamaño de las mallas utilizadas. De la gráfica se pueden observar dos cosas: la primera es que las curvas de enfriamiento numéricas fueron consistentes entre sí para los distintos tamaños de mallas, no encontrando diferencias significativas. Segundo, se muestra las curvas de enfriamiento obtenidas numéricamente empleando el método de la entalpía, con respecto a la variación de la temperatura durante la experimentación. Se observa que numéricamente se produce un cambio abrupto en la curva de enfriamiento en los puntos de inicio y final de la solidificación (46 y 40°C respectivamente), mientras en las condiciones reales de experimentación se observa un cambio de pendiente mucho más suave y prolongado.

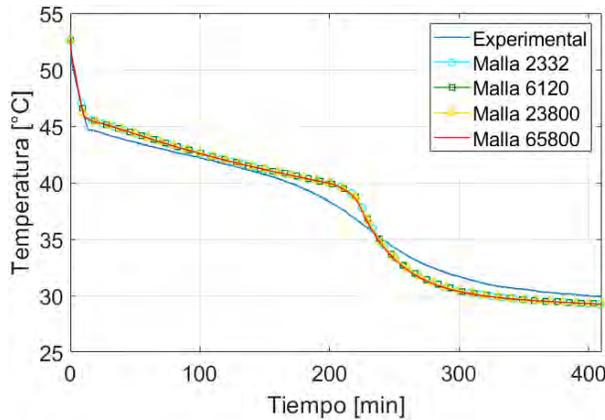


Figura 5.5. Resultados de la simulación del PCM utilizando el método de la entalpía.

La Figura 5.6 muestra los resultados comparativos entre los tiempos de cómputo por la cantidad de los elementos de la malla. Se encontró que entre más fina es la malla, mayor es el tiempo computacional. Se evidencia un aumento del tiempo computacional al considerar el material de cambio de fase, respecto de los resultados obtenidos con la validación del modelo utilizando agua, el cual se duplicó para el caso de la malla más gruesa y casi se cuadruplicó para el mallado más fino. Esta diferencia es debida a que las ecuaciones son más complejas, principalmente porque se introduce el término fuente (S_u) de la zona blanda en la ecuación de cantidad de movimiento.

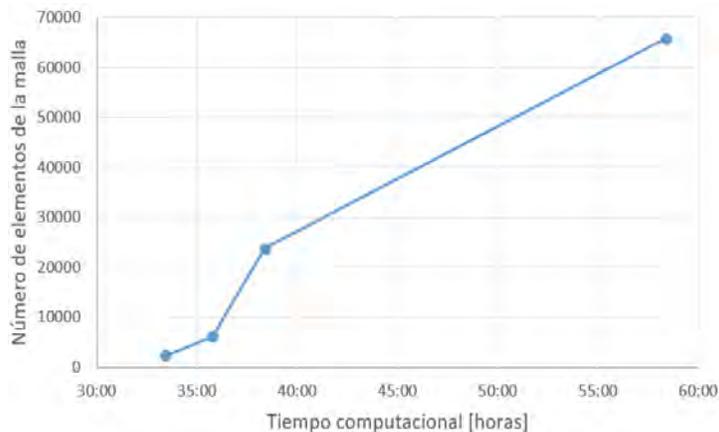


Figura 5.6. Tiempo computacional consumido por los modelos con el método de la entalpía

Los factores de relajación utilizados en el modelo de la entalpía se presentan en la Tabla 5.2 mientras que los esquemas de discretización utilizados en el modelo se muestran en la Tabla 5.3

Tabla 5.2. Factores de relajación utilizados en el modelo

Presión	0.3
Densidad	1
Fuerzas de cuerpo	1
Momento	0.7
Energía	1

Tabla 5.3. Esquemas de discretización utilizados en el modelo

Transient Formulation Pressure-Velocity Coupling	Second Order Implicit Simple
<i>Discretización espacial</i>	
Gradient	Green Gauss Cell based
Pressure	PRESTO!
Density	Second Order Upwind
Momentum	Second Order Upwind
Energy	Second Order Upwind

5.1.4 Modelado computacional simplificado del proceso de cambio de fase utilizando el método del C_p efectivo

El cambio de fase por el método de la capacidad calorífica efectiva puede ser modelado de manera sencilla como un problema de conducción dentro del PCM, en el que la capacidad térmica del mismo es variable. En esta sección se procedió a simular las curvas de enfriamiento considerando que el cambio de fase se considera por variación del calor específico y no por el salto entálpico como lo realiza el modelo analizado anteriormente. Para simular esta condición, se utilizaron las curvas experimentales del calor específico obtenidas por la calorimetría a distintas velocidades de enfriamiento (ver Figura 3.11), con el objetivo de verificar cómo afecta la medición de esta propiedad en la estimación numérica de las curvas de enfriamiento experimentales. La modelación numérica se realizó considerando que (1) el flujo es laminar e incompresible, (2) las propiedades son constantes en cada fase de acuerdo con lo suministrado por el fabricante en la Tabla 3.1, excepto por el calor específico, la densidad en términos de la flotabilidad y la viscosidad, (3) Se utilizó la aproximación de Boussinesq y (4) el dominio se modela como un fluido en el que la fase sólida tiene una alta viscosidad. Al igual que en los casos anteriores, se procedió a verificar como el tamaño de la malla afectaba los resultados numéricos.

En la Figura 5.7(a) se presentan a los resultados de las estimaciones numéricas y mediciones experimentales de temperaturas, considerando en las simulaciones las propiedades obtenidas a una velocidad de enfriamiento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Se puede evidenciar consistencia entre los resultados variando el tamaño de la malla, sin embargo, al igual que en el caso de la validación con agua, se exhibe un comportamiento en el que la convergencia se logró más rápido para el mallado más fino, en este caso el modelo con 65800 elementos convergió en 16 horas con 3 minutos, mientras que para el mallado con 23800 elementos consumió un total de 18 horas con 53 minutos, el modelo con 6120 elementos tardó 19 horas con 6 minutos y para el caso de la malla con 2330 elementos se alcanzó un tiempo de máquina de 20 horas con 40 minutos, tal como se ilustra en la Figura 5.7 (b). Estos resultados se pueden atribuir a que en las mallas más finas, se requieren menos iteraciones por cada paso de tiempo para lograr la convergencia.

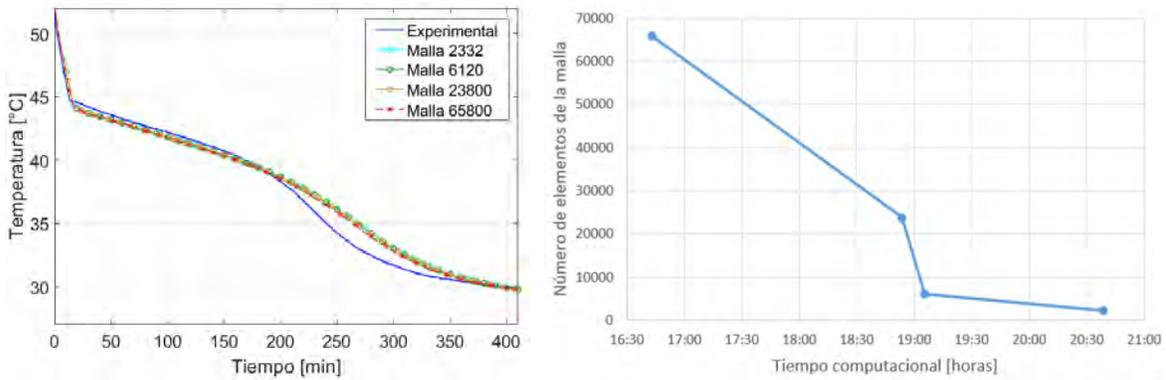


Figura 5.7. (a) Resultados de la simulación del PCM utilizando el método del c_p efectivo con propiedades obtenidas a velocidades de enfriamiento de 1°C min^{-1} (b) Tiempo computacional consumido por los modelos con el método del c_p efectivo

La Figura 5.8 presenta una comparación de resultados obtenidos para el cálculo de la temperatura en el proceso de enfriamiento con el método de la entalpía, c_p efectivo y experimental. Se evidencia que los métodos numéricos propuestos presentan diferencias entre sí y respecto de los resultados experimentales, sin embargo, al comparar los tiempos de cómputo entre los métodos se observan reducciones de hasta un tercio del tiempo para mallas más finas empleando el método del $c_p - T$ respecto al método de la entalpía.

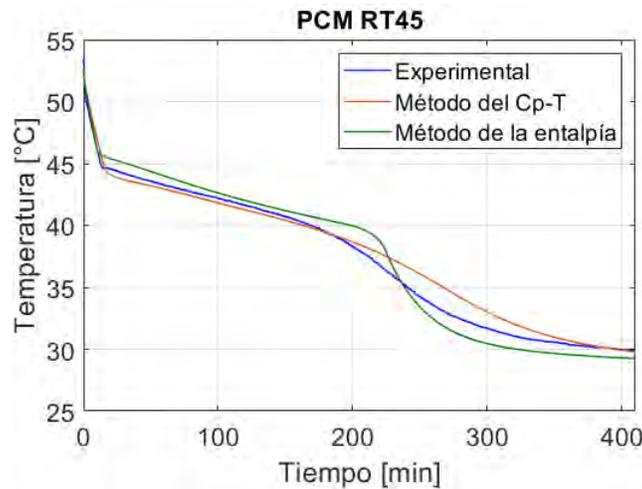


Figura 5.8. Comparación de temperaturas estimadas por modelos en el proceso de cambio de fase en enfriamiento

Con el objetivo de verificar el efecto de la obtención de propiedades por la velocidad a la que se realiza el ensayo y su efecto en la modelación, se proceden a comparar los resultados experimentales con las simulaciones numéricas en las que el calor específico fue modelado con puntos discretos por tramos y como una función de la temperatura, de tal modo que representaran el c_p determinado experimentalmente por DSC a distintas velocidades de enfriamiento, para ello se utilizaron curvas de c_p a velocidades de 1°C min^{-1} , 5°C min^{-1} y $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Los resultados de las curvas de temperatura en el enfriamiento se muestran en la Figura 5.9, se observa que para las simulaciones con velocidades más bajas de determinación del c_p , se ajustan mucho mejor los resultados en la región donde el PCM está en fase líquida e inicia el cambio de fase, pero no ocurre igual con el final de este, ya que los

resultados se desplazan a la derecha respecto de la curva experimental. Con una curva de c_p a menor velocidad se esperaría que el pico máximo de c_p sea mayor y el rango de temperaturas de cambio de fase sea más estrecho, por lo que se esperaría que con la determinación experimental del c_p con una menor tasa de enfriamiento, los resultados numéricos arrojen una curva de enfriamiento más parecida a la obtenida experimentalmente.

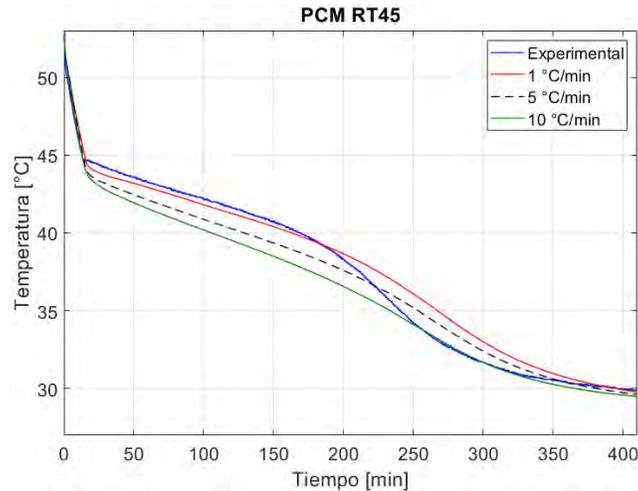


Figura 5.9. Temperaturas estimadas en el proceso de enfriamiento computacional para propiedades obtenidas a diferentes velocidades comparada con el resultado experimental

5.2 Modelado del proceso de cambio de fase considerando un dominio extendido

En esta sección se presentan los resultados del proceso de enfriamiento considerando el mismo montaje experimental ya mencionado y presentado en la Figura 5.1, solo que el dominio computacional será modelado por completo.

5.2.1 Modelo numérico

Se desarrolla un modelo numérico para simular la transferencia de calor durante el enfriamiento del PCM al interior de un tubo de ensayo parcialmente lleno, las dimensiones son las mismas descritas en la sección 5.1.1. Al considerar todos los elementos del modelo físico, se obtiene un modelo de transferencia de calor conjugada. En él se consideran las pérdidas de calor tanto por convección como por radiación de las paredes del aislante hacia el aire exterior que lo envuelve.

El modelo considerado se muestra esquemáticamente en la Figura 5.10, en él se muestran las condiciones de contorno aplicadas de acuerdo con la naturaleza de los experimentos realizados. Se consideró la parte superior del montaje como una salida de presión por el cual puede entrar y salir el aire conforme se va calentando. De igual modo, se consideraron despreciables las pérdidas de calor (condición adiabática) por las paredes exteriores del dominio y por la base de este, esta última por estar en contacto con el suelo. El modelo numérico es bidimensional axisimétrico respecto al eje vertical, en él se considera el tubo de ensayo parcialmente lleno con PCM y un pequeño espacio de aire que en la práctica le permite la expansión/contracción del material de cambio de fase alojado al interior del tubo,

que se encuentra bajo los efectos gravitacionales, sin embargo, en el modelo no se considera la expansión o contracción del PCM, ya que se utilizó la aproximación de Boussinesq en el modelo de entalpía y se considera como una región líquida constante en el modelo de c_p efectivo.

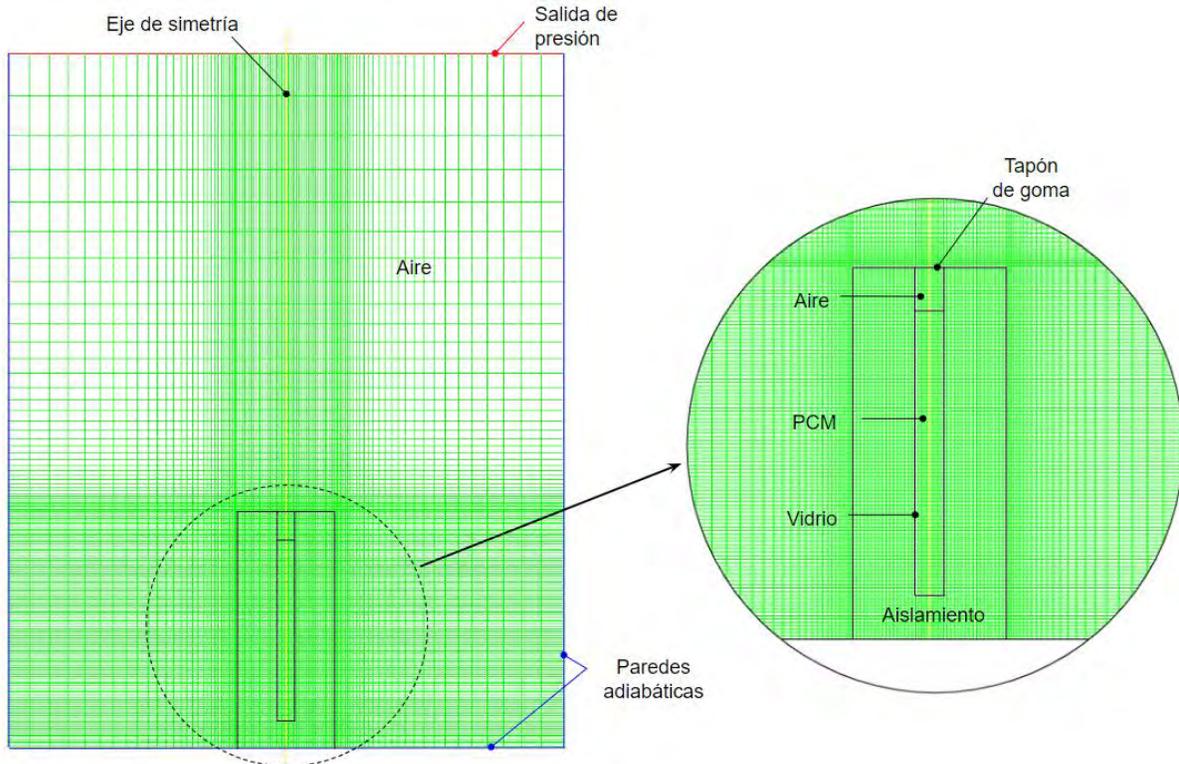


Figura 5.10. Condiciones de contorno y mallado del modelo extendido

El dominio computacional consta de 14976 celdas de las cuales 1150 corresponden al dominio fluido de la probeta. Al momento inicial del proceso, se considera que tanto el tubo como la muestra están a una temperatura T_p uniforme, la cual es mayor que la temperatura de cambio de fase del PCM (T_m). Las principales suposiciones del modelo desarrollado, consideran lo siguiente: (1) el resto del montaje se encuentra a una temperatura inicial igual a la temperatura controlada del cuarto, la cual se asume constante de 20°C , (2) debido a la configuración geométrica del mismo, el modelo computacional es axisimétrico y el flujo en su interior se asume laminar y sin disipación viscosa, (3) el PCM es continuo, homogéneo e isotrópico, (4) en la fase líquida el PCM se considera como un fluido viscoso Newtoniano, (5) se desprecia el fenómeno de expansión volumétrica.

Al igual que en el modelo simplificado, se procedió a realizar una validación utilizando agua como sustancia de trabajo. En esta ocasión se utilizó el modelo de radiación *Surface to Surface* (S2S), el cual tiene en cuenta el intercambio de radiación en un recinto de superficies grises, y supone que el flujo de energía radiante está compuesto directamente por la radiación absorbida y emitida por las superficies involucradas en el dominio. Para el modelo se considera que se radia desde la superficie exterior del aislante de la probeta a las superficies del contenedor. Los valores de las emisividades son los indicados en la Tabla 5.1.

La Figura 5.11 muestra la curva de enfriamiento computacional obtenida junto con el resultado experimental, se puede observar un alto grado de ajuste entre los mismos, el error porcentual calculado entre ambas curvas menor que el 1.0%. Adicionalmente se muestra el resultado de la curva de enfriamiento para el agua sin considerar la radiación, se evidencia un claro desajuste entre el modelo y los resultados experimentales. Este paso, permite comprobar que las pérdidas son tan pequeñas que es necesario tener en cuenta la radiación térmica infrarroja. Adicionalmente, se puede verificar que los valores de las emisividades de los distintos materiales en las superficies proporcionan resultados incluso más realistas que los del modelo simplificado.

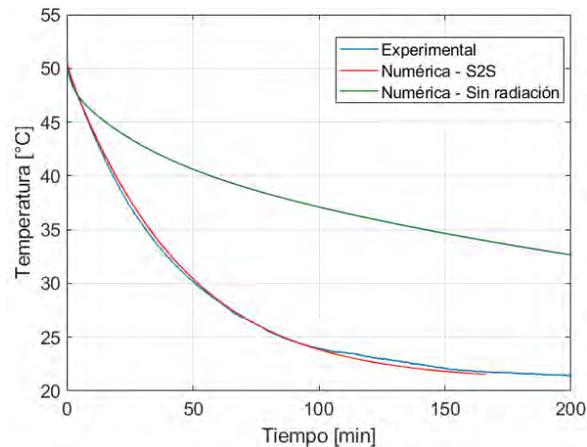


Figura 5.11. Resultados de la verificación del modelo simulado utilizando agua

Para la comparación de los resultados obtenidos respecto de los datos experimentales, se utilizó el error porcentual absoluto medio (EPAM), el cual también es conocido como desviación porcentual absoluta media (DPAM), el cual está expresado por la siguiente ecuación:

$$M = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \left| \frac{A_t - F_t}{A_t} \right| \quad (41)$$

Donde A_t es el valor real y F_t es el valor pronosticado.

5.2.2 Modelo computacional extendido en enfriamiento - Método de la entalpía

Una vez se ha validado el modelo con agua, se procede a repetir las simulaciones bajo las mismas condiciones con el PCM RT45, cuyas propiedades se encuentran en la Tabla 3.1, sin embargo, para coincidir con los valores experimentales obtenidos, se decidió ajustar el rango de temperaturas del cambio de fase por los valores encontrados en las calorimetrías, es decir, se escogió un rango de cambio de fase para el PCM RT45 entre 38.5 a 44.5 °C para las simulaciones con el modelo de la entalpía y no por los valores reportados por el fabricante en la Tabla 3.1.

En la Figura 5.12 se presentan los resultados de la curva de enfriamiento obtenida bajo las consideraciones y propiedades de los materiales anteriormente mencionados, Se puede ver

como la curva de enfriamiento no se ajusta a la curva experimental, en especial en el tramo final del cambio de fase. Es de suponer que el modelo de entalpía, al requerir los valores puntuales de las propiedades térmicas del material pudiese verse afectado por la precisión con que las mismas fueron obtenidas, la mayoría de estas propiedades son dependientes de la temperatura y en el modelo fueron ingresados como valores constantes, por ejemplo, el caso de la conductividad térmica, densidad y calor específico.

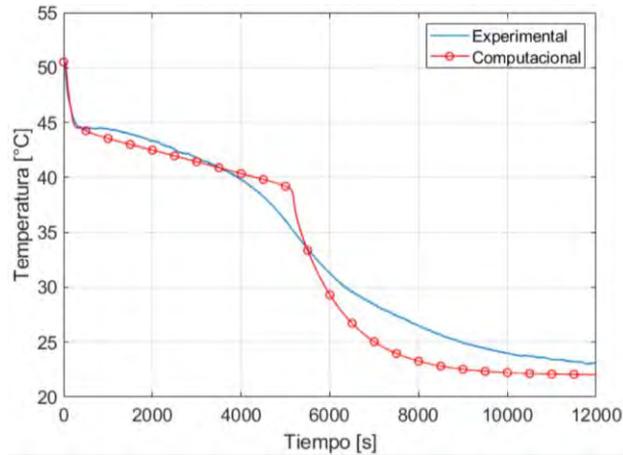


Figura 5.12. Resultados del modelo simulado utilizando RT45

Para conocer la sensibilidad de cada una de las propiedades en el modelo de la entalpía, así como para evaluar los resultados obtenidos en las simulaciones y determinar en cuál de los modelos la curva de enfriamiento resultante se aproxima más al valor experimental, se realizaron simulaciones basadas en un diseño experimental correspondiente a un arreglo 2^4 , en el que se consideran 4 factores. En este caso se varían las propiedades térmicas del material entre los niveles alto y bajos, de acuerdo con lo indicado en la Tabla 5.4. Se debe anotar que los valores altos y bajos utilizados en dicha tabla, corresponden no solo a valores por fuera de los límites medidos experimentalmente, sino también a los valores revisados en la literatura para PCMs que cambian de fase en un rango similar de temperaturas al PCM utilizado en esta investigación.

Tabla 5.4. Variables del diseño experimental

Variable codificada	Variable decodificada	Unidades	Nivel de las variables		
			-1	0	1
A	k	$W m^{-1}K^{-1}$	0.15	0.2	0.25
B	c_p	$kJ kg^{-1} K^{-1}$	1000	2000	3000
C	ρ	$Kg m^{-3}$	700	825	950
D	H	$kJ kg^{-1}$	110	160	210

La Tabla 5.5 muestra la totalidad de experimentos desarrollados, los cuales corresponden a un diseño 2^4 completo, sin replicas, es decir un total de 16 tratamientos (Gutiérrez Pulido & de la Vara Salazar, 2012). Este diseño fue escogido para conocer las contribuciones individuales de cada propiedad y de sus interacciones. En la tabla se muestran los valores en

términos de las variables codificadas en los niveles altos y bajos. Cada una de las corridas computacionales corresponden con los tratamientos indicados, adicionalmente se toma como referencia la simulación realizada con los valores de las propiedades en el nivel 0, es decir correspondiente a la información suministrada por el fabricante y se denominó como Run0.

Tabla 5.5. Variables manipuladas en el diseño experimental

Tratamiento	A	B	C	D
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	1
3	-1	-1	1	-1
4	-1	-1	1	1
5	-1	1	-1	-1
6	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1
8	-1	1	1	1
9	1	-1	-1	-1
10	1	-1	-1	1
11	1	-1	1	-1
12	1	-1	1	1
13	1	1	-1	-1
14	1	1	-1	1
15	1	1	1	-1
16	1	1	1	1

Los resultados de las curvas de enfriamiento obtenidas de cada una de las corridas computacionales, modificando cada una de las propiedades se muestra en la Figura 5.13, en la que se puede ver la variación de las curvas de enfriamiento. Sin embargo, no se puede evidenciar que alguna de las combinaciones resultantes sea capaz de replicar los resultados obtenidos experimentalmente. Las combinaciones que presentaron un mejor ajuste con respecto al modelo experimental fueron las pruebas identificadas como Run07, Run15, Run14 y Run06, donde las variaciones de las curvas de enfriamiento respecto de la experimental presentaron errores porcentuales (EPAM) de 3.24%, 4.24%, 4.82% y 5.24% respectivamente.

Es posible comprobar la contribución de cada propiedad térmica estudiada con los resultados del modelo desarrollado, haciendo una comparación de las modificaciones de cada propiedad de manera individual. La Figura 5.14 presenta de manera gráfica los efectos individuales de cada propiedad, es decir, para el caso de un aumento en la conductividad térmica del PCM del 25% respecto del valor suministrado por el fabricante, se obtiene una curva de enfriamiento desplazada ligeramente hacia la izquierda, lo cual indica que el enfriamiento fue más rápido en el nivel alto de la propiedad. Este comportamiento fue consistente independiente de si se compara la propiedad en el nivel bajo o alto, mientras todas las demás propiedades se encuentren simultáneamente en el nivel alto o bajo. Las curvas en verde representan que todas las propiedades están en su nivel bajo, mientras que las líneas continuas indican que la propiedad está en su nivel bajo y la línea discontinua en su nivel alto. Las líneas en negro indican que las propiedades analizadas se encuentran en sus niveles altos.

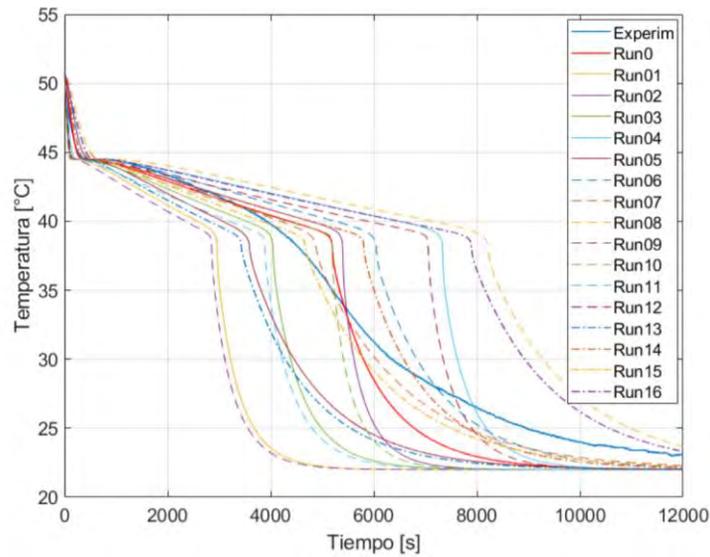


Figura 5.13. Resultados del modelo variando las propiedades del PCM

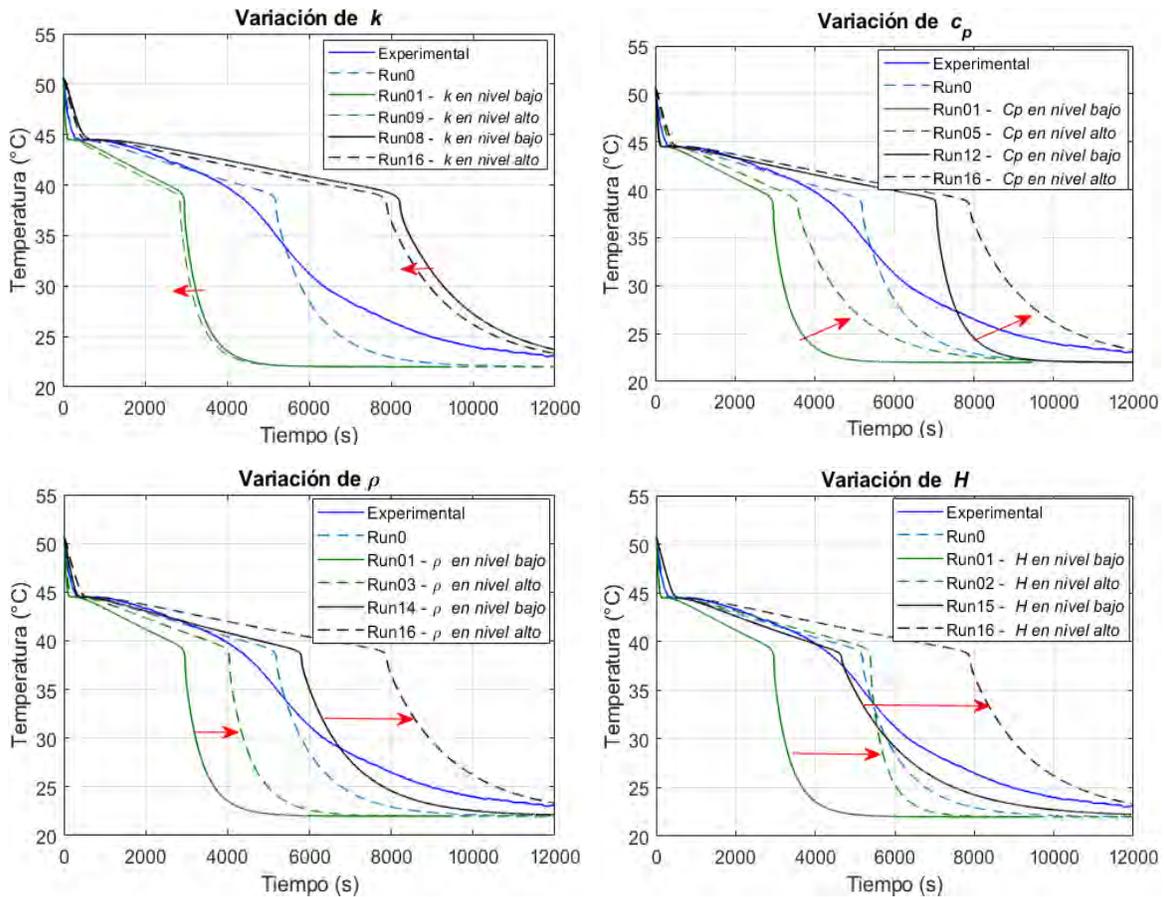


Figura 5.14. Resultados del modelo variando las propiedades individualmente

Tanto para el caso de un aumento en la densidad del PCM como del valor de la entalpía en el cambio de fase, se obtienen resultados donde las variaciones entre las curvas del nivel alto respecto al del nivel bajo se encuentran desplazadas hacia la derecha, lo que representa un enfriamiento más lento.

El análisis de la variación del calor específico entre las pruebas computacionales arrojó un resultado bastante interesante, puesto que a diferencia de las otras propiedades que mostraron un desplazamiento entre las curvas manteniendo su forma entre los niveles altos y bajos, el cambio en los valores del c_p indica una variación en la forma de la curva de enfriamiento, encontrando que los valores mayores de c_p suavizan los resultados obtenidos, por lo que se supone que a valores mayores de esta propiedad el ajuste debe presentar un menor error.

5.2.3 Modelo computacional extendido en enfriamiento - Método de la capacidad calorífica efectiva

En esta sección se procede a modelar el dominio computacional extendido y al igual que en la sección 5.1.4, el cambio de fase es modelado utilizando el método de la capacidad calorífica efectiva, para el cual se considera un dominio fluido en el que la capacidad térmica del mismo es variable. Teniendo en cuenta los resultados encontrados en las calorimetrías, en los cuales se habían obtenido las curvas de calor específico, se procedió a comparar cuál de ellos presenta un mejor ajuste de acuerdo con la curva de enfriamiento obtenida experimentalmente. Para ellos se definieron las propiedades de acuerdo con los datos de la Tabla 3.1, sin embargo, en ese caso no se requiere definir las temperaturas de inicio y final del cambio de fase, para la densidad se utilizó la aproximación de Boussinesq y para definir la capacidad calorífica efectiva se utilizaron las curvas de $c_p - T$ obtenidas con el DSC (Figura 3.11).

Las principales suposiciones del modelo desarrollado, son similares a las del modelo simplificado, es decir: (1) La temperatura inicial del modelo es igual a la temperatura controlada del cuarto, la cual se asume constante de 20°C, (2) debido a la configuración geométrica del mismo, el modelo computacional es axisimétrico y el flujo en su interior se asume laminar y sin disipación viscosa, (3) el PCM es continuo, homogéneo e isotrópico, (4) las propiedades son constantes en cada fase de acuerdo con lo suministrado por el fabricante en la Tabla 3.1, excepto por el calor específico, la densidad en términos de la flotabilidad y la viscosidad. (5) Se utilizó la aproximación de Boussinesq y (6) el dominio se modela como un fluido en el que la fase sólida tiene una alta viscosidad.

En la Figura 5.15 se presentan los resultados obtenidos para las curvas de enfriamiento, utilizando las curvas de $c_p - T$, correspondientes a velocidades de 20°C min⁻¹, 10°C min⁻¹, 5°C min⁻¹ y 1°C min⁻¹, encontrando que los errores porcentuales fueron respectivamente de 3.82%, 4.87%, 2.40% y 1.57%.

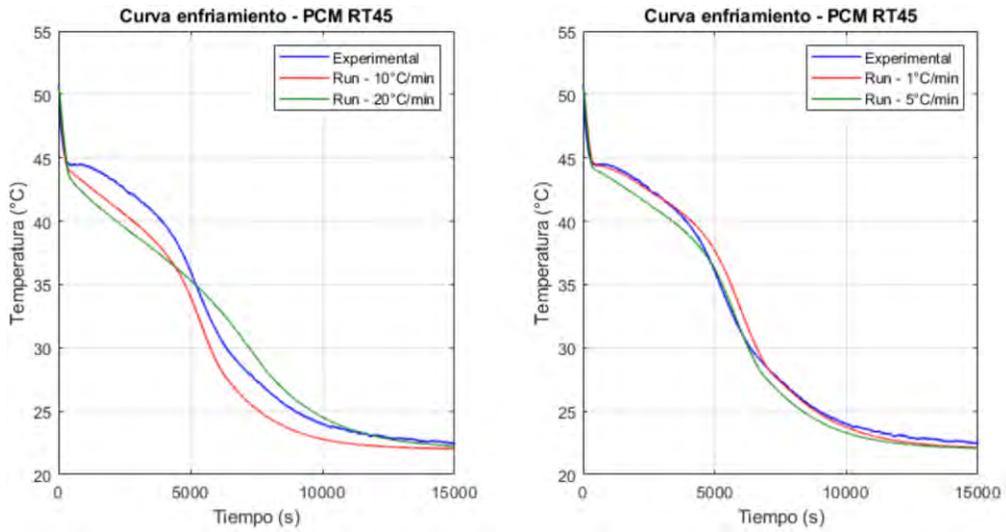


Figura 5.15. Resultados del modelo utilizando las curvas $c_p - T$.

Considerando que el enfriamiento experimental de las muestras ocurrió a bajas velocidades (alrededor de $0.3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), se observa que los resultados numéricos se ajustan mejor cuando el calor específico es obtenido utilizando velocidades de cercanías a las condiciones experimentales, esta es una consideración que no es tomada en cuenta en la bibliografía existente para aplicaciones en esta área. Otra conclusión importante es que el modelo del c_p efectivo puede representar el proceso real con más precisión que el método de la entalpía. Otra reflexión interesante es que como la simulación depende de la velocidad del proceso (pico de c_p), se observa que el método no es propiamente un modelo de primeros principios.

CAPÍTULO 6: MODELADO NUMÉRICO DEL PROCESO DE FUSIÓN DE UN PCM ENCAPSULADO

En este capítulo, se hará un análisis de los resultados numéricos del proceso de fusión de un PCM en un contenedor cilíndrico usando el método de la entalpía, se analiza la evolución de los frentes de fusión y la influencia del parámetro C del modelo sobre estos. Posteriormente se comparan el método de la entalpía y el del calor específico efectivo. Esta comparación se realiza teniendo en cuenta tanto la evolución del frente de fusión como la temperatura en un punto al interior del PCM.

6.1 Parámetros numéricos contemplados en la fusión para un contenedor cilíndrico

En esta sección se realiza la modelación numérica del proceso de fusión del RT45 en un contenedor cilíndrico, con el propósito de determinar el papel que desempeña las velocidades de calentamiento utilizadas en los DSC en la estimación de las propiedades termofísicas de estos materiales y su impacto en la modelación numérica. Durante la experimentación se realizaron los ensayos DSC considerando velocidades de calentamiento de 0.5, 1, 5, 10 y $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, los cuales fueron considerados para la estimación de las temperaturas de inicio y final del cambio de fase, así como la temperatura pico de transición, la entalpía de cambio de fase y los calores específicos en ambas fases.

Los resultados de los modelos numéricos por CFD utilizando la formulación entalpía-porosidad obtenidos en el software Fluent 2020 R2, se comparan mediante el monitoreo de la evolución del frente de fusión y la fracción líquida del PCM obtenidos experimentalmente.

Las simulaciones numéricas que involucran PCM tienen múltiples dificultades asociadas con el cambio de densidad en el problema de cambio de fase, es por esto que la mayoría de los modelos descritos en la literatura consideran la aproximación de Boussinesq para considerar los efectos de la convección natural en la fase líquida, es decir, se considera la densidad constante adicionando un término fuente en la ecuación de cantidad de movimiento, pero despreciando la variación volumétrica del PCM, la cual, de acuerdo a la investigación realizada por Faden et al. (2021) puede variar entre -8.3% a 22%. En este estudio, los modelos a evaluar se consideran tanto la aproximación de Boussinesq, como la variación de la densidad con la temperatura en un modelo VOF.

Típicamente las investigaciones relacionadas con la fusión de PCM son abordadas considerando que las propiedades pueden ser constantes o que varían con la temperatura, además, los modelos numéricos consultados previamente no consideran el hecho que la velocidad a la que se realizan las calorimetrías afecta directamente los valores de las propiedades obtenidas. A pesar de la variabilidad de los resultados en la determinación de propiedades, el método de la entalpía-porosidad es mayoritariamente usado en los casos estudiados en investigaciones previas.

En esta sección se busca investigar cuál es el impacto que tiene la determinación de las propiedades termofísicas por calorimetría sobre los modelos numéricos, para estimar el proceso de fusión en contenedores cilíndricos a través del método de la entalpía-porosidad.

Adicionalmente, se busca evaluar los resultados considerando la densidad variable y contrastarlos con la aproximación de Boussinesq para determinar si se justifica la simplificación respecto del ahorro computacional. Finalmente, se evalúan escenarios variando la constante de la región blanda en el modelo de entalpía, para conocer el papel que juega en la modelación numérica del proceso.

6.1.1 Modelo físico y solución numérica

Se desarrolló un modelo numérico del proceso de fusión en una probeta vertical no restringida, se evaluaron dos tamaños diferentes, el primer caso una probeta con 3 cm de diámetro exterior y el segundo con 2.2 cm de diámetro exterior. Ambos casos fueron sometidos a un exceso de temperatura de 5, 10 y 15°C por encima de la temperatura de fusión del PCM por las paredes laterales. Se asumió un comportamiento axisimétrico del modelo propuesto, de acuerdo con lo ilustrado en la Figura 6.1. La longitud x_L representa el nivel hasta el cual se llenó con PCM el tubo y el valor W_h es la altura que se sumergió la probeta dentro del baño térmico, se consideró en el modelo un exceso de temperatura constante sobre la pared lateral hasta el nivel W_h y en la parte inferior de la probeta, dependiendo de cada caso ($\Delta T = 5, 10$ y 15°C). La pared lateral por encima de W_h se fijó a temperatura ambiente (27°C). Se consideró la parte superior abierta a la atmósfera con temperatura exterior de 27°C (condición de frontera pressure-outlet). Para los experimentos, los valores de $x_L = 0.16$ m, $W_h = 0.2$ m y la altura total de la probeta fue de 0.235 m, en el caso de la probeta con $\varnothing = 3$ cm. Para el caso de la probeta con $\varnothing = 2.2$ cm, los valores de $x_L = 0.1$ m, $W_h = 0.12$ m y altura total de la probeta de 0.155 m.

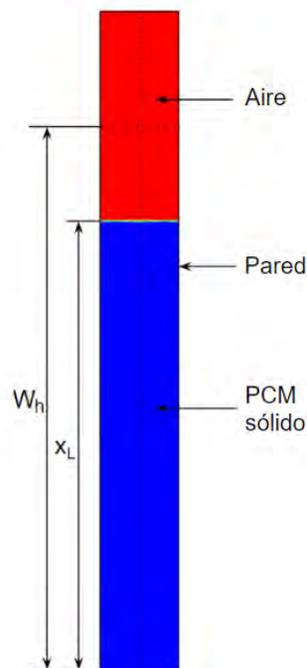


Figura 6.1. Modelo numérico en el instante $t = 0$.

Se utilizó el método de la entalpía porosidad junto con el enfoque VOF considerando el dominio como una región multifásica con dos fases eulerianas (aire y PCM), las cuales son inicializadas de acuerdo con las regiones ilustradas en la Figura 6.1. Las fases líquidas y sólidas al interior del dominio, separadas por una interfase ubicada inicialmente hasta el nivel x_L . Este enfoque permite el incremento del volumen a medida que se funde el PCM. El aire (fase primaria) fue modelado asumiendo la correlación utilizada por Shmueli et al. (2010) para la densidad en función de la temperatura ($\rho = 1.2 \times 10^{-5} T^2 - 0.01134 T + 3.4978$), debido a problemas de convergencia con el modelo de gas ideal.

Para modelar el PCM (fase secundaria), se utilizaron dos enfoques distintos para la densidad: (i) una variación lineal en la región de cambio de fase desde los 880 kg m^{-3} a T_s hasta 770 kg m^{-3} a T_l . (ii) la aproximación de Boussinesq para la fase líquida, en el cual la variación de la densidad es considerada sólo en el término de flotabilidad en la ecuación de cantidad de movimiento, así: $\rho = \rho_0(1 - \beta \Delta T)$. Donde ρ_0 es la densidad de referencia en la fase líquida (770 kg m^{-3}) y β es el coeficiente de expansión volumétrica del PCM, en este caso se utilizó un valor de 0.00185 K^{-1} . La temperatura inicial del dominio es de $27 \text{ }^\circ\text{C}$. La viscosidad fue considerada variable con la temperatura en la región líquida, de acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente. La conductividad y el calor específico fueron considerados constantes ($0.2 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $2 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ respectivamente).

En la sección 2.2.1.2 se describió el método de la entalpía – porosidad y se presentaron las ecuaciones de gobierno para este método. Se presentó el parámetro C conocido como constante de la zona blanda. Esta constante es parte de la ecuación de Carman – Kozeny, y permite modelar el flujo en la región blanda como un flujo a través de un medio poroso. Este parámetro afecta el tiempo total de la fusión o solidificación del PCM, además tiene una gran influencia en la morfología del frente de fusión del PCM (Hameter & Walter, 2016).

Para investigar el comportamiento del material de cambio de fase al interior del encapsulamiento se utiliza un modelo matemático basado en el método de la entalpía porosidad disponible en el software Ansys fluent 2020 R2. Para la discretización espacial de las ecuaciones se utilizó el esquema Quick para solucionar la ecuación de momentum, se adopta el esquema Compressive para la fracción volumétrica y el esquema Quick para la ecuación de la energía. Se utilizó el esquema PRESTO! para la presión, la cual se acopla con la velocidad mediante el esquema SIMPLE. Se utilizó una formulación transitoria *Bounded Second Order Implicit* y se consideró un *Time Step Size* constante de 0.02 s , con el cual se logró independencia en los resultados y fue aplicable en la mayoría de los casos sin problemas de convergencia. Para la formulación temporal se adoptó el esquema *Bounded Second Order Implicit*.

6.2 Resultados numéricos

6.2.1 Análisis de convergencia de malla

Para comparar los resultados numéricos obtenidos variando las propiedades termofísicas del PCM encapsulado en un contenedor cilíndrico, mientras es sometido a un proceso de fusión, se consideraron diferentes tamaños de malla. La Figura 6.2 muestra los resultados para la

independencia del mallado de la probeta de diámetro de 3 cm. Se ensayaron varios tamaños de una malla estructurada con 3290, 6720, 12880 y 26840 elementos. Se graficaron los resultados numéricos de la fracción fundida y de puntos de seguimiento de temperatura ubicados al interior del dominio. Los resultados muestran diferencias significativas en el caso de 3290 elementos para la probeta de diámetro de 3 cm, por los que el mismo no fue considerado. Finalmente, con el fin de tener un desempeño adecuado y considerando el costo computacional, se escogieron los valores intermedios de 6820 y 12880 elementos para los modelos numéricos con diámetros de 2.2 y 3 cm respectivamente.

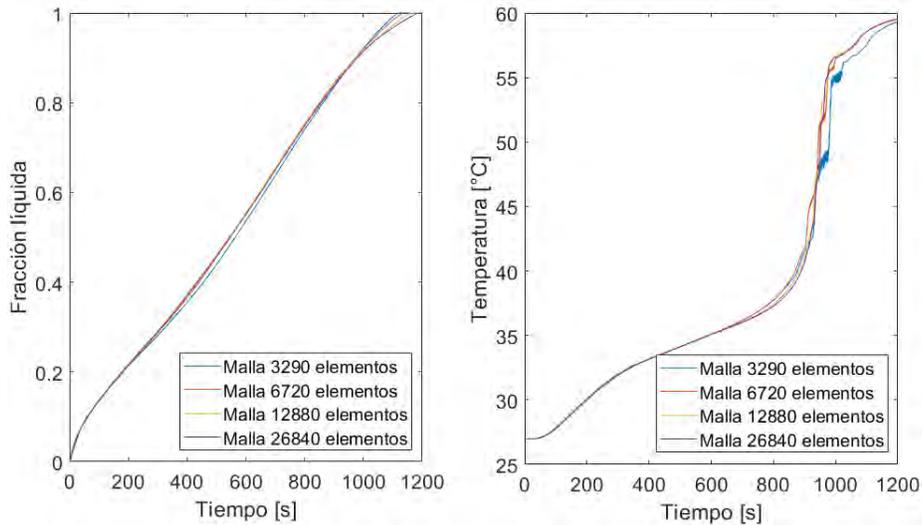


Figura 6.2. Resultados de independencia de malla para el cálculo de la fracción fundida (izq) y temperatura al interior del PCM (der).

6.2.2 Incidencia de la constante la región blanda C en la estimación del proceso de fusión

En la literatura se encuentran reportados distintos valores de C sugeridos por los autores, por ejemplo Assis et al. (2007) utilizaron un valor de 10^5 para el proceso de fusión en un contenedor esférico, mientras que Shmueli et al. (2010) evaluaron diferentes escenarios para una probeta cilíndrica, variando C en el rango $10^5 - 10^{10}$. Los autores sugieren que el uso de una constante de 10^8 proporciona resultados más realistas que los de 10^5 , los cuales no coinciden con los datos experimentales, mientras que para el perfil obtenido para el sólido con 10^{10} muestran una fusión acelerada, lo cual tampoco es consistente con los experimentos.

Con el fin de determinar la incidencia numérica del parámetro C sobre los resultados de los experimentos desarrollados en esta investigación, se varió la constante en el rango $10^4 - 10^9$. La Figura 6.3 muestra la influencia del parámetro C sobre los resultados numéricos. Se puede observar que la constante C de la región blanda juega un papel determinante en el ajuste entre los valores numéricos con los experimentales, se encontró que a medida que se aumenta el valor de la constante, se retrasa el proceso de fusión del PCM para el caso del tubo con diámetro de 2.2 cm. Se evidencia que no es posible establecer un valor a priori de este parámetro, sino que debe ser tanteado con el fin de ajustar los resultados de la fracción fundida con el método de la entalpía a los experimentos realizados. Esto genera en el método

de entalpía un gran inconveniente en comparación a otro tipo de métodos, ya que al variar el tamaño del dominio o las condiciones experimentales (fusión/solidificación), se observan discrepancias entre los resultados. En este caso para un calentamiento con ΔT de 15°C , los resultados se ajustan mejor a un C de 10^6 mientras que para la solidificación se había ajustado mejor con un C de 10^5 .

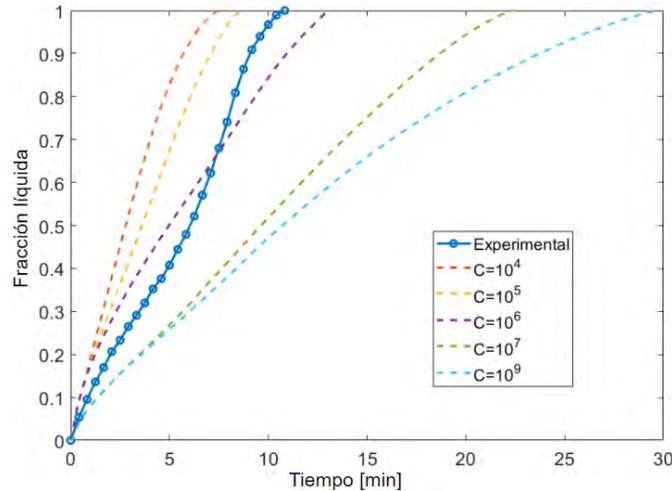


Figura 6.3. Incidencia del parámetro C en la modelación numérica (probeta corta $\varnothing = 2.2$ cm, $\Delta T = 15^\circ\text{C}$).

Otra observación importante a partir de la Figura 6.3 es que el método de la entalpía en términos generales, con ningún valor de C puede predecir adecuadamente la forma de las curvas de fracción fundida.

6.2.3 Incidencia de la variación volumétrica en la estimación del proceso de fusión.

La Figura 6.4 muestra los resultados de la fracción fundida obtenida utilizando un $C = 10^6$ para el caso $\Delta T = 15^\circ\text{C}$, se observa que los resultados obtenidos considerando la densidad variable se ajustan mejor en términos generales a los resultados experimentales, comparado con los obtenidos utilizando la aproximación de Boussinesq, sin embargo, de este último se encuentra que los resultados con los valores del T-history y la velocidad de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ estiman muy bien los resultados experimentales.

Al analizar la Figura 6.4 se evidencia que, para el caso de la densidad variable independiente del conjunto de datos de donde provienen las propiedades termofísicas del modelo, los resultados parecen ajustarse adecuadamente a las condiciones experimentales. Al usar la densidad de Boussinesq, el modelo es más sensible al conjunto de datos de propiedades termofísicas. Por otra parte, el uso de VOF parece mostrar un buen ajuste del modelo numérico, ya que los criterios de convergencia fueron alcanzados para el paso temporal establecido al inicio del modelo (0.01 s), pero posteriormente el método se vuelve bastante estable y de rápida convergencia, por lo que el paso de tiempo se puede ajustar a valores de hasta 1s. Esta misma situación se evidenció sin el uso del VOF.

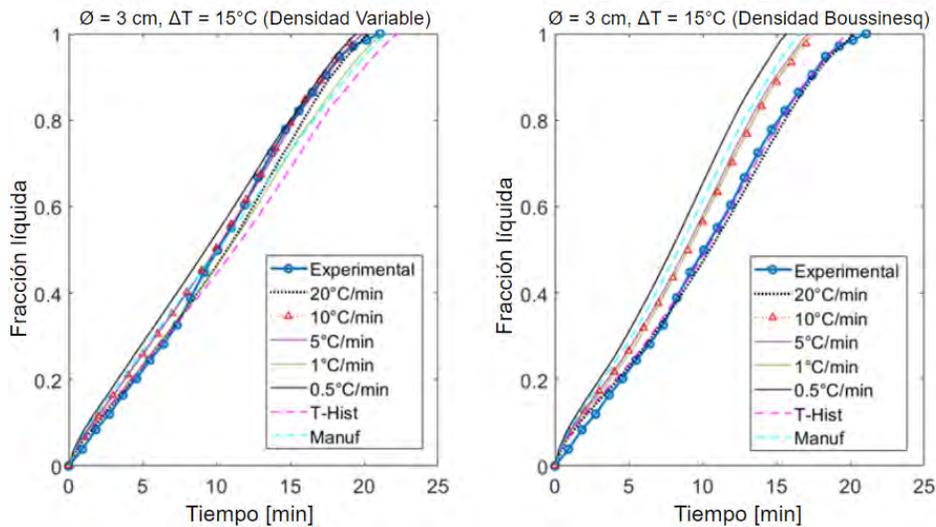


Figura 6.4. Fracción líquida con $C = 10^6$ para los distintos casos. a) Densidad Variable b) Densidad de Boussinesq

6.2.4 Incidencia de la diferencia de temperatura en la estimación del proceso de fusión.

En la Figura 6.5 se presentan los resultados para la diferencia de temperatura (ΔT) entre el baño y el PCM de $10\text{ }^\circ\text{C}$, para este caso se empleó un valor para la constante C de 10^7 con el fin de reducir las discrepancias respecto de los resultados experimentales. Ya que el uso de valores de 10^6 arrojó diferencias significativas entre los resultados numéricos y los experimentales.

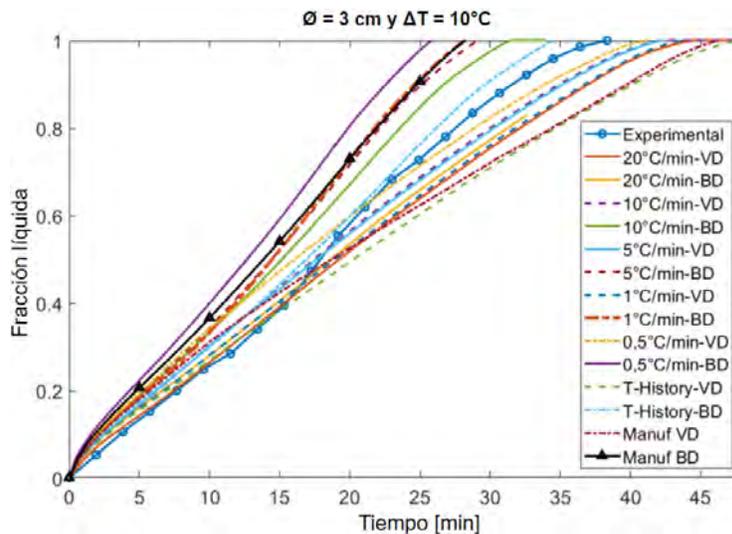


Figura 6.5. Estimación de fracción líquida numérica respecto al experimental ($\Delta T = 10\text{ }^\circ\text{C}$) VD = Densidad Variable y BD = Densidad de Boussinesq.

La Figura 6.5 muestra que los resultados en la estimación de la fracción líquida varían en un amplio rango, prediciendo en algunos casos que la fusión se dé un 27% antes o después del tiempo experimental. En este caso se observa también que ninguna de las curvas numéricas

para el ΔT de 10°C se ajusta tan bien como para el caso de la figura anterior ($\Delta T = 15^\circ\text{C}$). Las curvas que presentaron mejor ajuste en este caso fueron con las propiedades obtenidas con 10 , 5 y $0.5^\circ\text{C min}^{-1}$ con densidad variable y para el caso del T-history con densidad de Boussinesq.

La Figura 6.6 muestra los resultados para la diferencia de temperatura (ΔT) entre el baño y el PCM de 5°C , para este caso se debió emplear un valor para la constante C de 10^8 ya que con valores de 10^6 y 10^7 las discrepancias respecto de los resultados experimentales eran mayores. En la Figura se observa que los resultados obtenidos no se ajustan bien a los datos experimentales, aunque es posible encontrar un caso como el de 5°C min^{-1} con densidad de Boussinesq cuyo inicio y fin del cambio de fase son correspondientes. Se evidencia que los resultados numéricos no son capaces de predecir la curvatura exhibida por los datos experimentales.

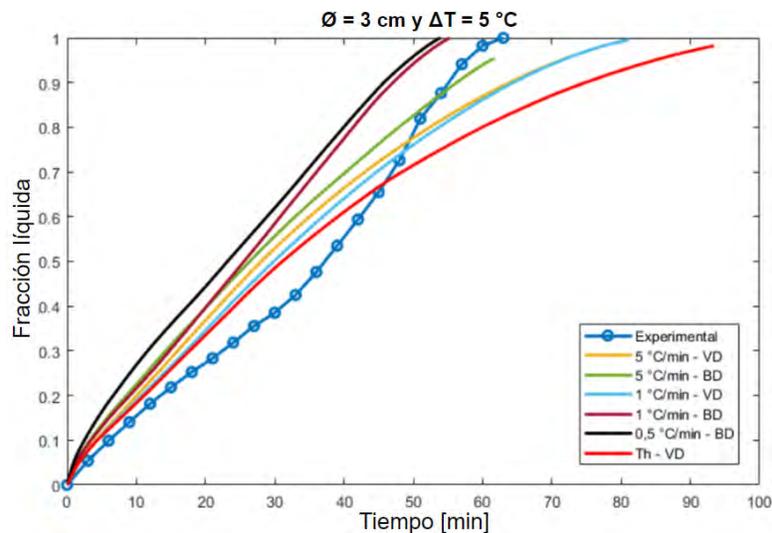


Figura 6.6. Estimación de fracción líquida numérica respecto al experimental ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$)

Al analizar la Figura 6.4, Figura 6.5 y Figura 6.6, es evidente que con el modelo de la entalpía no es posible la generalización de la constante C para distintas condiciones de experimentación. Adicionalmente, se evidencia que no siempre es posible que los resultados numéricos imiten el comportamiento experimental. Tampoco es posible concluir con este método, cual conjunto de datos de la caracterización termofísica del PCM proporciona mejores resultados numéricamente, o si es significativamente mejor caracterizar a las velocidades a las que se calienta la aplicación final. Es evidente que tiene una mayor influencia el parámetro C que el conjunto de propiedades termofísicas sobre el modelo numérico.

6.2.5 Comparación de perfiles de fusión

Para comparar los perfiles de fusión experimentales con respecto a los numéricos, se seleccionaron los casos con mejor ajuste para cada exceso de temperatura. Las Figura 6.7, Figura 6.8 y Figura 6.9 presentan la evolución de los resultados gráficos de la fracción fundida del PCM en el contenedor de diámetro de 3 cm.

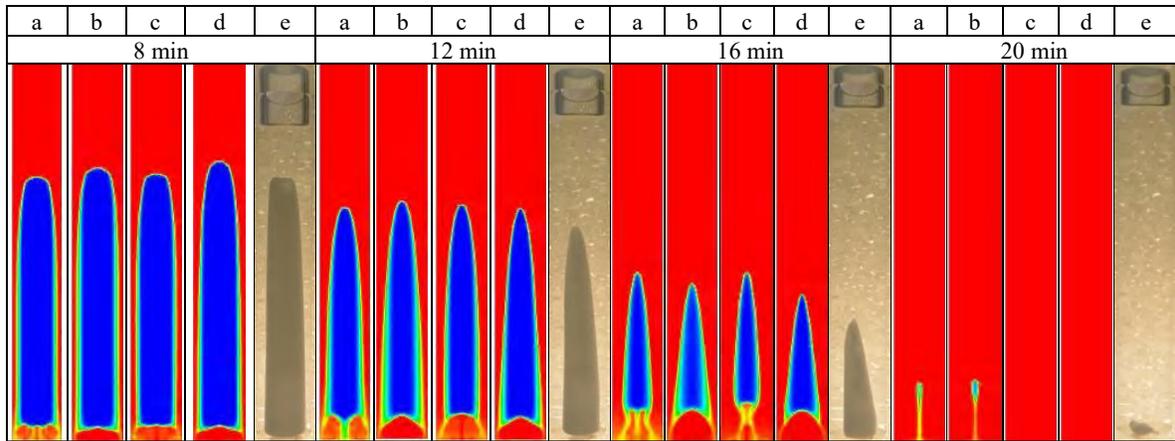


Figura 6.7. Evolución gráfica de los resultados numéricos respecto de los experimentales ($\Delta T = 15^\circ\text{C}$), a) $20^\circ\text{C min}^{-1}$ con densidad variable (VD) b) $20^\circ\text{C min}^{-1}$ con densidad de Boussinesq (BD), c) $10^\circ\text{C min}^{-1}$ con VD, d) T-history con BD, e) Experimental

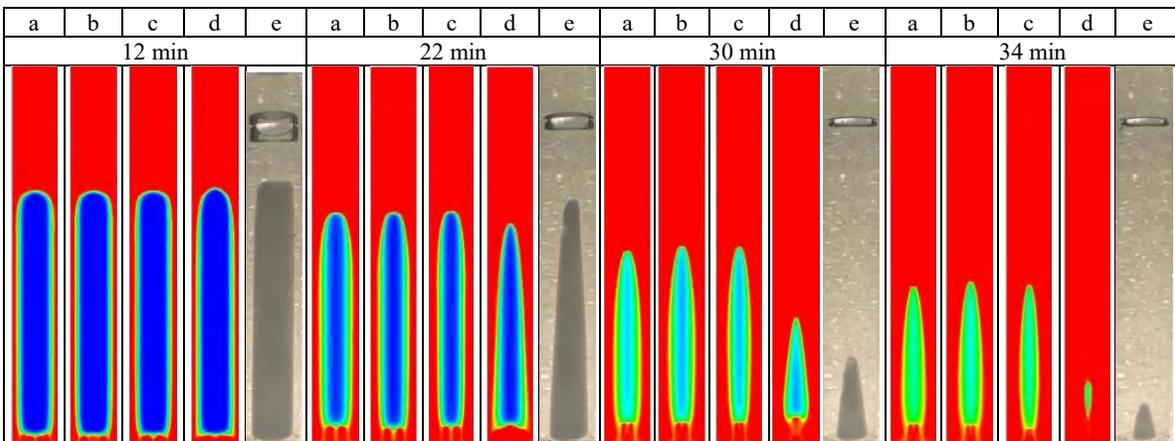


Figura 6.8. Evolución gráfica de los resultados numéricos respecto de los experimentales ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$), a) $10^\circ\text{C min}^{-1}$ con densidad variable (VD) b) 5°C min^{-1} con VD, c) $0.5^\circ\text{C min}^{-1}$ con VD, d) T-history con densidad de Boussinesq, e) Experimental

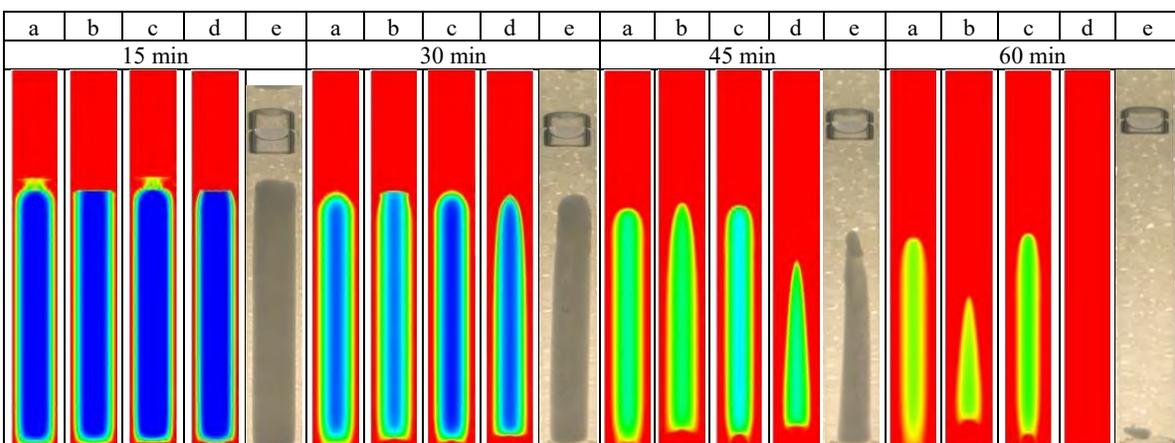


Figura 6.9. Evolución gráfica de los resultados numéricos respecto de los experimentales ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$), a) 5°C min^{-1} con densidad variable (VD) b) 5°C min^{-1} con densidad de Boussinesq (BD), c) 1°C min^{-1} con VD, d) 1°C min^{-1} con BD, e) Experimental

Para cada ΔT mostrados en las figuras anteriores, se presentan los resultados de los 4 casos que mejor ajuste presentaron respecto de los datos experimentales. Los primeros instantes de

fusión en cada caso mostraron un comportamiento realista del proceso, sin embargo, se aprecia la formación de dendritas en la parte inferior del PCM sólido, este fenómeno se atenúa al incrementar el valor de C .

El fenómeno de formación de dendritas también fue observado por Tan et al. (2009) y Galione et al. (2015) debido a la simplificación de la condición de frontera de temperatura uniforme, para representar el calentamiento exterior. En este caso es más apreciable, tal vez debido al hecho que una frontera angular isoterma induce un flujo de calor más grande en la esquina, al menos durante los primeros instantes en que domina la difusión. Como estudió Galione et al. (2015), es complicado resolver esta inquietud a través de medios simples, como un coeficiente de convección uniforme. Se necesita una representación más precisa, lo que de hecho sería muy difícil para un baño de agua con agitación.

La influencia del parámetro C en la formación de dendritas se puede verificar durante las simulaciones. La Figura 6.10 muestra la evolución de los contornos de fusión para la muestra de diámetro de 2.2 cm variando C desde 10^4 hasta 10^8 . Con el fin de reducir la variabilidad en los resultados mostrados, se consideró el mismo conjunto de datos para las propiedades térmicas obtenidas a una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y viscosidad variable para todos los modelos. Se observa que en el caso de 10^4 presenta los contornos más realistas respecto del modo de fusión experimental (ver Figura 4.5), sin embargo, en este caso la fusión numérica se da mucho más rápido que para el caso real, tal como se evidencia en la Figura 6.3. Desde $C = 10^5$ se presenta la formación de dendritas, la cual disminuye a medida que se aumenta el valor de la constante, sin embargo, al aumentar C más allá de 10^8 no se aprecia variación significativa en las curvas y los contornos de fusión, lo que indica que se ha alcanzado el límite práctico de un material puro. En cualquier caso, como puede apreciarse en las Figuras 6.7 – 6.9, la región dendrítica está restringida a menos de un diámetro de altura en el fondo del tubo de ensayo. Por lo tanto, las discrepancias observadas, en la Figura 6.3 no se puede explicar basándose únicamente en este artilugio.

Es evidente que el parámetro interno C del modelo de entalpía-porosidad tiene gran influencia en la representación, y no está claro cómo elegir un valor a priori que dé resultados precisos independientemente de otros parámetros. Además, la aparición de artilugios numéricos es peor para ΔT más grandes (fusión más rápida) y bajo la aproximación de Boussinesq, lo que indica que está relacionado con el modelado del líquido y el flujo natural, a su vez influenciado por la representación del cambio de fase. Finalmente, se observan patrones 3D, aunque, como se ve en las Figuras 6.7 – 6.9 y de acuerdo con la literatura previa (Galione et al., 2015), son leves y no justifican una costosa simulación numérica 3D.

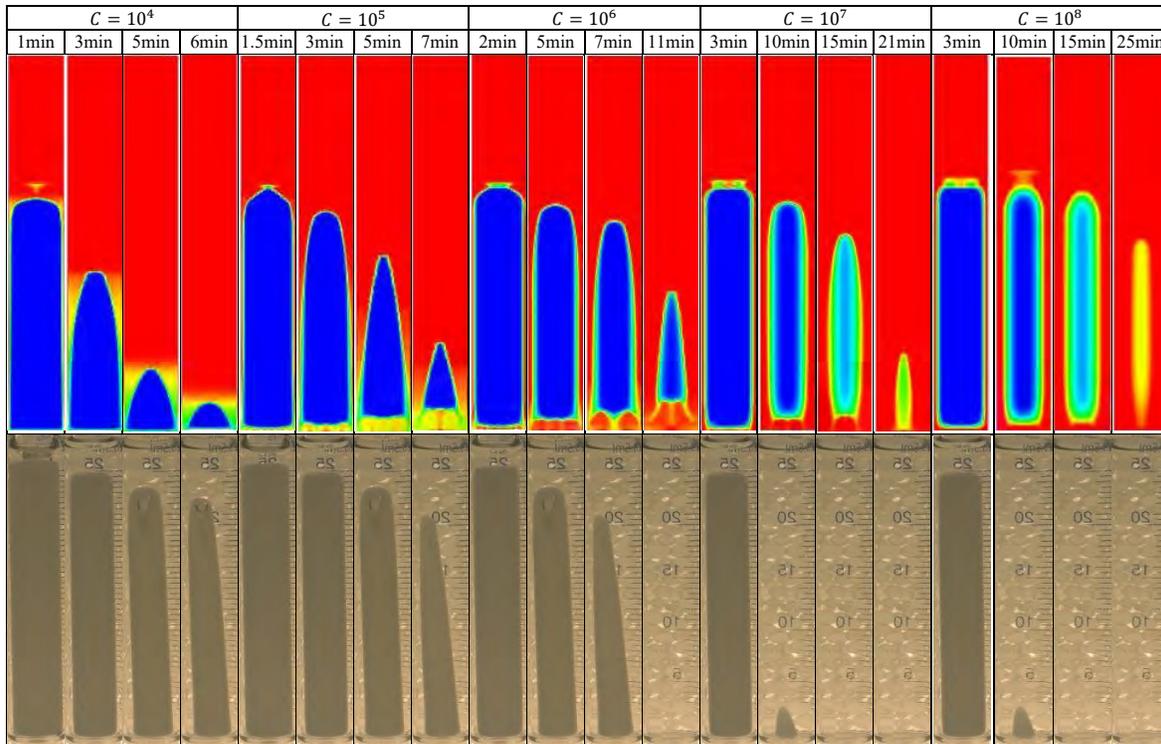


Figura 6.10. Evolución de los contornos de fusión variando la constante de la región blanda.

Durante las simulaciones numéricas se evaluaron alrededor de 100 casos variando las propiedades termofísicas del material, considerando la densidad variable o constante mediante la aproximación de Boussinesq. Se varió la condición de frontera en las paredes del contenedor de PCM al ensayar distintos ΔT , en cada caso se probaron con diferentes valores de la constante de la región blanda, sin embargo, en ninguno de los casos se pudo lograr una generalización para el material que sea válida para las variaciones en el modelo.

6.2.6 *Análisis de energía almacenada y pérdidas de calor en el PCM*

Con el fin de verificar la variación de las estimaciones energéticas del modelo de entalpía porosidad, se realizó una comparación de la energía interna y transferencia de calor por las paredes estimadas por el modelo para las propiedades obtenidas a distintas velocidades en la calorimetría, así como los datos suministrados por el fabricante. La modelación del proceso de fusión se realizó con una constante C para la región pastosa de 1×10^5 y se utilizó la aproximación de Boussinesq para la densidad. La evolución de la energía interna en el modelo computacional para propiedades obtenidas a diferentes tasas de enfriamiento se muestra en la Figura 6.11a., mientras la Figura 6.11b. muestra la tasa de calor transferido por las paredes del dominio para cada conjunto de propiedades termofísicas obtenidas experimentalmente

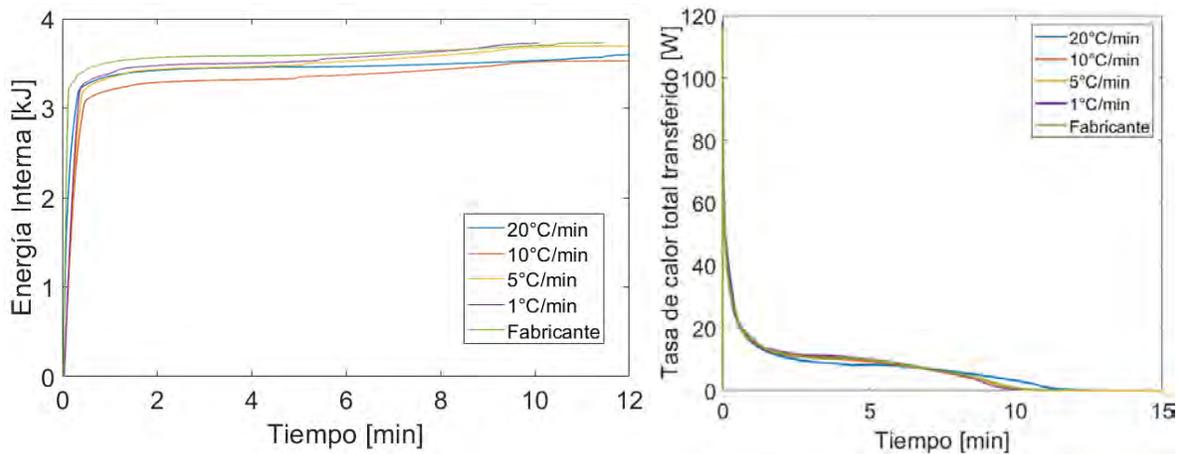


Figura 6.11. a) Evolución de la energía interna en el modelo computacional b) Tasa de calor total transferido por las paredes del dominio numérico.

Se evidencia un comportamiento similar entre las curvas estimadas, tanto para la energía interna en el dominio, como para la transferencia de calor en las fronteras. La energía interna almacenada tiene una variación pequeña entre la estimación para cada velocidad, mientras que la transferencia de calor es casi idéntica para todas las propiedades a diferentes velocidades, con excepción de los datos provenientes de la calorimetría realizada a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, con una variación relativa mayor hacia el final del proceso.

Adicionalmente, se compararon los resultados de la energía interna del modelo variando el parámetro C , con el propósito de conocer la incidencia de este parámetro desde el punto de vista energético. Los resultados mostrados en la Figura 6.12a presentan la variación de la energía interna para los datos suministrados por el fabricante, variando C entre 1×10^5 hasta 1×10^7 . Se puede observar que al variar el parámetro C no se aprecia variación alguna entre los modelos. En la Figura 6.12b muestra la tasa de calor transferido por las paredes del dominio para cada C . Al igual que los casos anteriormente modelados, se encontró que a medida que se aumentaba el valor de la constante en la región pastosa, el proceso de fusión se hacía mayor.

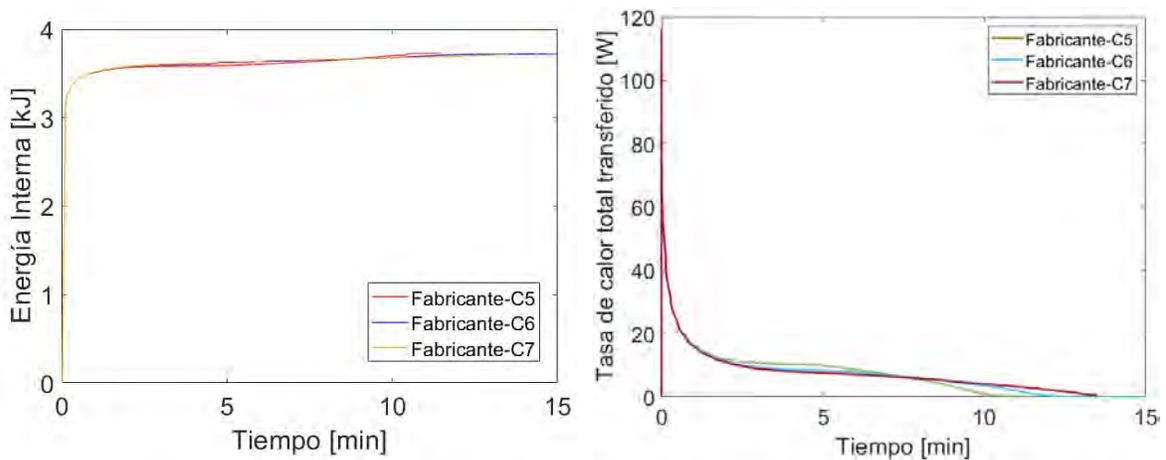


Figura 6.12. a) Evolución de la energía interna en el modelo computacional b) Tasa de calor total transferido por las paredes del dominio numérico

Del presente análisis energético, se puede concluir que, a pesar que el método de la entalpía porosidad, no es capaz de tener una única estimación del frente de fusión para propiedades estimadas a diferentes velocidades de enfriamiento, o al cambiar el parámetro C , se tienen similares estimaciones generales en términos energéticos, lo que se justifica al ser un método conservativo. Esta es posiblemente la razón por la cual el método de entalpía porosidad es tan popular en aplicaciones que involucran almacenamiento de energía por calor latente de fusión, donde se requiere que se de cuenta de las interacciones energéticas de manera general e incluso gruesa en los dispositivos, sin la necesidad de seguir fielmente el cambio del frente de fusión.

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

7.1 Conclusiones

El trabajo desarrollado en esta tesis doctoral pretende contribuir con el avance en la caracterización y modelación numérica del proceso de cambio de fase líquido-sólido en materiales de cambio de fase. El principal objetivo es conocer como la variabilidad en la estimación de las propiedades termofísicas del PCM afectan la precisión de los resultados numéricos del proceso de cambio de fase.

El principal hallazgo en este sentido, y a pesar de realizar una caracterización intensiva de las propiedades termofísicas del PCMs y su dependencia con la temperatura, es que no es tan simple establecer cuál de todos los escenarios es más consistente entre los valores de las propiedades térmicas con las pruebas numéricas del proceso de fusión del PCM. Por ejemplo, para el caso del método de la entalpía, se encontró que el modelo es más sensible al valor de la constante C que a cualquier variación de las propiedades termofísicas utilizadas.

Se encontró que una desventaja enorme del método de la entalpía es que la constante C no puede ser generalizada a priori y cualquier variación de la geometría o condiciones de frontera, incluso el no considerar la radiación del modelo supondría un valor diferente para la constante C . Esto es un aporte interesante ya que este es el método más popular para la modelación de problemas de cambio de fase.

En cuanto al método del cp efectivo se encontró que los resultados numéricos respecto de los experimentales parecen mostrar un mejor ajuste al seleccionar una tasa de calentamiento/enfriamiento correspondiente con la aplicación que se esté modelando, sin embargo, el uso del modelo de viscosidad variable representa un aumento en el costo computacional al requerir pasos de tiempo más pequeños.

En términos generales, de esta investigación se desprenden los siguientes aportes:

1. Se realizó la caracterización de las propiedades termofísicas de una parafina comercial utilizada como material de cambio de fase para almacenamiento térmico de energía, empleando métodos especializados y simplificados disponibles en la literatura encontrando una buena concordancia entre ambos métodos.
 - a. Se determinaron las principales propiedades termofísicas, bajo diferentes tasas de calentamiento/enfriamiento, obteniendo un conjunto de distintas propiedades para el PCM RT45, en función de la rampa utilizada para su caracterización por DSC.
 - b. Se realizó una caracterización completa del PCM RT45 con el fin de conocer cómo varían las distintas propiedades en función de la temperatura. Se obtuvieron los valores de la conductividad térmica en la fase sólida y líquida. Se determinaron las temperaturas de inicio y final del cambio de fase, tanto en enfriamiento como en calentamiento, las cuales son diferentes debido a la

histéresis presentada por el PCM. Se obtuvo la variación de la viscosidad con la temperatura para el PCM líquido.

- c. Se obtuvieron las curvas del calor específico en función de la temperatura para distintas tasas de calentamiento/enfriamiento, las cuales pueden servir para modelar la histéresis en los ciclos de carga y descarga del PCM.
 - d. Se desarrolló un banco experimental para la determinación de propiedades termofísicas empleando el método del T-history, el cual permite la caracterización de cualquier PCM en el rango de 40 – 90 °C.
2. Se evaluó experimentalmente el proceso de fusión y solidificación de un PCM en contenedores cilíndricos bajo diferentes condiciones de operación.
 - a. Se desarrollaron evaluaciones experimentales en contenedores cilíndricos variando las condiciones de contorno, de tal modo que se pudiesen simplificar su modelización. En este caso, que la suposición de axisimetría fuese válida. Así como la utilización de los modelos de pared delgada en algunos sólidos del dominio.
 - b. Se desarrollaron montajes experimentales de procesos de fusión y solidificación, cuyos resultados pueden ser utilizados para la validación de modelos numéricos.
 - c. Se obtuvieron los perfiles de evolución del frente de fusión para probetas cilíndricas de 2 tamaños distintos y tres configuraciones de excesos de temperatura en las paredes laterales.
 3. Se desarrollaron modelos numéricos computacionales mediante CFD del proceso de cambio de fase de un PCM encapsulado, considerando la variabilidad de las propiedades termofísicas.
 - a. Se desarrollaron modelos en 2D axisimétrico que permiten evaluar el proceso de fusión o solidificación del PCM, escogiendo el conjunto de propiedades provenientes de distintas configuraciones para su caracterización.
 - b. Se realizaron modelos simplificados considerando las regiones de aire y PCM acopladas por una interfase. De igual modo, se desarrollaron modelos numéricos más complejos, que consideran el dominio multifásico completo mediante la técnica de VOF, que representa de manera más realista los casos evaluados. No se encontró un aumento significativo del tiempo de cálculo con el modelo VOF respecto de los dominios separados, sin embargo, se evidenció que los resultados numéricos fueron más consistentes con los experimentales
 - c. Se evaluó el uso y validez de la aproximación de Boussinesq para la densidad del modelo numérico respecto de un modelo con variación lineal de la densidad con la temperatura. Se encontró diferencias entre ambas de las

fracciones líquida o temperaturas calculadas, pero esto no representa un significativo mayor costo computacional.

- d. Se desarrolló un modelo numérico para el enfriamiento de una sustancia de referencia (agua) en un contenedor cilíndrico, el cual permitió ajustar las condiciones del modelo a los valores experimentales.
 - e. Se encontró que las pérdidas por radiación deben ser consideradas en los modelos numéricos durante el proceso de enfriamiento del PCM.
4. Se comparó el desempeño de los métodos de entalpía y de la capacidad calorífica efectiva en la estimación del proceso de cambio de fase.
- a. Se desarrollaron modelos numéricos del proceso de cambio de fase en contenedores cilíndricos evaluando los métodos de la entalpía y del c_p efectivo, encontrando diferencias en los resultados entre ambos.
 - b. El método de la entalpía es más sensible a la variación de la constante de la región blanda (C) que a la variación de propiedades termofísicas con las que se configure. Por ejemplo, si un conjunto de datos pareciera alejarse del comportamiento experimental, este puede ser corregido modificando el valor de C .
 - c. La constante de la región blanda del método de la entalpía permite que el conjunto de propiedades termofísicas se ajusten a los resultados experimentales en mayor o menor grado, sin embargo, al ver los patrones de fusión se observan diferencias significativas respecto de las pruebas experimentales, por lo que para el análisis numérico se deben considerar tanto las curvas de evolución de la fracción líquida tanto como los patrones de fusión.
 - d. El método del c_p específico presenta la ventaja de no requerir un parámetro de ajuste tal como la constante C del método de la entalpía, sin embargo, los pasos temporales utilizados para los modelos numéricos son en general menores, lo que ocasiona que el tiempo de cómputo se incremente significativamente.
 - e. Al modelar el PCM mediante el método de la viscosidad variable se incrementa el costo computacional, ya que se requieren pasos de tiempo más pequeños en el modelo, debido a las inestabilidades que genera resolver la ecuación de momento incluso para el sólido, el cual se emplea el artificio de imponer un valor elevado de viscosidad para lograr velocidades cercanas a cero.
 - f. El método del c_p específico muestra un mejor ajuste en los casos de las pruebas de enfriamiento respecto de los resultados obtenidos con el método de la entalpía, sin embargo, en las pruebas de calentamiento con ΔT excesivos

se presenta dificultades numéricas, lo que exige pasos de tiempo muy pequeños.

- g. Los resultados numéricos exhiben una ondulación y una fusión excesiva en la parte inferior del PCM que no se tan evidente en el caso experimental. Esta discrepancia es más pronunciada en los casos en los que se utiliza la aproximación de Boussinesq y cuando se tiene el mayor ΔT , por lo que se infiere que este fenómeno está relacionado tanto al tratamiento numérico de la densidad como de la velocidad de difusión de la temperatura al interior del PCM.
- h. El análisis energético mostró que las estimaciones de energía interna y transferencia de calor a los alrededores tienen pocas variaciones en el modelo, cuando se realizan simulaciones con los niveles de propiedades evaluados en las diferentes velocidades de enfriamiento. Así mismo, el cambio del parámetro C del modelo de entalpía porosidad, no tienen una influencia en los términos energéticos. Lo que explicaría la popularidad del uso de este método en aplicaciones de dispositivos de cambio de fase.

7.2 Trabajos futuros

El desarrollo de este trabajo de Tesis doctoral ha permitido identificar algunas posibles tareas, las cuales serían interesantes desarrollar para consolidar esta línea de investigación, pero que han quedado por fuera del alcance de este trabajo investigativo. A continuación, se proponen algunas de las tareas futuras para dar continuidad al trabajo hasta ahora desarrollado.

1. Validar el modelo del c_p efectivo en otro tipo de geometrías.
2. Controlar las velocidades de enfriamiento para las pruebas de solidificación.
3. Desarrollar la caracterización reológica del PCM con el fin de establecer adecuadamente el comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura, durante todo el cambio de fase.
4. Reformulación del término fuente del método de la entalpía, de tal modo que represente mejor el comportamiento del PCM y que permita la generalización bajo diferentes condiciones de operación.
5. Medición de las temperaturas al interior del baño en puntos adyacente a los contenedores de PCM con el fin de validar las condiciones de operación supuestas.
6. Calibración del modelo del c_p efectivo para la prueba de calentamiento, con el fin de establecer adecuadamente las condiciones de frontera apropiadas para su modelación.

7. Estudio del aporte en la pérdida de energía por los termopares durante la fusión/ solidificación del modelo numérico.
8. Modelación del dominio como un sólido con propiedades efectivas variables según condiciones del cambio de fase, por ejemplo, un Nusselt local.
9. Evaluación de los modelos numéricos en dispositivos con integración de tecnología PCM.

Adicionalmente, en el desarrollo de este trabajo se han realizado trabajos que deben ser continuados y concluidos para un análisis completo de los resultados, principalmente en el uso de contenedores cilíndricos en procesos de fusión y solidificación. Actualmente se han desarrollado trabajos preliminares, los cuales son mostrados en el Anexo 1 como resultados a la fecha.

Bibliografía

- Abhat, A. (1983). Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. *Solar Energy*, 30(4), 313–332. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(83\)90186-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(83)90186-X)
- Akhtar, S., Xu, M., & Sasmito, A. P. (2021). Development and validation of an asymptotic solution for a two-phase Stefan problem in a droplet subjected to convective boundary condition. *International Journal of Thermal Sciences*, 164, 106923. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2021.106923>
- Al-Abidi N, A. A., Mat, S. bin, Sopian, K., Sulaiman, M. Y., & Mohammed, A. T. (2013). CFD applications for latent heat thermal energy storage: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 353–363. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.079>
- Ali, U. N., Nor, N. M., & Yusuf, M. A. (2018). Application of water flowing PVC pipe and EPS foam bead as insulation for wall panel. *AIP Conference Proceedings 1930, 020011*. <https://doi.org/10.1063/1.5022905>
- Assis, E., Katsman, L., Ziskind, G., & Letan, R. (2007). Numerical and experimental study of melting in a spherical shell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(9–10), 1790–1804. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2006.10.007>
- ASTM D4419-90. (2015). *Standard Test Method for Measurement of Transition Temperatures of Petroleum Waxes by Differential Scanning Calorimetry (DSC)*. Annual Book of Standards.
- Barreneche, C., Pisello, A. L., Fernández, A. I., & Cabeza, L. F. (2018). Experimental methods for the characterization of materials for latent thermal energy storage. In *Green Energy and Technology* (Vol. PartF13, pp. 89–101). Springer Verlag. https://doi.org/10.1007/978-3-319-96640-3_7
- Barreneche, C., Solé, A., Miró, L., & ... I. M.-T. (2013). Study on differential scanning calorimetry analysis with two operation modes and organic and inorganic phase change material (PCM). *Thermochimica Acta*, 553, 23–26.
- Biosca, J. (2016). *Modelado y análisis de un depósito de almacenamiento latente de energía térmica con intercambiador de tipo serpentin*. <https://riunet.upv.es/handle/10251/62163>
- Brent, A. D., Voller, V. R., & Reid, K. J. (1988). Enthalpy-Porosity technique for modeling convection-diffusion phase change: Application to the melting of a pure metal. *Numerical Heat Transfer*, 13(3), 297–318. <https://doi.org/10.1080/10407788808913615>
- Broadhurst, M. (1962). An analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 66(3), 241–249. http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/66A/jresv66An3p241_A1b.pdf

- Buonomano, A., & Guarino, F. (2020). The impact of thermophysical properties and hysteresis effects on the energy performance simulation of PCM wallboards: Experimental studies, modelling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Cabeza, L. F., Barreneche, C., Martorell, I., Miró, L., Sari-Bey, S., Fois, M., Paksoy, H., & Sahan, N. . . . (2015). Unconventional experimental technologies available for phase change materials (PCM) characterization. Part 1. Thermophysical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1399–1414.
- Cassel, R. B. (2001). How Tzero™ Technology Improves DSC Performance Part III: The Measurement of Specific Heat Capacity. *TA Instruments: New Castle, DE, USA*.
- Cengel, Y., & Ghajar, A. (2020). *Transferencia de calor y masa. Fundamentos y aplicaciones* (McGraw-Hill, Ed.; 6th ed.).
- Dallaire, J., & Gosselin, L. (2016). Various ways to take into account density change in solid–liquid phase change models: Formulation and consequences. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 103, 672–683.
- Dhaidan, N. S., & Khodadadi, J. M. (2015). Melting and convection of phase change materials in different shape containers: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 449–477. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.11.017>
- Dutil, Y., Rousse, D., Lassue, S., Zalewski, L., Joulin, A., Virgone, J., Kuznik, F., Johannes, K., Dumas, J. P., Bédécarrats, J. P., Castell, A., & Cabeza, L. F. (2014). Modeling phase change materials behavior in building applications: Comments on material characterization and model validation. *Renewable Energy*, 61, 132–135. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2012.10.027>
- Ehms, J. H. N., De Césaró Oliveski, R., Rocha, L. A. O., Biserni, C., & Garai, M. (2019). Fixed Grid Numerical Models for Solidification and Melting of Phase Change Materials (PCMs). *Applied Sciences 2019, Vol. 9, Page 4334, 9(20), 4334*. <https://doi.org/10.3390/APP9204334>
- Eusuf, M. A., Al-Hasan, A., & Sidek, S. (2013). Study the thermal impact of massive waste material to building construction. *Applied Mechanics and Materials*, 268(PART 1), 945–951. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMM.268-270.945>
- Faden, M., König-Haagen, A., Franquet, E., & Brüggemann, D. (2021). Influence of density change during melting inside a cavity: Theoretical scaling laws and numerical analysis. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 173, 121260. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2021.121260>
- Galione, P. A., Lehmkuhl, O., Rigola, J., & Oliva, A. (2015). Fixed-grid numerical modeling of melting and solidification using variable thermo-physical properties – Application to the melting of n-Octadecane inside a spherical capsule. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 86, 721–743. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2015.03.033>

- Gartling, D. K. (1978). *Finite element analysis of convective heat transfer problems with change of phase*. <https://doi.org/10.2172/7208332>
- Ghasemi, B., & Molki, M. (1999). Melting of unfixed solids in square cavities. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 20(4), 446–452. [https://doi.org/10.1016/S0142-727X\(99\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0142-727X(99)00025-9)
- Ghosh, D., & Guha, C. (2018). Numerical and experimental investigation of paraffin wax melting in spherical cavity. *Heat and Mass Transfer 2018 55:5*, 55(5), 1427–1437. <https://doi.org/10.1007/S00231-018-2522-0>
- Gschwander, S., Haussmann, T., Hagelstein, G., Sole, A., Cabeza, L., & Diarce, G. (2015). Standardization of PCM Characterization via DSC. *Proceedings of SHC 2015 International Conference on Solar Heating and Cooling for Buildings and Industry*, 2–4.
- Gschwander, S., Haussmann, T., Hagelstein, G., Sole, A., Diarce, G., Hohenauer, W., Lager, D., Rathgeber, C., Hennemann, P., Lázaro, A., & Mehling, H. (2015). *Standard to determine the heat storage capacity of PCM using hf-DSC with constant heating/cooling rate (dynamic mode)*.
- Gschwander, S., Lázaro, A., Cabeza, L., & E Günther. (2011). Development of a test standard for PCM and TCM characterization part 1: Characterization of phase change materials. *International Energy Agency (IEA)*.
- Günther, E., Hiebler, S., Mehling, H., & Redlich, R. (2009a). Enthalpy of Phase Change Materials as a Function of Temperature: Required Accuracy and Suitable Measurement Methods. *Int J Thermophys*, 30(4), 1257–1269. <https://doi.org/10.1007/s10765-009-0641-z>
- Günther, E., Hiebler, S., Mehling, H., & Redlich, R. (2009b). Enthalpy of Phase Change Materials as a Function of Temperature: Required Accuracy and Suitable Measurement Methods. *Int J Thermophys*, 30(4), 1257–1269. <https://doi.org/10.1007/s10765-009-0641-z>
- Gutiérrez Pulido, H., & de la Vara Salazar, R. (2012). *Análisis y diseño de experimentos* (MC GRAW HILL, Ed.; 2nd ed.).
- Hameter, M., & Walter, H. (2016). Influence of the Mushy Zone Constant on the Numerical Simulation of the Melting and Solidification Process of Phase Change Materials. *Computer Aided Chemical Engineering*, 38, 439–444. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50078-3>
- Hasan, A., McCormack, S., Huang, M., & Norton, B. (2014). Characterization of phase change materials for thermal control of photovoltaics using Differential Scanning Calorimetry and Temperature History Method. *Energy Conversion and Management*, 322–329. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890414001617>

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2003.12.006>
- Hu, H., & Argyropoulos, S. A. (1996). Mathematical modelling of solidification and melting: a review. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 4(4), 371. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/4/4/004>
- Iten, M., Liu, S., Shukla, A., & Silva, P. D. (2017). Investigating the impact of Cp-T values determined by DSC on the PCM-CFD model. *Applied Thermal Engineering*, 117, 65–75. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2017.02.021>
- Jany, P., & Bejan, A. (1988). Scaling theory of melting with natural convection in an enclosure. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 31(6), 1221–1235. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(88\)90065-8](https://doi.org/10.1016/0017-9310(88)90065-8)
- Jones, B. J., Sun, D., Krishnan, S., & Garimella, S. v. (2006). Experimental and numerical study of melting in a cylinder. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(15–16), 2724–2738. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2006.01.006>
- Kasibhatla, R. R., König-Haagen, A., Rösler, F., & Brüggemann, D. (2017). Numerical modelling of melting and settling of an encapsulated PCM using variable viscosity. *Heat and Mass Transfer/Waerme- Und Stoffuebertragung*, 53(5), 1735–1744. <https://doi.org/10.1007/S00231-016-1932-0/FIGURES/16>
- Kenisarin, M. M., Mahkamov, K., Costa, S. C., & Makhkamova, I. (2020). Melting and solidification of PCMs inside a spherical capsule: A critical review. *Journal of Energy Storage*, 27, 101082. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2019.101082>
- Klimes, L., Charvat, P., & Ostry, M. (2012). Challenges in the computer modeling of phase change materials. *Mit.Imt.Si*.
- Kousksou, T., Jamil, A., el Omari, K., Zeraouli, Y., & le Guer, Y. (2011). Effect of heating rate and sample geometry on the apparent specific heat capacity: DSC applications. *Thermochimica Acta*, 519(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.02.033>
- Kravvaritis, E. D., Antonopoulos, K. A., & Tzivanidis, C. (2010). Improvements to the measurement of the thermal properties of phase change materials. *Article in Measurement Science and Technology*, 21, 9. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/4/045103>
- Lázaro, A., Günther, E., Mehling, Harald, Hiebler, S., Marín, J., & Zalba, B. (2006). Verification of a T-history installation to measure enthalpy versus temperature curves of phase change materials. *Measurement Science and Technology*.
- Lázaro, A., Peñalosa, C., Solé, A., Diarce, G., Haussmann, T., Fois, M., Zalba, B., Gshwander, S., Cabeza, L. F., & Esquillor, M. (2013). Intercomparative tests on phase

- change materials characterisation with differential scanning calorimeter. *Applied Energy*, 109, 415–420. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.045>
- Liu, S., Li, Y., & Zhang, Y. (2015). Review on heat transfer mechanisms and characteristics in encapsulated PCMs. *Heat Transfer Engineering*, 36(10), 880–901. <https://doi.org/10.1080/01457632.2015.965093>
- Luisi, M. (2014). *Characterizing the measurement uncertainty of a high-temperature heat flux differential scanning calorimeter*.
- 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 and Technology*. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/14/2/305/meta>
- Mazo, J., Delgado, M., Lázaro, A., Dolado, P., Peñalosa, C., Marín, J. M., & Zalba, B. (2015). A theoretical study on the accuracy of the T-history method for enthalpy–temperature curve measurement: analysis of the influence of thermal gradients inside T-history samples. *Measurement Science and Technology*, 26(12), 125001. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/26/12/125001>
- Mehling, H., Barreneche, C., Solé, A., & Cabeza, L. F. (2017). The connection between the heat storage capability of PCM as a material property and their performance in real scale applications. *Journal of Energy Storage*, 13, 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.06.007>
- Mehling, H., Ebert, H.-P., & Schossig, P. (2006). *Development of standards for materials testing and quality control of PCM* (7th IIR Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, Ed.).
- Parameshwaran, R., Sari, A., & Jalaiah, N. (2018). Applications of thermal analysis to the study of phase-change materials. In *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* (pp. 519–572).
- Patel, J. R., Joshi, V., & Rathod, M. K. (2020). Thermal performance investigations of the melting and solidification in differently shaped macro-capsules saturated with phase change material. *Journal of Energy Storage*, 31, 101635. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2020.101635>
- Peck, J., Kim, J., Kang, C., & Hong, H. (2006). A study of accurate latent heat measurement for a PCM with a low melting temperature using T-history method. *International Journal of Refrigeration*, 29, 1225–1232. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140700706000065>
- Peñalosa, M. C. (2015). *Avances en determinación de propiedades termofísicas de materiales de cambio de fase: búsqueda y análisis de nuevos materiales PCM-TES de bajo coste*. Universidad de Zaragoza.

- Pope, S. (2000). *Turbulent flows*. Cambridge university press.
- RAL. (2018). *German Institute for Quality Assurance And Certification RAL-GZ 896*.
- Rathgeber, C., Miró, L., Cabeza, L. F., & Hiebler, S. (2014). Measurement of enthalpy curves of phase change materials via DSC and T-History: When are both methods needed to estimate the behaviour of the bulk material in applications? *Thermochimica Acta*, 596. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.09.022>
- Rostami, S., Afrand, M., Shahsavari, A., Sheikholeslami, M., Kalbasi, R., Aghakhani, S., Shadloo, M. S., & Oztop, H. F. (2020). A review of melting and freezing processes of PCM/nano-PCM and their application in energy storage. *Energy*, 211. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118698>
- Rudtsch, S. (2002). Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters. *Thermochimica Acta*, 382(1–2), 17–25. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00730-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00730-4)
- Šadauskienė, J., Bliūdžius, R., Ramanauskas, J., & Gričiūtė, G. (2009). Analysis of Distribution of Properties of Expanded Polystyrene in Production and Their Changes in Exploitation Conditions. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 15(4), 372–376.
- Saeed, R. M., Paul Schlegel, J., Castano Giraldo, C. H., Schlegel, J. P., Castano, C., & Sawafta, R. (2016). Uncertainty of thermal characterization of phase change material by differential scanning calorimetry analysis. *Researchgate.NetRM Saeed, JP Schlegel, C Castano, R SawaftaInt. J. Eng. Res. Technol, 2016•researchgate.Net*.
- Sharma, A., Tyagi, V. v., Chen, C. R., & Buddhi, D. (2009). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2), 318–345. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2007.10.005>
- Shmueli, H., Ziskind, G., & Letan, R. (2010). Melting in a vertical cylindrical tube: Numerical investigation and comparison with experiments. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(19–20), 4082–4091. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2010.05.028>
- Soares, N., Luzio, A., Matias, T., Simões, P. N., Durães, L., & Costa, J. J. (2018). The importance of the thermophysical characterization of microencapsulated PCMs for the numerical analysis of the heat transfer with solid-liquid phase change. *Estudogeral.Uc.Pt*. <https://estudogeral.uc.pt/handle/10316/79978>
- 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. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113003699>

- Sullivan, P. A. (2014). *Thermal: Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), and Polarized Microscopy Instrumentation for the Analysis of Field-Controlled Anisotropic Nanomaterials*.
- TA Instruments. (2019). *Brochure, DSC 250*. <https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/Discovery-DSC-Brochure.pdf>
- Tan, F. (2008). Constrained and unconstrained melting inside a sphere. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 35, 466–475. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S073519330700190X>
- Tan, F., Hosseinizadeh, S., & Khodadadi, J. M. (2009). Experimental and computational study of constrained melting of phase change materials (PCM) inside a spherical capsule. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52, 3464–3472. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931009001896>
- Tan, P., Brütting, M., Vidi, S., Ebert, H. P., Johansson, P., Jansson, H., & Kalagasidis, A. S. (2017). Correction of the enthalpy–temperature curve of phase change materials obtained from the T-History method based on a transient heat conduction model. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 105, 573–588. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2016.10.001>
- Tan, P., Brütting, M., Vidi, S., Ebert, H. P., Johansson, P., & Sasic Kalagasidis, A. (2018). Characterizing phase change materials using the T-History method: On the factors influencing the accuracy and precision of the enthalpy-temperature curve. *Thermochimica Acta*, 666, 212–228. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2018.07.004>
- TeKa. (2022). *TK04 Thermal Conductivity Meter. User's Manual Version 5.6*.
- Voller, V. R., Cross, M., & Markatos, N. C. (1987). An enthalpy method for convection/diffusion phase change. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 24(1), 271–284. <https://doi.org/10.1002/NME.1620240119>
- Voller, V. R., & Prakash, C. (1987). A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 30(8), 1709–1719. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(87\)90317-6](https://doi.org/10.1016/0017-9310(87)90317-6)
- Voller, V. R., Swaminathan, C. R., & Thomas, B. G. (1990). Fixed grid techniques for phase change problems: A review. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 30(4), 875–898. <https://doi.org/10.1002/NME.1620300419>
- Voller, V., Swenson, J., & Paola, C. (2004). An analytical solution for a Stefan problem with variable latent heat. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(24), 5387–5390. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001793100400290X>

- Xiong, W. (2017). Numerical and Experimental Study of the Melting Process of a Phase Change Material in a Partically Filled Spherical Shell. *Theses and Dissertations - Lehigh University*.
- Yinping, Z., & Yi, J. (1999). A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. *Meas. Sci. Technol*, 10, 201–205. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/10/3/015>
- Zeneli, M., Nikolopoulos, A., ... S. K.-U.-H. T., & 2021, undefined. (2021). Numerical methods for solid-liquid phase-change problems. *Ultra-High Temperature Thermal Energy Storage, Transfer and Conversion*, 165–199.

ANEXO 1. Resultados preliminares en el estudio del proceso de cambio de fase en contenedores esféricos

A.1.1. Evaluación experimental de cambio de fase en contenedores esféricos

A.1.1.1. Fusión restringida del PCM en un contenedor esférico

El proceso de fusión al interior de un contenedor se puede estudiar como un problema restringido o no restringido. En el primer caso se impide que el sólido se sumerja hasta el fondo del contenedor, como se puede observar en la Figura A.1.a, mientras que en el segundo caso el sólido se decanta por la diferencia de densidades y el libre movimiento, tal como ocurrió en el caso presentado en la sección 4.1.

Para el caso de la fusión restringida estudiada en esta sección, se utilizó un matraz esférico de fondo redondo de 100 ml (65 mm de diámetro y 102 mm de altura), el cual fue parcialmente lleno con el PCM en estudio, hasta un 85% de su volumen total. El resto del volumen es aire para permitir la expansión/contracción del PCM al interior del contenedor. El montaje fue sellado mediante un tapón de goma en el cual se introdujo un tubo plástico de 6 mm de diámetro, por el que se hicieron pasar 6 termopares tipo K, los cuales se insertaron cada uno en pequeñas perforaciones ubicadas verticalmente cada 10 mm desde el fondo del contenedor esférico, como se representa en la Figura A.1b.

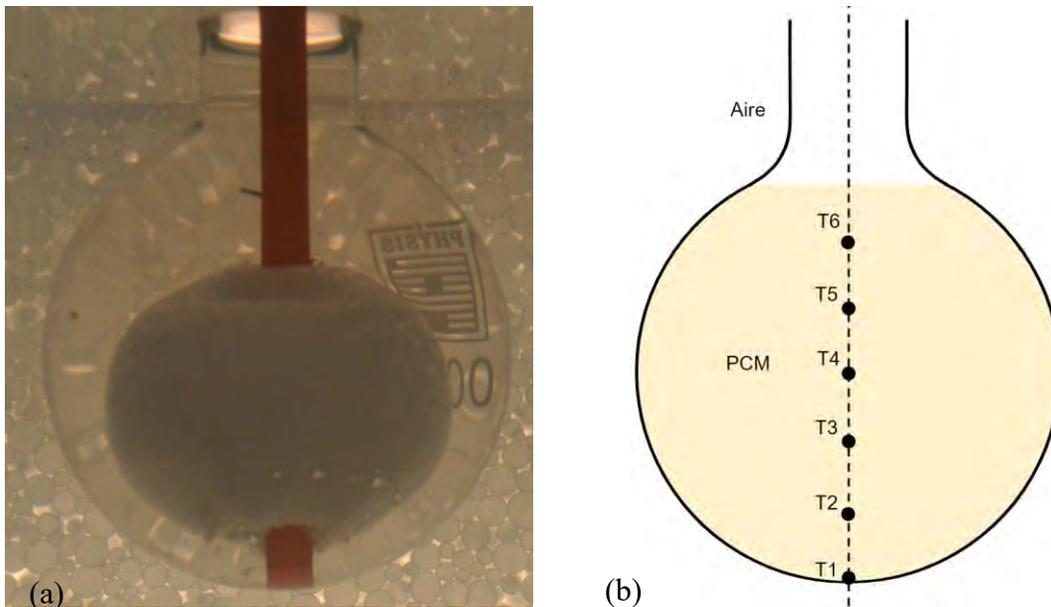


Figura A.1. a) Fusión experimental restringida del PCM. b) Ubicación de los termopares durante la experimentación

El montaje experimental para el seguimiento del perfil de cambio de fase es idéntico al mostrado en la Figura 4.1. Se configuró el baño térmico 15 °C por encima de la temperatura de cambio de fase y se dio tiempo a que las temperaturas dentro de este fuesen estables y homogéneas. Posteriormente, se introdujo el contenedor esférico relleno con parafina hasta

un 85% de su volumen total y se inició la captura de imágenes cada 5 s por medio de la cámara DSLR.

La Figura A.2 muestra la evolución del frente de fusión restringida en un contenedor esférico. En la etapa inicial la conducción domina la transferencia de calor, la cual se puede evidenciar por un patrón casi concéntrico del frente de fusión. Sin embargo, la transferencia de calor pasa a ser dominada por la convección natural, tanto en la mitad inferior como en la superior. Se observa que el frente de fusión es más suavizado en la parte superior. Adicionalmente puede notarse que la fusión no es concéntrica al interior del contenedor, sino que esta ocurre desplazada hacia abajo. Se evidencia que la parte inferior del PCM se funde más despacio que el material que se encuentra en la parte superior del contenedor.

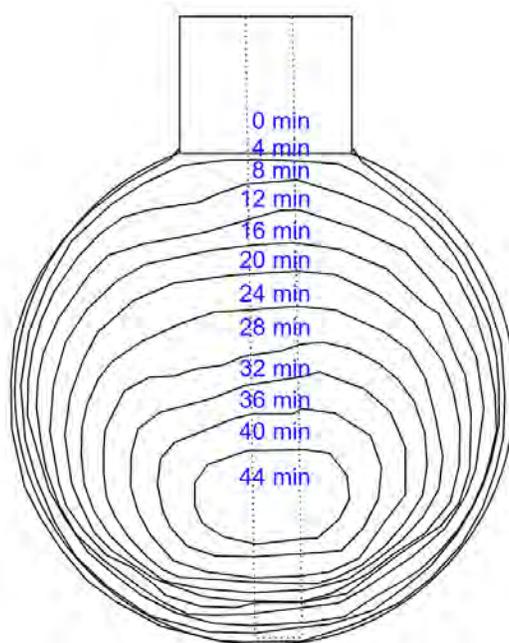


Figura A.2. Evolución del contorno de fusión respecto al tiempo del ensayo de fusión restringida.

La Figura A.3 muestra las diferentes etapas del proceso de fusión en un contenedor esférico. Puede notarse que en la primera parte del proceso (Figura A.3 (a)), la fusión es homogénea de manera radial, lo que se puede explicar porque el proceso es dominado por la conducción. La Figura A.3 (b) muestra que el frente de fusión en la parte inferior presenta algunas ondulaciones, las cuales pueden ser causadas por los patrones de convección natural formados en la parte inferior del PCM fundido. Es posible que la falta de homogeneidad del material pueda contribuir con este fenómeno, sin embargo, en otras investigaciones como la realizada por Tan (2008) se ha encontrado un comportamiento similar en el PCM. Posteriormente, en la Figura A.3 (c) se evidencia un patrón de fusión ovalado, en el que la parte inferior permanece casi sin cambios. Al aumentar la región líquida se produce una circulación de flujo inestable motivada por los efectos de la flotabilidad. Finalmente se llega a la fase de encogimiento (Figura A.3 (d)), lo cual permite evidenciar que en contenedores esféricos también se producen los 4 regímenes observados por Jany & Bejan (1988) para contenedores rectangulares.

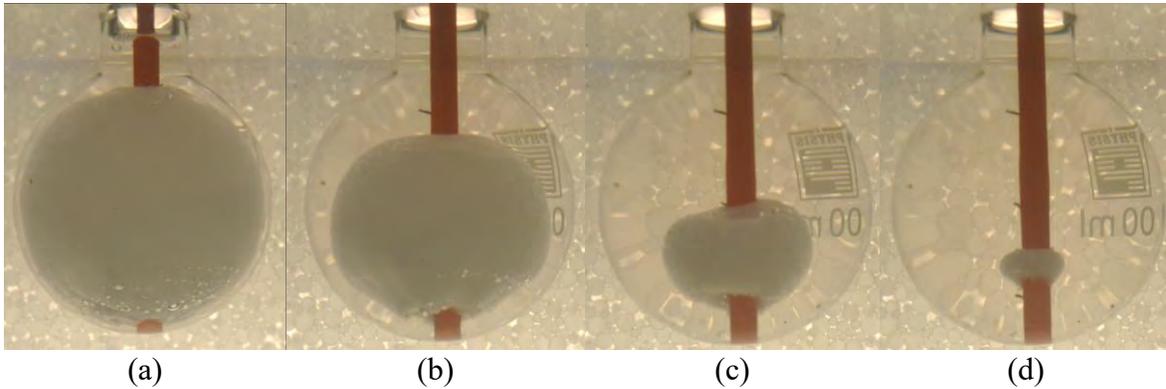


Figura A.3. Contornos del frente de fusión en distintos tiempos del proceso de fusión.

Las curvas de temperatura obtenidas en el proceso de enfriamiento se ilustran en la Figura A.4. Se puede observar que, una vez introducido en el baño térmico la temperatura T1 del PCM aumenta hasta una temperatura superior a los 50 °C, al cual se mantiene incluso después que los puntos T2 y T3 hayan hecho su transición de sólido a líquido. Se observa que T2 y T3 son las últimas temperaturas en hacer la transición de fase. Es posible notar que una vez el frente de fusión pasa por cada termopar se obtiene un incremento en las temperaturas cercanas a las del baño térmico, mientras que la temperatura en la parte inferior del montaje T1 permanece por debajo. Esto es un indicador de los patrones de flotabilidad en los experimentos, los cuales llevan el fluido caliente por las paredes hasta la parte superior.

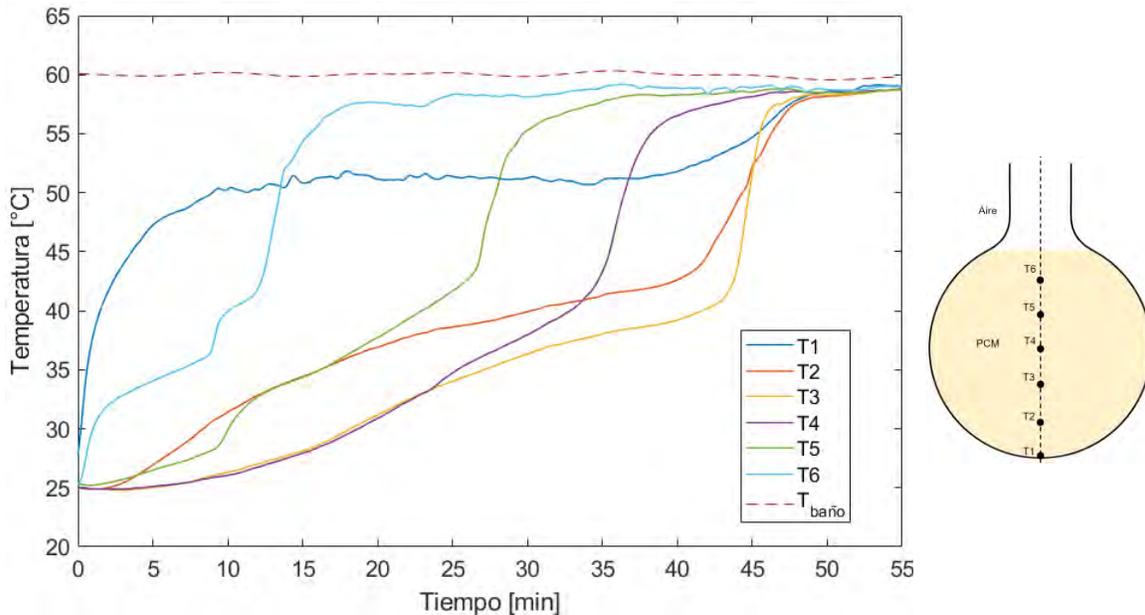


Figura A.4. Curvas de temperaturas experimentales de la prueba de calentamiento en contenedor esférico de 100 ml

A.1.1.2. *Solidificación restringida del PCM en un contenedor esférico*

El proceso de solidificación al interior de un contenedor esférico también puede ser estudiado como un problema restringido o no restringido. Sin embargo, al solidificar inicialmente desde

afuera hacia adentro, se hace casi imposible el rastreo del frente de solidificación por medios ópticos. Es por esta razón, que el monitoreo de las temperaturas en su interior se convierte en la forma más sencilla de conocer la evolución de dicho perfil.

La evaluación experimental se da posterior a la fusión total del mismo. Una vez se han estabilizado todas las temperaturas interiores junto con la temperatura del baño térmico en el que se encuentra sumergida la muestra, se extrae la probeta esférica. La muestra se deja enfriar en un medio con control de temperatura y alejada de corrientes convectivas que aceleren el enfriamiento. La Figura A.5 presenta los resultados de las curvas de temperatura, en el cual puede verse un ligero subenfriamiento para el termopar en la posición T1.

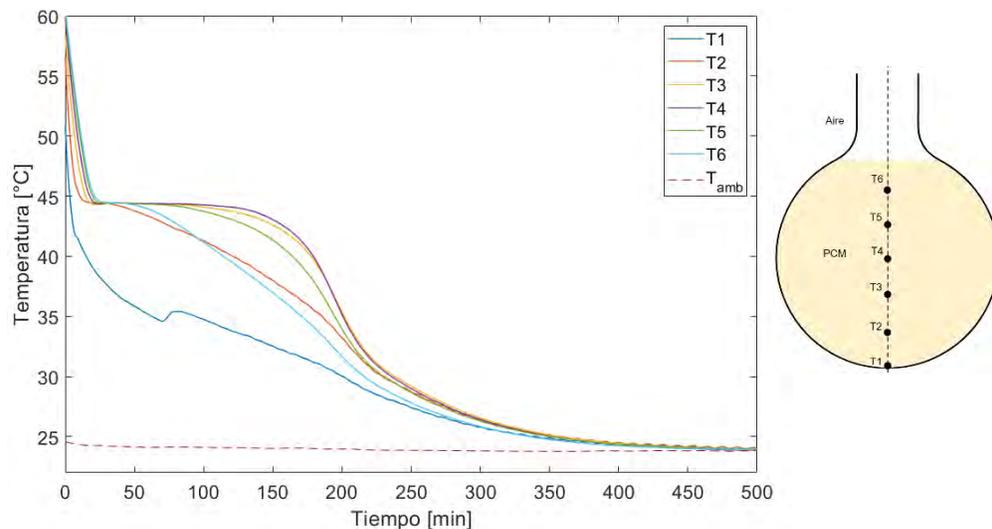


Figura A.5. Resultados experimentales de la prueba de enfriamiento en contenedor esférico de 100 ml

La curva permite evidenciar un enfriamiento desde abajo, iniciando con los termopares T1 hasta el T6 durante la transición de líquido a sólido. Sin embargo, en la zona del cambio de fase, se enfrían T2 y T6 más rápido que los demás puntos, llegando a ser mayor el enfriamiento en la parte superior (T6) al final del cambio de fase. El siguiente punto en enfriarse es T5, mientras que los últimos son T3 y T4 que lo hacen casi que de manera idéntica.

Los resultados experimentales descritos anteriormente se utilizan en esta investigación para la validación de los modelos del proceso de cambio de fase que se desarrollan en el anexo posterior.

A.1.2. Evaluación numérica de cambio de fase en contenedores esféricos

A.1.2.1. Fusión restringida en un contenedor esférico

Para el problema de la fusión descrito en esta sección, se utilizó el esquema mostrado en la Figura A.6 el cual es un matraz esférico de fondo redondo de 100 ml (65 mm de diámetro y 102 mm de altura) de acuerdo con lo experimentado en la sección A.1.1.1. En la figura se

muestran las condiciones de frontera aplicadas de acuerdo con la naturaleza de los experimentos realizados.

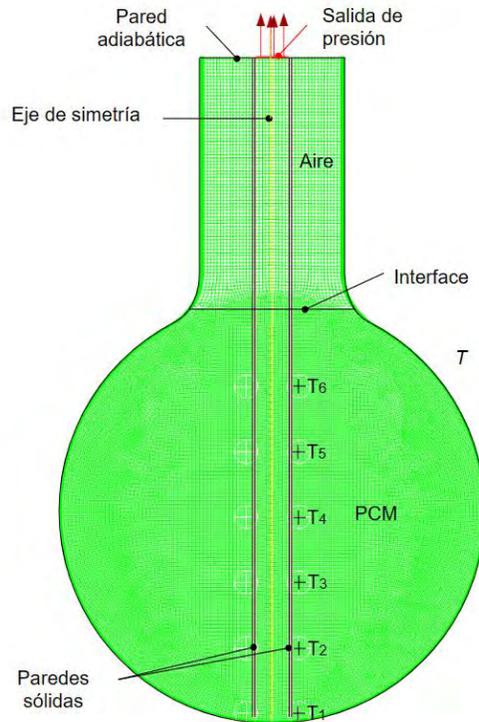


Figura A.6. Modelo utilizado para la fusión del PCM en un contenedor esférico.

El calentamiento se estableció como una temperatura fija impuesta en la pared exterior del montaje. Se modeló con un exceso de temperatura (ΔT) de $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que la temperatura exterior se fijó en $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se consideró las pérdidas de calor por la parte superior del montaje como despreciables (condición adiabática), debido a la existencia de un tapón de goma en el experimento físico, salvo la parte superior ubicada entre las paredes sólidas mostradas en la Figura A.6., la cual se consideró como una salida de presión por el cual puede entrar y salir el aire. El modelo numérico es bidimensional axisimétrico respecto al eje vertical, en él se considera el tubo de ensayo parcialmente lleno con PCM y un pequeño espacio de aire, que en el experimento le permite la expansión/contracción del material de cambio de fase alojado al interior del contenedor, sin embargo, en el modelo se consideran los dos dominios (aire y PCM) separados por una interfaz que permite el intercambio de energía entre ellos. El dominio del PCM es modelado como una región fluida constante cuya variación de la densidad es considerada mediante la aproximación de Boussinesq tanto en los modelos de entalpía como en el modelo de c_p efectivo que se presentan a continuación. En la Figura A.6. se identifican los lugares donde se monitorean virtualmente las temperaturas del modelo marcadas de T1 – T6.

El dominio computacional consta de 23241 celdas de las cuales 20964 corresponden a la región del PCM y 2277 celdas corresponden a la región del aire superior en la probeta. En el modelo se crea una interfaz que separa ambas regiones de tal modo que permite la

transferencia de energía entre ellas. La temperatura inicial del dominio completo es la misma para las dos regiones. Las principales suposiciones del modelo desarrollado consideran lo siguiente: (1) el montaje se encuentra a una temperatura inicial constante de 24°C, (2) debido a la configuración geométrica del mismo, el modelo computacional es axisimétrico y el flujo en su interior se asume laminar y sin disipación viscosa, (3) el PCM es continuo, homogéneo e isotrópico, (4) en la fase líquida el PCM se considera como un fluido viscoso Newtoniano, (5) se desprecia el fenómeno de expansión volumétrica.

A.1.2.1.1. Modelado de la fusión con el modelo de la entalpía

En esta sección se presentan los resultados del modelo numérico por CFD utilizando la formulación entalpía-porosidad obtenidos en el software Fluent 2020 R2. Se compara la evolución de las temperaturas al interior del PCM obtenidos experimentalmente en el ensayo de fusión, respecto de los datos obtenidos en el modelo numérico.

Para la modelación numérica de la prueba de calentamiento del contenedor esférico empleando el método de la entalpía, se modeló el aire como gas ideal. La densidad del PCM fue modelada utilizando la aproximación de Boussinesq. El calor específico fue modelado lineal por tramos entre los valores experimentales obtenidos de la colorimetría con tasa de calentamiento de 20 °C min⁻¹. La conductividad térmica se consideró variable linealmente por tramos, entre los valores de 0.23 W m⁻¹ K⁻¹ (T_s = 37.8°C) a 0.16 W m⁻¹ K⁻¹ (T_l = 44.4°C).

Para resolver las ecuaciones resultantes de conservación de momento y masa en la discretización del modelo, se utilizó el esquema *SIMPLE*. Para la discretización de las ecuaciones de cantidad de movimiento se utilizó un esquema *Upwind* de segundo orden y para la energía un esquema *QUICK*, mientras que el esquema *PRESTO!* se adoptó para la corrección de la presión. Para la convergencia se estableció que los residuales satisficieran el criterio de estar por debajo de 10⁻³ para las velocidades y la continuidad, mientras que para la energía por debajo de 10⁻⁶. Se verificó la convergencia de la solución en cada paso de tiempo de la simulación del problema. La formulación transitoria se ajustó como implícita de primer orden, y el tamaño del *Time Step* utilizado en la simulación fue de 0.001 s el cual se utilizó durante los primeros segundos del proceso y después de 60 s se subió a 0.002 s, con el cual se obtuvo la convergencia de los residuales para los respectivos criterios utilizados. El número de iteraciones por cada *Time Step* se configuró hasta un valor máximo de 200. El valor de la constante *C* se ajustó por defecto a 1x10⁵.

Los resultados de las curvas de calentamiento al interior del PCM se muestran en la Figura A.7. Se puede observar que el calentamiento numérico ocurre más rápido que lo evidenciado experimentalmente. Claramente hay algún error con el modelo, sin embargo, la tendencia entre los datos es similar pero no en la escala temporal.

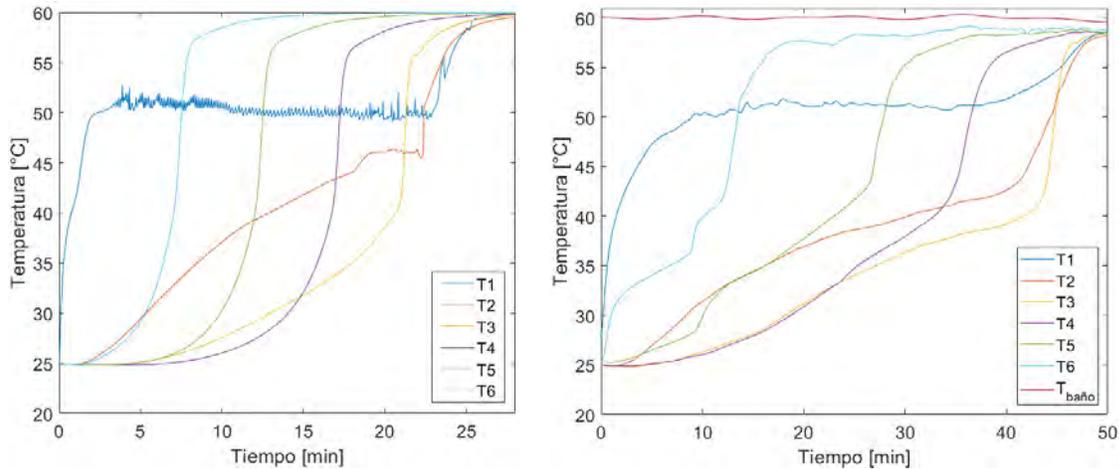


Figura A.7. Resultados de la fusión en un contenedor esférico. izq) método de la entalpía. der) Experimental.

Es posible que se pueda obtener mejores resultados modificando el valor de la constante C , sin embargo, este procedimiento tiene un elevado costo computacional debido al pequeño tamaño del paso temporal y debe ser sopesado para cada aplicación.

A.1.2.1.2. *Modelado de la fusión con el método de c_p efectivo*

Para la modelación numérica de la prueba de calentamiento del contenedor esférico empleando el método del c_p efectivo, se modeló el aire asumiendo la correlación utilizada por Shmueli et al. (2010) para la densidad en función de la temperatura ($\rho = 1.2 \times 10^{-5} T^2 - 0.01134 T + 3.4978$), debido a problemas de convergencia con el modelo de gas ideal para modelar la fusión. La región numérica del PCM fue modelada utilizando la aproximación de Boussinesq para la densidad. Para el calor específico se escogió la curva obtenida a partir de la calorimetría con rampa de calentamiento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, solo se verificó el modelo con esta curva debido al alto costo computacional y ya que experimentalmente el calentamiento del proceso ocurre a una alta velocidad. La conductividad térmica se consideró variable linealmente por tramos, entre los valores de $0.23 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($T_s = 37.8^\circ\text{C}$) a $0.16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($T_l = 44.4^\circ\text{C}$). Finalmente, al ser la región modelada como un fluido, la viscosidad del material se asignó los valores obtenidos experimentalmente para el PCM fundido, mientras que para temperaturas del PCM sólido se estableció un valor de viscosidad de $30000 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Para resolver las ecuaciones resultantes de conservación de momento y masa en la discretización del modelo, se utilizó el esquema *SIMPLE*. Para la discretización de las ecuaciones de cantidad de movimiento y energía se utilizó un esquema *Upwind* de segundo orden, mientras que el esquema *PRESTO!* se adoptó para la corrección de la presión. Para la convergencia se estableció que los residuales satisficieran el criterio de estar por debajo de 10^{-3} para las velocidades y la continuidad, mientras que para la energía por debajo de 10^{-6} . Se verificó la convergencia de la solución en cada paso de tiempo de la simulación del problema. El tamaño del *Time Step* utilizado en la simulación fue de 0.001 s con el cual se obtuvo la convergencia de los residuales para los respectivos criterios utilizados. El número de iteraciones por cada *Time Step* se configuró hasta un máximo de 200.

Los resultados de las curvas de calentamiento al interior del PCM se muestran en la Figura A.8. Al igual que en el caso anterior, se presenta un calentamiento más rápido con el método del c_p efectivo respecto de los datos experimentales. Incluso el calentamiento es mayor que el obtenido con el método de la entalpía.

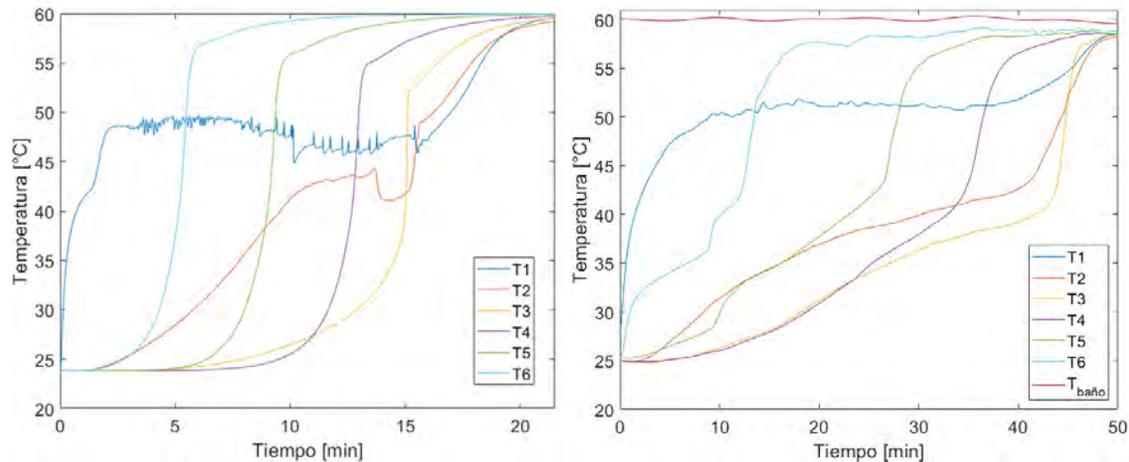


Figura A.8. Resultados de la fusión en un contenedor esférico. izq) método c_p efectivo. der) Experimental.

Se puede observar una buena tendencia en las temperaturas de fusión del modelo, pero estos resultados no se corresponden en la escala temporal con los obtenidos experimentalmente. Sin embargo, se evidencia que es posible el uso del método del c_p efectivo para modelar la fusión del PCM. El paso temporal utilizado consume demasiado tiempo de cómputo, mostrando una relativa ventaja del método de la entalpía. Se deben explorar otros escenarios en el modelo para ajustar los resultados, por ejemplo, se puede variar la condición de frontera de temperatura constante por una de convección que permita obtener resultados más realistas.

A.1.2.2. Solidificación en un contenedor esférico

En los modelos descritos en las secciones anteriores de este capítulo, se siguió la temperatura de enfriamiento al interior de un único punto dentro de la muestra. En esta sección se realizará el análisis del proceso de solidificación en un contenedor esférico, para este caso se tomarán mediciones en varios puntos internos, ya que la propia geometría permite medir la temperatura en varios puntos sobre el eje del contenedor sin que se vean afectado por la cercanía de la pared. El objetivo de este experimento es ver si los modelos predicen el comportamiento de las temperaturas al interior del contenedor y adicionalmente verificar algunos de los fenómenos de transferencia de calor que se presentan durante la fusión del PCM.

A.1.2.2.1. Condiciones del modelo numérico

Las condiciones de contorno aplicadas al modelo numérico están basadas en las condiciones experimentales descritas en el capítulo 4. La Figura A.9 presenta los dominios modelados y las condiciones de frontera utilizadas. El aire fue modelado como un gas ideal, mientras que para el PCM se utilizaron las propiedades obtenidas en la Tabla 3.2 para el caso del enfriamiento. En el modelo, se consideraron pérdidas de calor por convección y radiación por las paredes del contenedor esférico. La parte superior de la muestra se consideró adiabática mientras que se consideró una salida de presión atmosférica por la parte central de la muestra, entre las paredes plásticas. Se modeló un dominio bidimensional axisimétrico respecto al eje vertical. Se crearon dos dominios fluidos con volumen constante, el dominio de la parte superior fue modelado como aire y el dominio inferior en la región esférica es el PCM. No se considera la expansión o contracción del PCM, la variación de la densidad se consideró empleando la aproximación de Boussinesq. En la parte inferior de las paredes sólidas se evidencia que estas no penetran en su totalidad el dominio, por lo que al inicializar las regiones, se consigue que el PCM se encuentre también al interior de las paredes sólidas por debajo de la interfaz y el aire se encuentre por encima de este.

La Figura A.9 también permite observar la ubicación de los puntos de registro de temperatura computacionales, las cuales coinciden con las del modelo físico. Estos se encuentran en un costado de las paredes sólidas, las cuales experimentalmente fueron perforadas verticalmente cada 10 mm desde la base para hacer pasar el extremo de cada uno de los termopares evitando que entrasen en contacto entre sí. Se crearon en total 6 puntos de control de temperatura cercanos a la pared sólida interior. La pared sólida se modeló como un sólido al que se le asignaron las propiedades del plástico ($\rho = 960 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $c_p = 1850 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $k = 0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$), sin embargo, el material de los termopares no fue considerado en este análisis, así como el hecho de que el extremo de los mismos no estaban en contacto con la pared sólida.

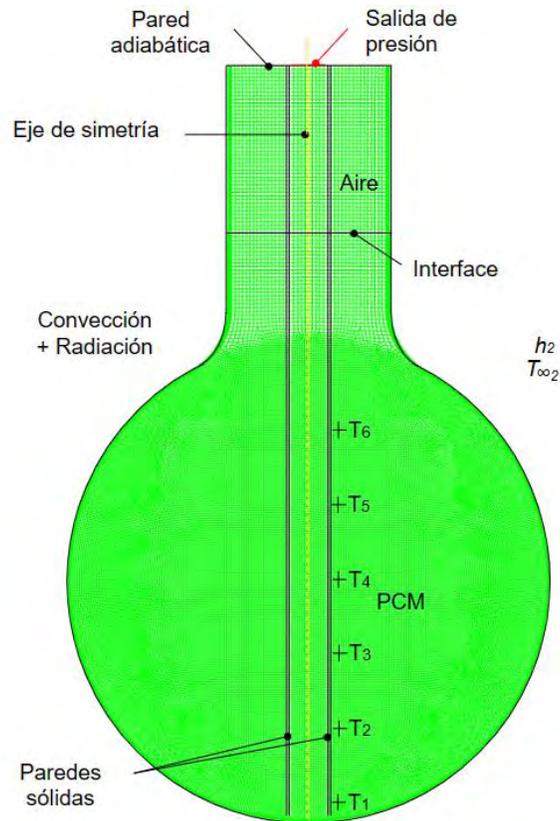


Figura A.9. Condiciones de contorno y mallado del contenedor esférico en enfriamiento

El dominio computacional consta de 23241 celdas triangulares y cuadriláteras, de las cuales 1260 corresponden al aire en el interior de la probeta y 21981 al PCM. Se adoptó una distribución de mallado fino en la dirección radial, con el fin de poder utilizar paso de tiempo mayores. Al momento inicial del proceso, se considera que el dominio está a una temperatura uniforme de 60°C, la cual es mayor que la temperatura de cambio de fase del PCM. Las principales suposiciones del modelo desarrollado consideran lo siguiente: (1) la temperatura de enfriamiento es la temperatura del recinto y permanece constante, la cual se asume de 20°C, (2) los flujos al interior se asumen laminar y sin disipación viscosa, (3) el PCM es continuo, homogéneo e isotrópico, (4) en la fase líquida el PCM se considera como un fluido viscoso Newtoniano, (5) se desprecia el fenómeno de expansión volumétrica.

A.1.2.2.2. Modelo numérico empleando el método de la entalpía

Debido al costo computacional, se evaluaron dos modelos empleando el método de la entalpía, el primero escogiendo el conjunto de valores de propiedades correspondientes a las calorimetrías realizadas con tasas de enfriamiento de 20°C/min, en el segundo caso se escogieron las propiedades a 1°C/min, los cuales se presentaron anteriormente en la Tabla 3.2. Para resolver las ecuaciones resultantes de conservación de momento y masa en la discretización de forma acoplada, se utilizó el esquema *Coupled*. Para la discretización de las ecuaciones de cantidad de movimiento y energía se utilizó un esquema *Upwind* de segundo orden, mientras que el esquema *PRESTO!* se adoptó para la corrección de la presión. Para la

convergencia se estableció que los residuales satisficieran el criterio de estar por debajo de 10^{-4} para las velocidades y la continuidad, mientras que para la energía por debajo de 10^{-8} . Se verificó la convergencia de la solución en cada paso de tiempo de la simulación del problema. El número de iteraciones por cada *Time Step* se configuró hasta 200. El paso temporal se estableció en 0.01 al inicio del modelo, pero al alcanzar los 5 s el método se vuelve bastante estable y de rápida convergencia, por lo que el paso de tiempo se puede ajustar a valores de hasta 1s.

La viscosidad fue considerada variable con la temperatura en la región líquida, de acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente. De igual manera la conductividad y el calor específico, se consideraron variables linealmente con la temperatura en la región de cambio de fase. Para cada modelo se utilizó la entalpía medida experimentalmente y para la densidad se consideró la aproximación de Boussinesq como se mencionó anteriormente.

Los resultados de las curvas de enfriamiento obtenidos numéricamente en comparación con los resultados experimentales se muestran en la Figura A.10 y Figura A.11. La Figura A.10 muestra los resultados de las curvas de enfriamiento comparativos para los puntos de monitoreo de temperatura identificados como T1, T2 y T3. Se puede observar que en ninguno de los casos de las propiedades termofísicas utilizadas, imita adecuadamente las curvas experimentales. Para el caso de la temperatura en la base del contenedor esférico se obtiene el mejor ajuste, tanto para las propiedades obtenidas con las calorimetrías a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ como las de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$. En los demás casos para las temperaturas T2 y T3, las curvas de enfriamiento numéricas están por debajo de los resultados obtenidos experimentalmente.

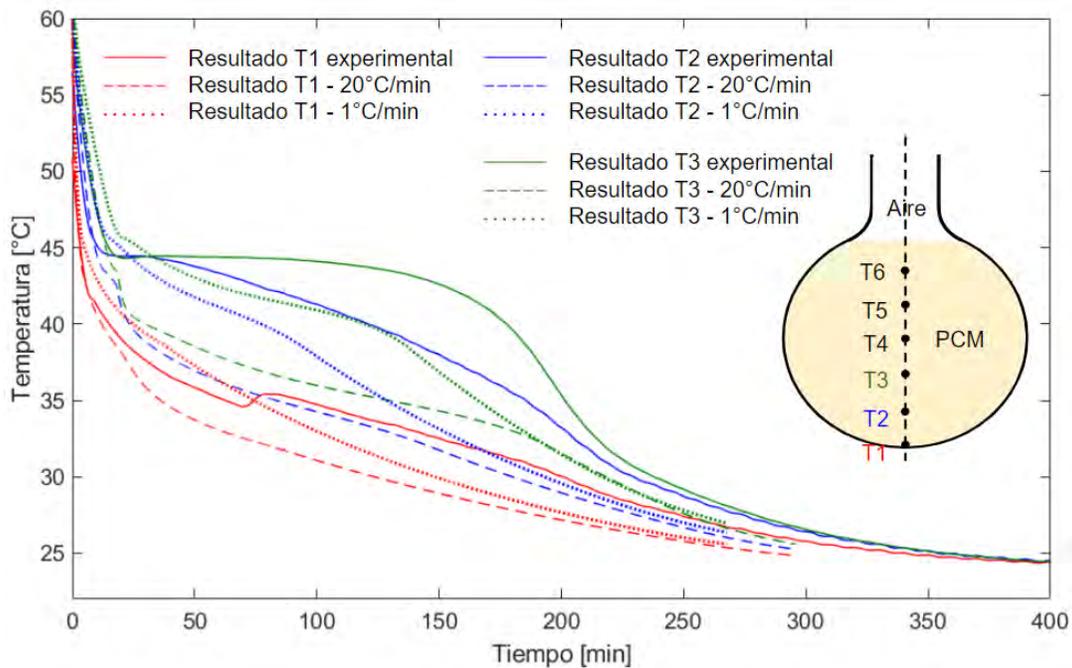


Figura A.10. Comparación entre los resultados de las curvas de enfriamiento T1, T2 y T3.

Experimentalmente se puede observar que el PCM presenta subenfriamiento únicamente en el punto identificado con T1, el cual es motivado por el gradiente súbito de temperatura al

sumergir la muestra en el baño térmico. Debido a la baja conductividad este fenómeno no se evidencia en ninguno de los demás puntos de medición.

La Figura A.11 presenta los resultados de las curvas de enfriamiento en los puntos identificados como T4, T5 y T6. Se puede observar que los resultados con las propiedades obtenidas a 1°C min^{-1} se obtiene un mejor ajuste, sin embargo, los resultados entre si difieren bastante con los resultados experimentales. El comportamiento experimental de las temperaturas medidas en los puntos T4, T5 y T6 es distinto entre sí, mientras que para los modelos numéricos desarrollados no es apreciable esa gran diferencia.

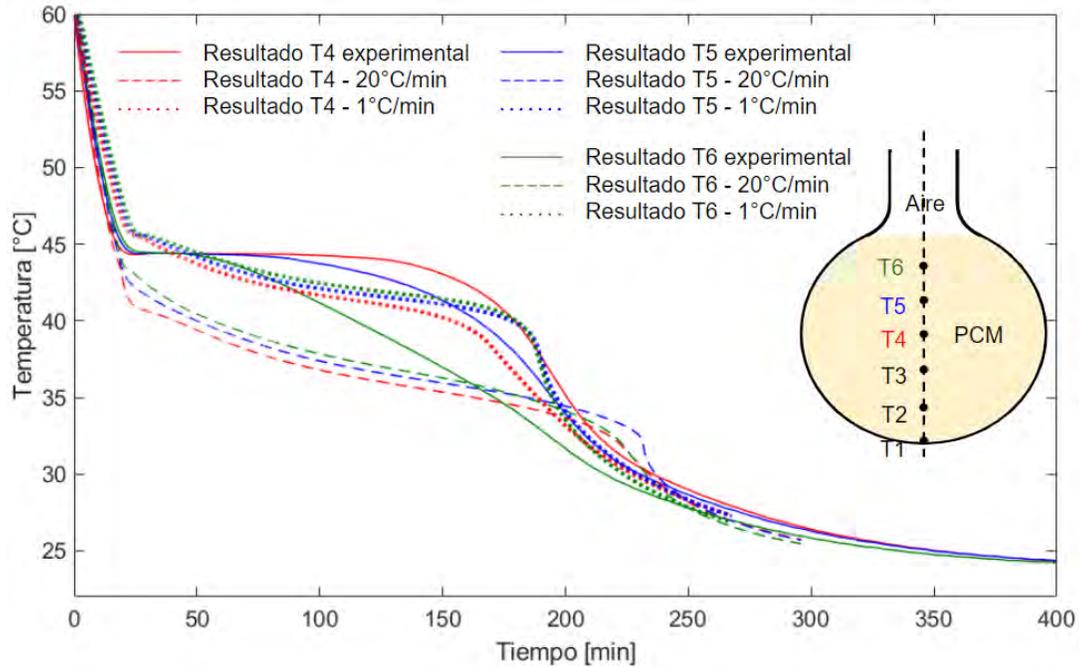


Figura A.11. Comparación entre los resultados de las curvas de enfriamiento T4, T5 y T6

Varias cosas se pueden observar al comparar los resultados presentados en las Figura A.10 y Figura A.11, respecto de los analizados en el modelo simplificado y extendido de la probeta cilíndrica (Figura 5.5). Lo primero en los tres casos se empleó el mismo valor estándar de la constante de la región pastosa ($C = 10^5$), y en ninguno de los ellos se pudo garantizar un ajuste suavizado de las curvas como el obtenido experimentalmente. Para el caso de la probeta esférica en el que se rastreó la evolución vertical del perfil de temperaturas, tampoco fue evidente la correspondencia con los datos experimentales en diferentes puntos del dominio. Adicionalmente, como se verificó en el análisis de sensibilidad de las propiedades termofísicas presentadas en la sección 5.2.2, se puede inferir que, si se utilizaran un conjunto de propiedades provenientes de la caracterización bajo distintas condiciones, tampoco se lograría un ajuste adecuado del modelo numérico empleando el método de la entalpía.

Es evidente, que es necesario tomar acciones para corregir las estimaciones del modelo, lo cual se considera como trabajo a futuro.

A.1.2.2.3. *Modelo numérico empleando el método del c_p efectivo*

Para la modelación numérica de la prueba en enfriamiento empleando el método del c_p efectivo, se utilizó aire como gas ideal en la región aire mostrada en la Figura A.9. La región numérica del PCM fue modelada como un fluido con propiedades variables. Para la densidad se utilizó la aproximación de Boussinesq, mientras que para el calor específico se escogió la curva obtenida a partir de la calorimetría con rampa de enfriamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, solo se verificó el modelo con esta curva debido al alto costo computacional y ya que experimentalmente el enfriamiento del proceso ocurrió a baja velocidad, es de esperar que con esta rampa de enfriamiento se obtengan mejores resultados, de acuerdo con lo evidenciado en la sección 5.2.3. La conductividad térmica se consideró variable linealmente por tramos, entre los valores de $0.23 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($T_s = 37.8^\circ\text{C}$) a $0.16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($T_l = 44.4^\circ\text{C}$). Finalmente, al ser la región modelada como un fluido, la viscosidad del material se debe tener en cuenta. Esto implica asignar valores muy altos de la propiedad cuando la región es sólida, respecto de los valores experimentales medidos en la fase líquida.

Una dificultad para conocer los valores de la viscosidad en la región pastosa del cambio de fase desde el punto de vista experimental es la poca homogeneidad de los resultados en las pruebas reológicas, por lo que la variabilidad del valor en la zona cercana a la región sólida es muy alta. Con el objetivo de conocer cómo responde el modelo numérico del c_p efectivo a estas variaciones se realizaron varios ensayos, variando el valor de la viscosidad aparente de la región sólida en diferentes órdenes de magnitud. La viscosidad fue considerada en la región líquida variable, de acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente, mientras que en la fase sólida se evaluó con valores enteros de 300, 3000, 30000 y 300000 $\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Para resolver el modelo numérico se utilizó una configuración similar a la descrita para el modelo de la entalpía, es decir las ecuaciones resultantes de conservación de momento y masa en la discretización de forma acoplada, se utilizó el esquema *Coupled*. Para la discretización de las ecuaciones de cantidad de movimiento y energía se utilizó un esquema *Upwind* de segundo orden, mientras que el esquema PRESTO! se adoptó para la corrección de la presión. Para la convergencia se estableció que los residuales satisficieran el criterio de estar por debajo de 10^{-4} para las velocidades y la continuidad, mientras que para la energía por debajo de 10^{-8} . Se verificó la convergencia de la solución en cada paso de tiempo de la simulación del problema. El tamaño del *Time Step* se fijó al inicio de la simulación 0.001 s durante los primeros segundos del proceso, posteriormente se cambió hasta 0.02 con el cual mostró buena convergencia de los residuales. El número máximo de iteraciones por cada *Time Step* se configuró hasta 200.

Los resultados de las curvas de enfriamiento al interior del PCM se muestran en la Figura A.12. Se puede observar que el método del c_p efectivo presenta un buen ajuste en términos generales. La Figura A.12 (a) muestra la comparación entre las curvas de enfriamiento numéricas monitoreadas en la base del contenedor esférico (punto T1) con respecto a la curva experimental. Experimentalmente se evidencia un pequeño subenfriamiento alrededor de los 35°C , el cual no es reproducible numéricamente. Sin embargo, se aprecia que para el valor

mayor de la viscosidad numérica en la región sólida del PCM, se obtiene un mejor ajuste que para valores bajos de viscosidad.

La Figura A.12 (b) presenta los resultados comparativos de las curvas de enfriamiento en el punto T2, se evidencia que para el valor mayor de la viscosidad en la región sólida se obtiene un buen ajuste, casi al superponerse ambas curvas. Sin embargo, para valores con menor viscosidad en la región sólida se desvían un poco en la región de cambio de fase.

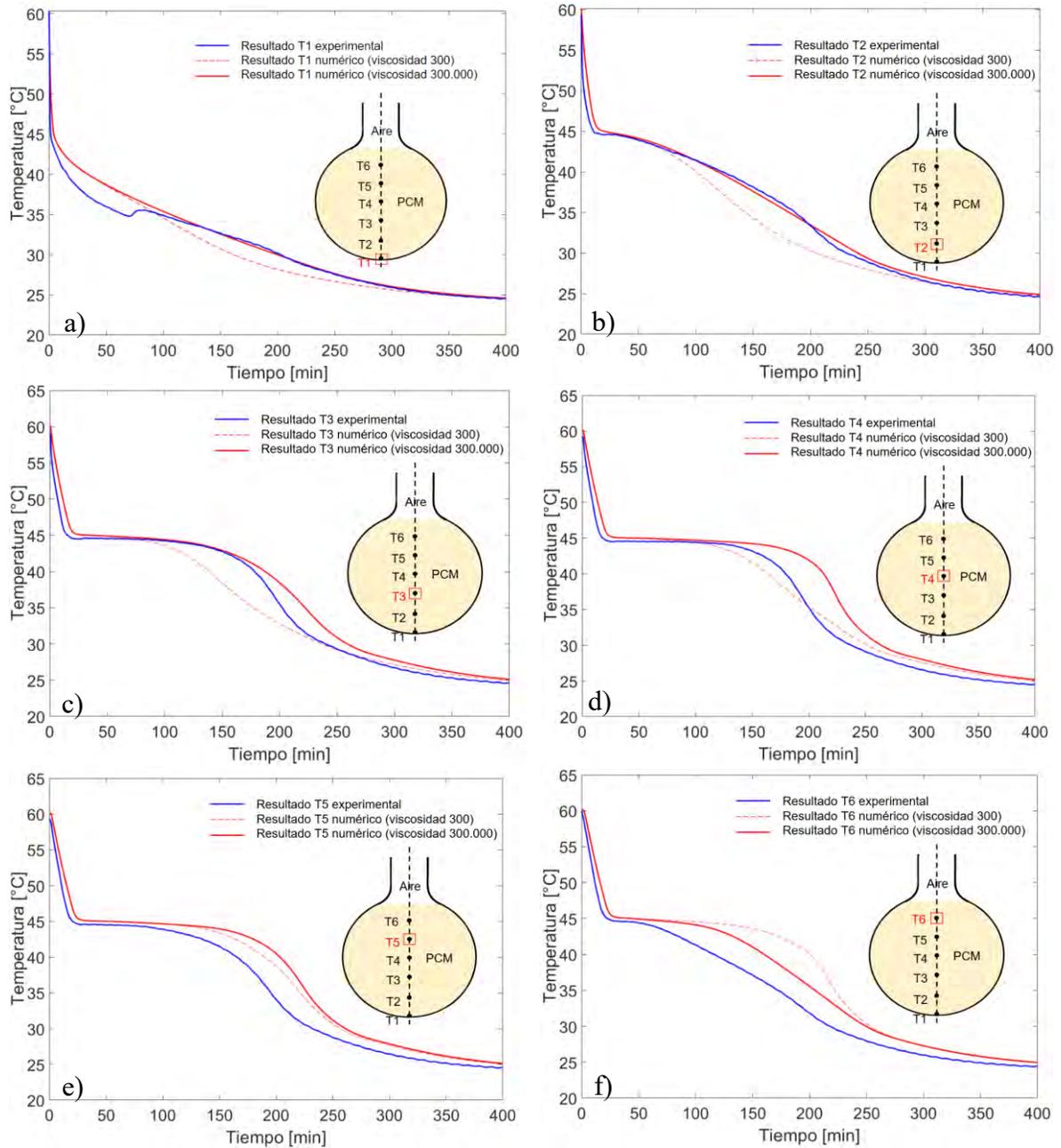


Figura A.12. Comparación entre los resultados de las curvas de enfriamiento en los distintos termopares a) T1, b) T2, c) T3, d) T4, e) T5 y f) T6.

La Figura A.12 (c) muestra los resultados comparativos del proceso de enfriamiento en el punto T3. Una vez más se observa un mejor ajuste para valores mayores de la viscosidad respecto al resultado experimental. Sin embargo, el punto T3 se enfría un poco más lento que lo obtenido durante la experimentación. El caso con viscosidad de $300 \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ parece ajustarse mejor al final del cambio de fase. La Figura A.12 (d) muestra los resultados comparativos de la temperatura de enfriamiento en el termopar central T4 del contenedor esférico, se observa que los resultados obtenidos numéricamente difieren del comportamiento experimental, sin embargo, el comportamiento para el caso donde la viscosidad es mayor parece seguir una trayectoria similar durante la solidificación, pero el proceso es más lento que durante la experimentación. Estos últimos dos puntos corresponden a los puntos centrales, que son los últimos en hacer el proceso de cambio de fase. Por lo que es consistente que sean los puntos los de mayor dificultad para seguir el proceso.

La Figura A.12 (e) muestra los resultados del enfriamiento en el termopar T5. En este caso parecen coincidir las temperaturas entre ambos resultados numéricos. Se observa en el caso del modelo con viscosidad menor, que el proceso de enfriamiento se va dando hacia la parte superior de la muestra, ya que a medida que se revisan las temperaturas mostradas en las gráficas anteriores, se ve que mientras más alejado de la base de la probeta se encuentra el termopar, la temperatura tarda más en bajar. Para el caso del modelo con mayor viscosidad se puede ver que la temperatura en los puntos T4 y T5 permanece casi sin variar. Sin embargo, la tendencia en el modelo con viscosidad mayor parece ajustarse a los resultados experimentales, salvo que el enfriamiento numérico es más lento.

La Figura A.12 (f) muestra comparativamente la evolución de las temperaturas en el punto T6, el cual es el sensor ubicado en la parte superior del montaje. Se puede apreciar que el modelo con viscosidad menor continúa calentándose, mientras que para el caso con la viscosidad mayor la temperatura desciende, estando aún un poco por encima de la temperatura de enfriamiento experimental. Las desviaciones en las temperaturas T5 y T6 se puede atribuir a pérdidas de calor por la parte superior que no son reproducidas adecuadamente en la simulación numérica.

Los resultados de las curvas de enfriamiento obtenidos para el caso de la viscosidad de 30000 y $300000 \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ son idénticos, sin embargo, a mayores valores de viscosidad se requieren paso de tiempo cada vez más pequeños. Al menos mientras alcanza las temperaturas de solidificación al interior de la muestra. Tiempo desde el cual numéricamente se puede incrementar ligeramente el paso temporal.

Si se tiene un dominio líquido como el modelado en este trabajo, es de esperarse que el sólido tenga una viscosidad infinita. Por lo que este valor deberá ajustarse para cada caso, debiendo ser un valor suficientemente alto para evitar el movimiento en el sólido, pero compensando el costo computacional que implica la modelación de las ecuaciones de movimiento en todo el dominio. Por otro lado, se observa que en la región del PCM, la difusividad térmica reproduce la física del proceso de cambio de fase mientras se está en la fase líquida, sin embargo, en la fase sólida se sigue calculando la difusividad térmica al tener una viscosidad

artificial y en la zona pastosa se genera un promedio de las dos, por lo que el movimiento es tomado en cuenta para esta zona, lo que cambia las condiciones de transferencia de calor.

Los resultados mostrados anteriormente, permiten observar que el método del c_p efectivo es adecuado para predecir las curvas de enfriamiento a partir de un conjunto apropiado de propiedades termofísicas. El papel que juega la viscosidad en el modelo numérico queda demostrado y no debería ser pasado por alto al aplicar este método. Sin embargo, el costo computacional es muchísimo mayor que para los casos con el método de la entalpía, ya que como se mencionó en la sección A.1.2.2.2 el tiempo se puede ajustar hasta 1 s después de alcanzar los 5 s físicos de simulación. Sin embargo, para el método del c_p efectivo al considerar un salto de la viscosidad en la región de cambio de fase y seguir modelando el movimiento en la zona sólida artificial, el paso de tiempo (máximo 0.02 s) no se puede modificar para alcanzar la convergencia, sino hasta que el proceso haya terminado el cambio de fase.

En este punto la ventaja del método de la entalpía sobre el c_p efectivo se evidencia en el ahorro del costo computacional, pero sacrificando la precisión de la evolución de las temperaturas al interior del contenedor. Por su parte el método del c_p efectivo, tiene como principal ventaja que representa mejor el comportamiento de las temperaturas interiores del dominio durante el enfriamiento.

El trabajo presentado hasta aquí en simulaciones para contenedores esféricos representa una serie de resultados preliminares a la fecha. Es necesario continuar con la investigación para realizar conclusiones definitivas, lo que es considerado trabajo a futuro al superar los alcances de la presente tesis doctoral.

ANEXO 2. Incertidumbre de los datos experimentales

A.2.1. Reporte de incertidumbres

Ninguna medición de una cantidad física puede ser exacta, por lo que la medición de su incertidumbre es un indicador de la calidad y confiabilidad de la medición. La incertidumbre se puede estimar por diferentes métodos, pero uno de los más comunes es el que sigue las directrices de la Guía para la expresión de la incertidumbre de medida (GUM). Este método consiste en identificar y cuantificar las fuentes de incertidumbre que afectan al ensayo, como por ejemplo: la calibración del instrumento, la pureza y masa de los materiales, la temperatura y el flujo de calor, la repetibilidad y reproducibilidad del ensayo, etc. Luego se calcula la incertidumbre estándar de cada fuente y se combina para obtener la incertidumbre estándar combinada del resultado. Finalmente, se multiplica por un factor de cobertura para obtener la incertidumbre expandida, que se expresa con un nivel de confianza asociado. El resultado del ensayo DSC se informa entonces como un valor numérico más o menos la incertidumbre expandida. Por ejemplo: $150 \text{ J/g} \pm 5 \text{ J/g}$ ($k=2$, 95%). Esto significa que el valor verdadero de la característica medida tiene una probabilidad del 95% de estar dentro del intervalo $[145, 155] \text{ J/g}$

Para garantizar que los resultados de la medición y sus correspondientes incertidumbres sean reproducibles, siempre debe proporcionarse documentación suficiente. Los informes deben incluir una descripción clara de los métodos utilizados para calcular los resultados de la medición y sus incertidumbres a partir de las observaciones. Además, deben enumerarse todos los componentes de la incertidumbre y debe estar disponible una descripción detallada del análisis de datos, incluidas todas las correcciones y constantes (y sus fuentes).

A.2.1.1. Incertidumbre en las mediciones por DSC

Obtener incertidumbres confiables puede ser un desafío y, a menudo, requiere mucho más trabajo que la medición de la muestra en sí. No solo se debe incluir la repetibilidad de la medición, sino también la precisión de las calibraciones de temperatura y flujo de calor, así como cantidades básicas simples, como la masa de la muestra y su incertidumbre correspondiente.

Las mediciones con el DSC son básicamente mediciones de temperatura, siendo los termopares unos de las partes más importantes en estos dispositivos. Según el tipo de termopar y la magnitud de las mediciones, su relación señal-ruido debe incluirse en el presupuesto de incertidumbre general, así como los posibles cambios en la temperatura ambiente (el extremo del disipador de calor del termopar) durante la medición. Aunque el termopar en sí se calibrara durante cada calibración de temperatura, su conexión con el crisol (o, en otras palabras, el gradiente de temperatura entre el termopar y el crisol) puede ser una causa importante de incertidumbre en la medición. Si el contacto térmico entre los crisoles y la base de la muestra es inconsistente, se altera significativamente el gradiente de temperatura, lo que conlleva a un aumento de la incertidumbre en la medición.

Los factores que pueden influenciar la incertidumbre en las mediciones son:

- ***Incertidumbres en las mediciones de temperatura:*** La calibración de la temperatura es una tarea esencial antes de realizar cualquier medida confiable en el DSC. Para esto se utilizan materiales con alta pureza en el que su temperatura de fusión se conozca con la mayor precisión posible. Para la mayoría de los materiales puros se pueden encontrar en la literatura temperaturas de fusión con suficiente precisión por debajo de $0,02^{\circ}\text{C}$. El DSC 250 de la empresa TA Instrument utilizado en esta investigación, cuenta con una muestra de indio para la calibración, cuya temperatura de fusión es de 156.6°C . Para el indio que cuenta con un bajo punto de fusión, se reportan una repetibilidad de $0,1^{\circ}\text{C}$ o menos, mientras que el aluminio, que en muchos casos es el punto de calibración más alto utilizado, mostrará incertidumbres de $0,2^{\circ}\text{C}$ o más (Luisi, 2014).
- ***Incertidumbre en la calibración calórica:*** La calibración de calor utiliza materiales que tienen calores de transición bien definidos (por ejemplo, calor de fusión o transiciones polimórficas) a temperaturas determinadas. Al medir el área total bajo la señal DSC correspondiente, se puede asignar un calor Q a la transición. Si se conoce la masa exacta de la muestra, la señal medida se puede comparar con el valor de la literatura para la sustancia de calibración y el factor de calibración se puede calcular a la temperatura de transición. Para la investigación desarrollada la calibración calórica se realizó por utilizando zafiro como patrón, ya que es un sólido estable y no cambia demasiado ni se contamina. También puede ser muy puro. Esto permite medir la capacidad calorífica y obtener números muy precisos. Las incertidumbres surgen debido a la precisión de los valores de entalpía de la literatura de los materiales de calibración, los pesajes de las muestras utilizadas, el ruido en la señal DSC, la determinación experimental del área del pico y el acoplamiento térmico entre la muestra y el sistema de medición.

A.2.2. Evaluación experimental por DSC

Las mediciones realizadas en esta investigación se realizaron utilizando el DSC 250 de la empresa TA Instruments, el cual es controlado por el software TRIOS® para el proceso de adquisición y análisis de datos.



Figura A2.1. a) Proceso de sellado de las muestras. b) Montaje de la muestra en el equipo DSC

El DSC250 tiene un rango de temperatura de -180°C hasta 725°C con una exactitud de $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$, una precisión de temperatura de $\pm 0.008^{\circ}\text{C}$ y una precisión de entalpía de $\pm 0.08\%$ de acuerdo con lo reportado por el fabricante. El equipo cuenta con una unidad de refrigeración (RCS90) por nitrógeno la cual opera en un rango de -90°C hasta 550°C . Además, se utiliza un suministro de gas de purga manual para evitar la oxidación de ciertas muestras durante la medición, la válvula instalada permite una tasa de flujo de 50 ml/min.

Con el fin de disminuir la incertidumbre en las mediciones se tuvieron en cuenta las siguientes condiciones generales:

A.2.2.1. Muestra representativa – elegir un tamaño de muestra adecuado

La selección y preparación de una muestra adecuada es crucial. Se debe tener especial cuidado cuando un material es heterogéneo, de modo que una muestra es lo suficientemente grande para tener la consistencia del material a caracterizar. Se recomienda un mismo tamaño de masa a ensayar para cada experimento (Gschwander et al., 2015). Para los ensayos desarrollados en esta investigación se utilizaron en promedio 5 mg de PCM RT45.

A.2.2.2. Resultado repetible: obtener el mismo resultado de forma confiable

Para que una propiedad medida sea una propiedad material, es decir, que sea característica del comportamiento de un material, es necesario que el material se comporte de la misma manera en las mismas condiciones, lo que significa que la propiedad medida tiene un resultado repetible. La repetibilidad entonces se refiere a la cercanía de la concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas de las muestras llevadas a cabo bajo las mismas condiciones de medición. En esta investigación cada ensayo se realizó al menos a tres muestras bajo idénticas condiciones experimentales. Cada muestra analizada debía ser nueva, es decir se selecciona una muestra de PCM de 5mg y se sella en los crisoles herméticamente para cada ensayo, es importante que siempre se utilice el mismo tamaño para los crisoles entre las pruebas comparativas.

A.2.2.3. Calibración

Para cada condición experimental se realiza la calibración de temperatura en este caso utilizando indio como sustancia a la velocidad de calentamiento indicada ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$), se debe tener especial cuidado en abarcar el rango de medición de la muestra de PCM a ensayar posteriormente. De igual manera se debe realizar la calibración de la entalpía (calibración calórica) teniendo en cuenta los aspectos mencionados anteriormente. La corrección general para la temperatura y entalpía es realizada automáticamente por el software TRIOS®.

A.2.2.4. Mediciones

Se deben ejecutar experimentos para al menos tres muestras del PCM bajo las mismas condiciones experimentales. De igual manera, se deben realizar las mediciones a los crisoles vacíos con cada una de las rampas de enfriamiento/calentamiento.

A.2.2.5. Análisis de los datos

La norma ASTM requiere alcanzar el equilibrio térmico en los periodos de inicio y fin de la experimentación para la construcción de la línea base, por lo que se requieren periodos isotérmicos antes y después medición DSC.

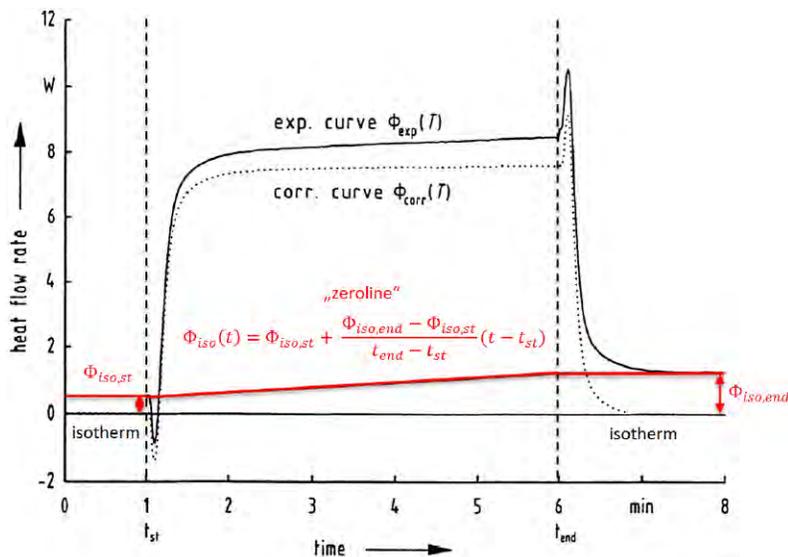


Figura A2.2. Construcción de la línea base de acuerdo con el procedimiento ASTM (Gschwander et al., 2015)

Este procedimiento de sustraer la línea base y cálculo de entalpías, inicio y fin de la transición puede ser realizado mediante el software TRIOS®. Durante esta investigación se utilizaron periodos isotérmicos de 5 minutos antes y al finalizar cada experimento.

Los resultados experimentales promedios medidos durante las calorimetrías en fusión se presentan en la Tabla A2.1.

Tabla A2.1. Valores promedios medidos durante la experimentación

Tasa de calentamiento [°C min ⁻¹]	$T_{inicial}$ [°C]	T_{pico} [°C]	T_{final} [°C].	ΔH_m [kJ kg ⁻¹]
0.3	37.92	43.53	44.82	142.66
0.5	38.10	43.54	45.39	137.63
1	38.37	43.62	45.59	133.36
5	38.64	44.55	47.22	129.37
10	38.98	45.31	48.21	126.15
20	40.01	46.29	50.91	121.73

A partir de las tres medidas utilizadas para cada rampa de calentamiento, se procede a calcular la desviación estándar entre ellas, los resultados se muestran en la Tabla A2.2

Tabla A2.2. Variación de los resultados obtenidos experimentalmente

Tasa de calentamiento [°C/min]	$\pm T_{inicial}$	$\pm T_{pico}$	$\pm T_{final}$	$\pm \Delta H_m$
0.3	0.091	0.066	0.035	0.441
0.5	0.156	0.241	0.151	1.102
1	0.402	0.124	0.061	4.611
5	0.102	0.068	0.517	1.064
10	0.053	0.027	0.263	2.298
20	0.037	0.038	0.194	1.380

Para los resultados obtenidos en enfriamiento con el DSC los resultados se muestran en las Tablas A2.3 y A2.4

Tabla A2.3. Valores promedios medidos durante la experimentación

Tasa de calentamiento [°C min ⁻¹]	$T_{inicial}$ [°C]	T_{pico} [°C]	T_{final} [°C]	ΔH_m [kJ kg ⁻¹]
1	44.40	43.84	37.31	159.78
5	44.14	42.90	35.67	150.76
10	43.89	40.89	33.97	152.83
20	43.57	39.62	31.66	140.55

Tabla A2.4. Variación de los resultados obtenidos experimentalmente

Tasa de calentamiento [°C/min]	$\pm T_{inicial}$	$\pm T_{pico}$	$\pm T_{final}$	$\pm \Delta H_m$
1	0.254	0.327	0.280	7.139
5	0.280	0.869	0.157	11.995
10	0.110	0.242	0.146	2.292
20	0.195	0.268	0.551	2.997

Como se ha mencionado anteriormente, la caracterización termofísica de PCMs es sensible a la masa utilizada en los ensayos, así como la tasa de enfriamiento/calentamiento a la que se somete el experimento. En este estudio se mantuvo la cantidad de PCM a ensayar en los crisoles (5-6 mg), mientras se varió la rampa de enfriamiento/calentamiento en los ensayos (0.3°C/min, 0.5°C/min, 1°C/min, 5°C/min, 10°C/min y 20°C/min). Los resultados muestran que:

- Para la fusión el inicio del cambio de fase se desplaza hacia valores más bajos de temperatura a medida que la rampa de calentamiento se hace menor.

- A mayores tasas de calentamiento, la temperatura de fusión observada se desplaza a temperaturas significativamente más altas y se amplían significativamente el rango de temperatura de los picos de fusión. De acuerdo con Saeed et al., (2016) esto es el resultado de gradientes térmicos dentro de la muestra, lo que da como resultado temperaturas medidas ligeramente más altas que la temperatura promedio real de la muestra.
- Se observó un incremento del ΔH_m para velocidades de calentamiento menores.

Al no contar con valores de referencia para el material ensayado no es posible realizar un cálculo del error. Sin embargo, si asumimos como referencia el valor indicado por el fabricante se puede calcular este a partir de la siguiente ecuación:

$$\%Error = \left| \left(\frac{P_{exp}}{P_{ref}} - 1 \right) \right| \times 100\%$$

Los resultados se muestran en la Tabla A2.5 y Tabla A2.6, es posible observar que a medida que se disminuye la rampa de calentamiento/ enfriamiento en el DSC el error va disminuyendo, lo cual es de esperarse debido a que el fabricante emplea el método RAL para su caracterización. Este método requiere garantizar el equilibrio térmico, el cual se logra a tasas de calentamiento/ enfriamiento muy bajas.

Tabla A2.5. Porcentaje de error en la estimación de ΔH_m en calentamiento respecto del valor reportado por el fabricante.

Tasa de calentamiento [°C/min]	%Error ΔH_m
0.3	10.84%
0.5	13.98%
1	16.65%
5	19.14%
10	21.16%
20	23.92%

Tabla A2.6. Porcentaje de error en la estimación de ΔH_m en enfriamiento respecto del valor reportado por el fabricante.

Tasa de enfriamiento [°C/min]	%Error ΔH_m
1	0.14%
5	5.78%
10	4.48%
20	12.16%

En términos generales, los resultados del error son significativamente mayores a las tasas de error reportadas por los ensayos en el DSC (típicamente del 1.5%, de acuerdo con Rudtsch (2002)), lo cual es claro que al no existir un estándar para caracterizar estos materiales puede traer consigo diferencias significativas en las mediciones al variar la tasa de calentamiento/enfriamiento.

A.2.3. Evaluación experimental por T-history

El T-history se ha presentado como un método alternativo el cual utiliza tamaños de muestras del orden de los gramos el cual puede ser utilizado como complemento a las mediciones por DSC cuya medición es del orden de los miligramos.

A.2.3.1. Asunciones del modelo

El método T-History somete una muestra de PCM y un material de referencia a cambios escalonados de la temperatura ambiente dentro del mismo entorno controlado (normalmente, una cámara de aire acondicionado). Las respuestas registradas de temperatura versus tiempo de la muestra de PCM y la referencia se comparan para calcular el cambio de entalpía de la muestra de PCM en función de dos suposiciones principales.

- i. Se supone que el calor que fluye entre el material de referencia y el ambiente (\dot{Q}_{ref}), y entre el PCM y el ambiente (\dot{Q}_{PCM}) son iguales para la misma diferencia de temperatura $T - T_{amb} = T_{ref} - T_{amb} = T_{PCM} - T_{amb}$:

$$\dot{Q}_{ref}(T) = \dot{Q}_{PCM}(T) = \frac{1}{R_{th}(T)} (T - T_{amb})$$

- ii. Se supone que el cambio de temperatura medido a lo largo del tiempo es representativo de todo el portamuestras a través de una formulación de modelo de parámetros concentrados para la muestra o referencia $k = \{ref, PCM\}$ y el tubo del portamuestras:

Es complejo asegurar la unidimensionalidad en el experimento, así como la uniformidad de los perfiles de temperatura, debido a que la transferencia de calor multidimensional ocurre. Por lo tanto, la suposición (i) solo puede verse como una aproximación del flujo de calor efectivo desde los portamuestras al ambiente. La resistencia térmica $R_{th}(T)$ incluye factores de forma como el área total de transferencia de calor de los portamuestras. Por lo tanto, un requisito mínimo para el primer supuesto es que los portamuestras para el PCM y el de referencia tengan las mismas dimensiones geométricas. Adicionalmente, al colocar la capa de aislamiento alrededor de los portamuestras, se convierte en el componente dominante de $R_{th}(T)$.

Para que la segunda suposición se debe cumplir que el número de Biot $Bi < 0.1$, sin embargo, aún se esperarían gradientes térmicos durante la experimentación. Estos gradientes pueden reducirse utilizando portamuestras de diámetro menor o disminuyendo la velocidad general de calentamiento o enfriamiento en el experimento. Este último se puede lograr con el aislamiento de los portamuestras. De acuerdo con lo investigado por Mazo et al. (2015) y

Tan et al., (2017), concluyeron que estas suposiciones conducen a errores sistemáticos, ya que solo pueden verse como aproximaciones de los efectos transitorios reales que tienen lugar en los montajes. Cuando los portamuestras no están aislados, el flujo de calor de la muestra y la referencia al ambiente se determina además por el coeficiente de convección de calor entre la pared del portamuestras y el ambiente. La alternativa sería aislar los portamuestras y hacer que $R_{th}(T)$ esté dominado por la conducción de calor a través de la capa de aislamiento.

Tan et al., (2017) predice errores sistemáticos en el rango de hasta el 4% de la diferencia de entalpía considerada debido a que se desprecian los efectos transitorios causados por la masa térmica del propio material aislante.

Tan et al., (2018) investigaron los factores para la configuración experimental del T-history y la evaluación de datos que influyen en la precisión y repetibilidad de los resultados de entalpía, logrando resultados repetibles para las curvas de entalpía aparente de fusión y solidificación. Sin embargo, encontraron que es probable que la propia metodología de evaluación de datos introduzca hasta cierto punto errores sistemáticos. Los autores pudieron demostrar que, para aproximar la temperatura de cambio de fase entre las curvas aparentes de fusión y solidificación, se deben disminuir los gradientes térmicos dentro de la muestra de PCM. Esto se puede hacer ya sea disminuyendo el diámetro del portamuestras o aumentando el grado de aislamiento, lo que conduce a tasas de calentamiento o enfriamiento generales más bajas en el experimento.

Con las suposiciones actuales, se debe tener en cuenta que el error sistemático debido a que se desprecian los efectos transitorios de transferencia de calor en el aislamiento aumenta como contrapartida de una histéresis más baja.

De acuerdo con lo anterior se propuso para las mediciones experimentales desarrolladas en esta investigación el uso de aislamiento térmico para las muestras a ensayar mediante T-history. Si bien es cierto que la metodología introduce algunas fuentes de error a partir de las suposiciones del modelo, se siguieron las distintas recomendaciones propuestas para aumentar la confiabilidad de las mediciones, entre ellos el uso del criterio de la primera derivada para obtener la temperatura del final del cambio de fase.

ANEXO 3. Detalles de la simulación numérica en ANSYS Fluent

A.3.1. Condiciones de frontera del modelo simplificado

En la Figura 5.3 se describieron las condiciones de frontera del modelo simplificado, para las cuales se asumieron pérdidas de calor por las paredes del dominio. (ver Figura A3.1)

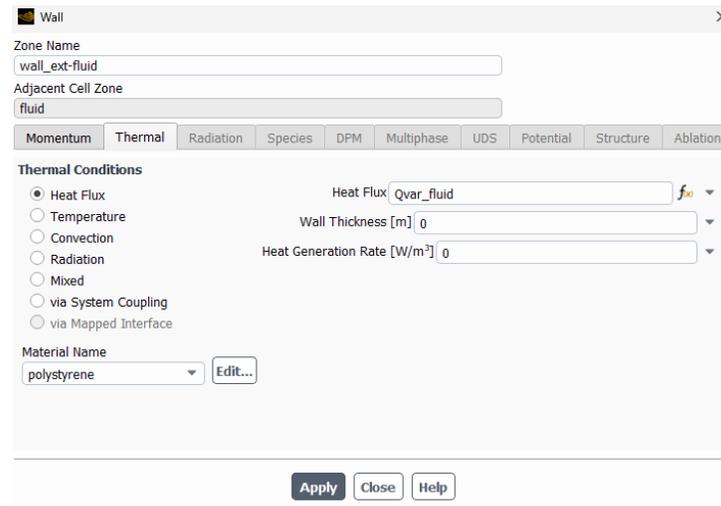


Figura A3.1. Ejemplo de las condiciones de frontera utilizadas en Ansys Fluent.

Para poder establecer de manera apropiada el flujo de calor que se pierde por cada una de las paredes laterales, se crearon expresiones en función de las temperaturas de estas y utilizando las ecuaciones (31) y (32) descritas en la sección 5.1. (Figura A3.2)

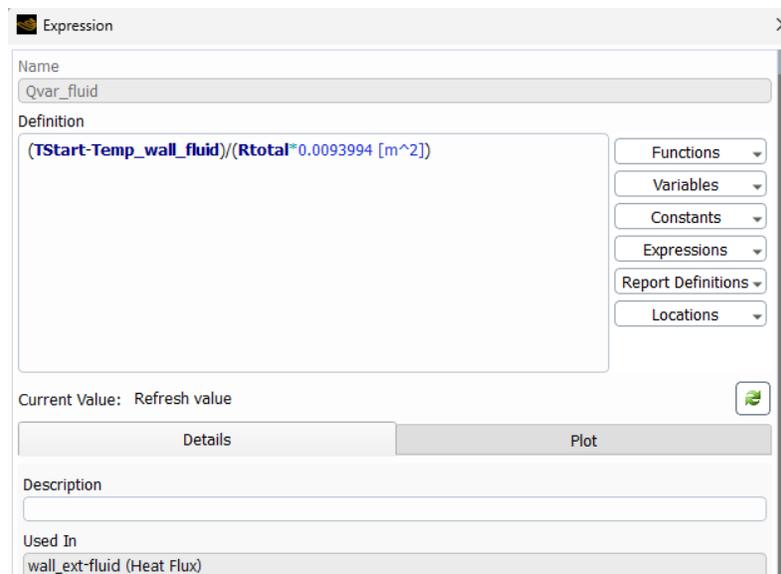


Figura A3.2. Expresión creada para la pérdida de calor por las paredes

En total se crearon 6 expresiones para poder representar la pérdida de calor por las paredes laterales del dominio. Tal como se ilustra en la Figura A3.3

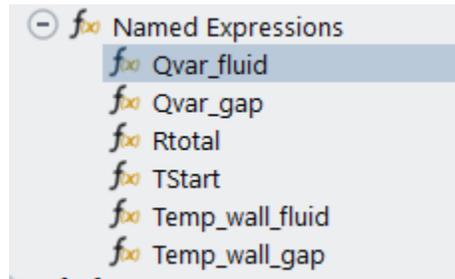


Figura A3.3. Expresiones creadas para representar las condiciones de frontera

Para modelar el cambio de fase por medio del método de la entalpía-porosidad en Ansys Fluent se cuenta con un modelo específico para ello. Para habilitarlo es suficiente con activarlo en la pestaña de físicas a resolver.

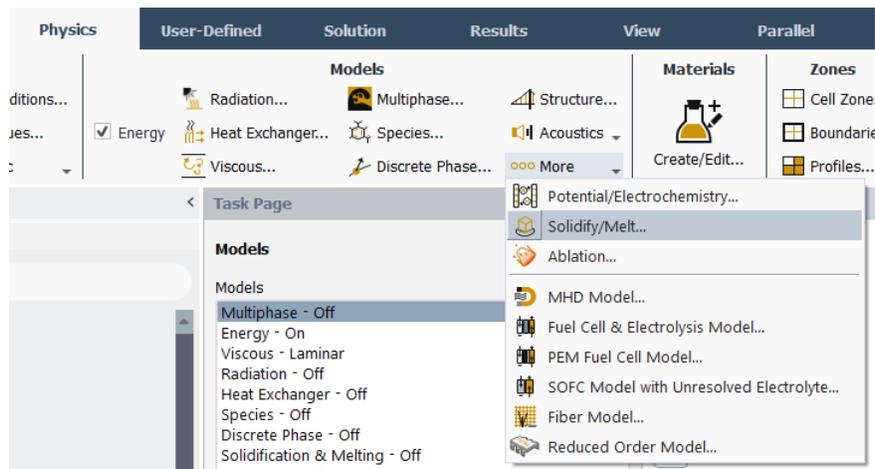


Figura A3.4. Habilitación del modelo de la entalpía en Ansys Fluent.

Al seleccionar el modelo, se debe ingresar el valor del parámetro de la constante de la región blanda, el cual por defecto es de 1×10^5 .

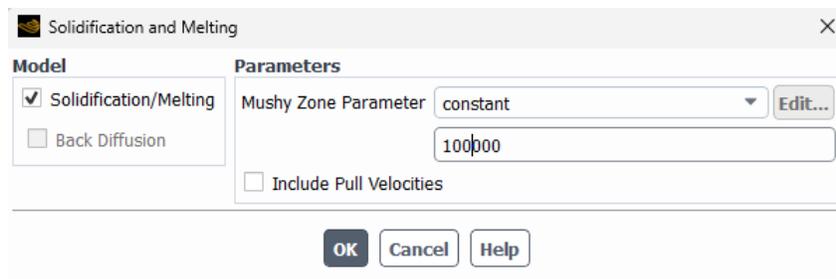


Figura A3.5. Ajuste de la constante de la región blanda (Parámetro C) en Ansys Fluent.

Al activar el modelo de la entalpía, se agregan nuevos valores a la definición de los materiales a utilizar, por lo que se deben reportar los valores de inicio y final del cambio de fase, así

como el valor de la entalpía de cambio de fase y el coeficiente de expansión volumétrica (ver Figura A3.6).

Create/Edit Materials

Name: pcm

Material Type: fluid

Order Materials by: Name Chemical Formula

Chemical Formula:

Fluent Fluid Materials: pcm

Mixture: none

Fluent Database...
GRANTA MDS Database...
User-Defined Database...

Properties

Density [kg/m³]: boussinesq Edit...
770

Cp (Specific Heat) [J/(kg K)]: piecewise-linear Edit...

Thermal Conductivity [W/(m K)]: constant Edit...
0.2

Viscosity [kg/(m s)]: piecewise-linear Edit...

Thermal Expansion Coefficient [K⁻¹]: constant Edit...
0.00011

Pure Solvent Melting Heat [J/kg]: constant Edit...
160000

Solidus Temperature [K]: constant Edit...
311.5

Liquidus Temperature [K]: constant Edit...
317.5

Change/Create Delete Close Help

Figura A3.6. Configuración de un PCM en Ansys Fluent.

Para configurar el modelo del c_p efectivo, se requiere introducir las curvas de calor específico discretizada en algunos puntos. Para ello en Fluent se selecciona un modelo lineal por tramos para especificar estas curvas, introduciendo alrededor de 28 puntos por cada curva, de tal modo que se represente en el modelo numérico, la variación de calor específico obtenido experimentalmente. La Figura A3.7 muestra un ejemplo de una de las curvas de calor específico obtenidas e ingresada al software para representar el cambio de fase en el método del c_p efectivo.

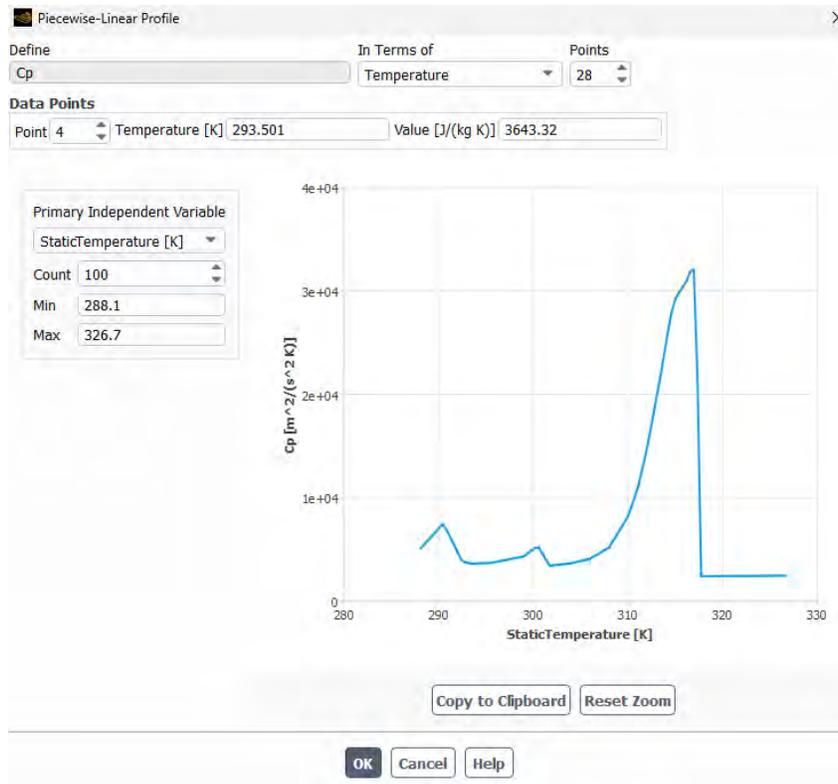


Figura A3.7. ejemplo de una de las curvas de calor específico utilizada en el modelo de c_p efectivo

A.3.2. Configuración del modelo VOF para la fusión

El modelo VOF se utilizó para modelar el proceso de fusión se presenta nuevamente en la Figura A3.8.

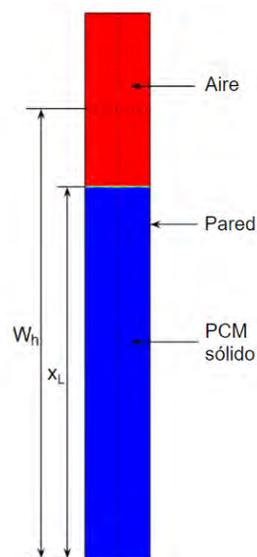


Figura A3.8. Esquema del modelo VOF utilizado para la fusión

Para modelar numéricamente el dominio utilizando VOF se considera un único dominio fluido, el cual es inicializado creando las regiones de aire y PCM como se muestran en la Figura A3.9

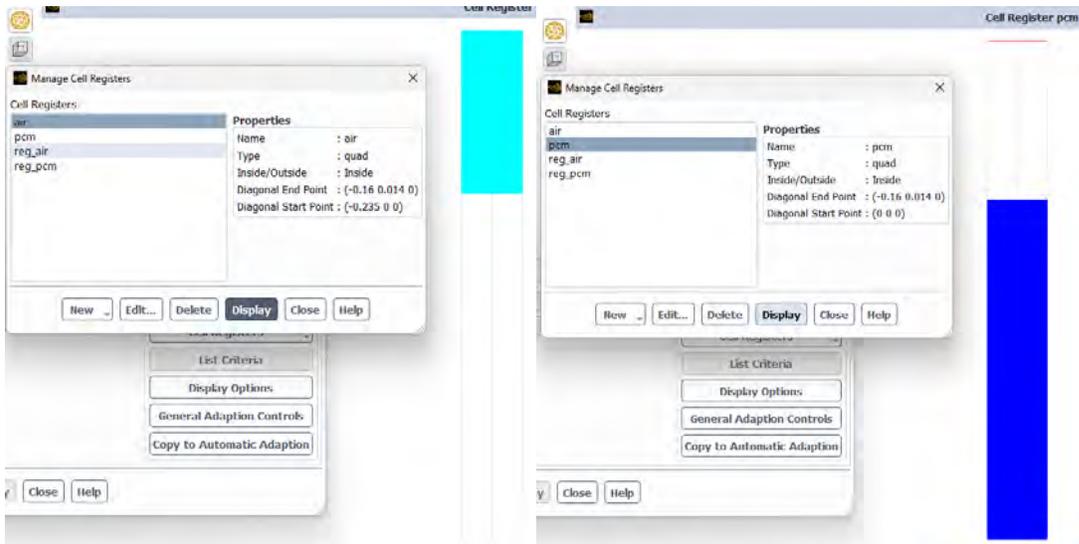


Figura A3.9. Celdas iniciales con fase aire y PCM

Se activa el modelo multifásico con VOF seleccionando la física apropiada en el software Fluent, de acuerdo con lo ilustrado en la Figura A3.10.

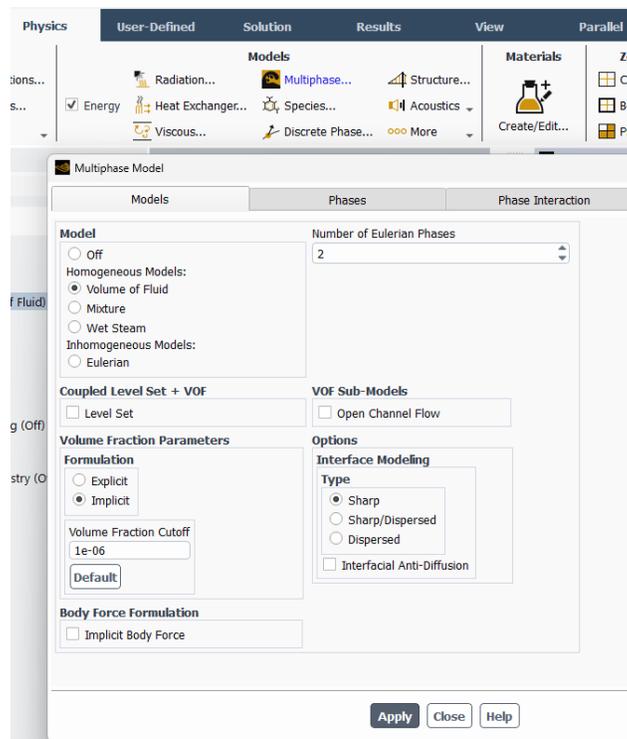


Figura A3.10. Activación del modelo VOF en fluent.

Se crean las dos fases, la primaria para el aire y la fase secundaria para el PCM.