

Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Avellaneda

MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL

MATERIALES DE CAMBIO DE FASE: **DESARROLLO Y ANÁLISIS DE LA FACTIBILIDAD** DE SU IMPLEMENTACIÓN EN SISTEMAS **ENERGÉTICAMENTE SUSTENTABLES**

Trabajo de Tesis para optar el Título de Magister en Ingeniería Ambiental

Tesista: Esp. Ing. Jorge Esteban Bergamo Directora: Dra. María Inés Errea Co - Directora: Dra. Laura Elizabeth De Angelis

Octubre 2020

A mi papá, a Carlos, Rubén y Roberto que me guían desde arriba

"Todo lo que ocurre en la naturaleza

ocurre necesariamente"





AGRADECIMIENTOS

A mi directora de tesis María Inés, por formarme en el ámbito de la investigación científica, por soportarme, por aceptar la dirección, por la brillante idea de este trabajo, por su profesionalidad, por el premio y la publicación en la revista internacional que son y serán invaluables como logro personal.

A mi co-directora Laura, por aceptar participar de este trabajo, estar predispuesta a todas mis consultas, escucharme, enseñarme y formarme como profesional de la investigación, y la colaboración en la publicación del trabajo.

A Ezequiel por todo el apoyo técnico en la publicación y en este trabajo y junto con Laura por ser de mediadores en las discusiones entre María Inés y yo. Por la colaboración que junto con Juan, hicieron un trabajo más que destacable en la participación de la publicación.

A mis compañeros efímeros del laboratorio ambiental del ITBA, Pablo, Guille y Ale, por el incentivo y las charlas amenas en un ámbito laboral agradable y profesional.

A Cristina, mi eterna mentora, por el apoyo indescriptible que año a año me ofrece, creer en mí, por todos los halagos y por todo lo que soy como profesional.

A Walter, Fabián y Rubén, por su colaboración desinteresada en parte de este trabajo de tesis.

Al Departamento de Ingeniería Química de la FRA, por la financiación de la carrera, por el granito de arena aportado para la realización de algunos estudios de la tesis y por el apoyo constante.

Al ITBA, por aceptarme, dejarme utilizar sus instalaciones y su estacionamiento que es muy difícil de acceder. Por la financiación de un proyecto inalcanzable e inimaginable para mí en otras etapas de mi vida.

A mis amigos Martín C y Martín G, que me preguntaban cuando iba a terminar la tesis y en especial a Angelito, por hacerme reír tanto.



A mis familiares, a mis hijas Lucia y Candela mis dos luces que siempre me divierten y me miman, a mi hijo mayor el hombre que me soporta y que día a día me enseña a ser padre, a mis hermanos y hermanas, y a mi mamá que sin ella no hubiera sido nada. Los amo a todos.

Y principalmente a Adriana, mi compañera en esta vida, la que me dio a mis hijos, por todos los días de diversión, por todo lo que hicimos, la que siempre está cuando más lo necesito, la que me apoya en todas mis locuras y proyectos. Te amo un montón y lo sabes.

Jorge



RESUMEN

Al seleccionar un material de cambio de fase (PCM por sus siglas en inglés, Phase Change Material), debe considerarse su abundancia natural y los riesgos para el medio ambiente y la salud humana que su uso pueda implicar y, este último factor, adquiere especial relevancia cuando el PCM está pensado para una aplicación doméstica. En este Trabajo de Tesis, se propuso utilizar como PCM un derivado del aceite de soja, que proviene de uno de los cultivos más abundantes de la tierra, ambientalmente amigable e inocuo para la salud humana y animal. Con la finalidad de mejorar la conductividad térmica del PCM, se prepararon nanocápsulas en las que el material de cambio de fase se recubrió con dióxido de silicio y con dióxido de titanio. Los estudios morfológicos de las nanocápsulas evidenciaron un mayor éxito en el proceso de encapsulación cuando el agente encapsulante era el dióxido de titanio, por lo cual se seleccionó este material como encapsulante para los estudios térmicos.

Los estudios térmicos se llevaron a cabo en dispositivos diseñados y construidos para tal fin, que simulaban un termotanque. Se realizaron estudios comparativos con el PCM con y sin encapsular, observándose una disminución del 70 % de la resistencia térmica del material gracias a la cápsula de dióxido de titanio.

Los resultaron evidenciaron que en el dispositivo que contenía nanocápsulas de PCM el agua tardaba un 18 % más de tiempo en enfriarse desde 80 °C hasta 40°C, que en el dispositivo usado como blanco que no los contenía.



ABSTRACT

When selecting a phase change material (PCM), its natural abundance and the risks for human health and the environment are important aspects to consider. The safety of the PCM for human health becomes even more relevant when it is proposed to be used for domestic applications.

In this Thesis, a soybean oil derivative coming from one of the most abundant crops on the Earth, which poses no risk for human health and the environment, is proposed as PCM. In order to increase the thermal conductivity of the phase change material, nanocapsules of the PCM coated with titanium (TiO₂) or silicon dioxide (SiO₂) were prepared. Morphological studies carried out over the nanocapsules, showed better results when coated with titanium dioxide. Thus, the titanium dioxide was selected as encapsulating agent for the thermal studies.

Thermal studies were carried out in devices designed and constructed to resemble commercial water heaters, and a reduction of about 70% of the PCM phase thermal resistance due to the TiO₂ shell was observed.

Noteworthy is that the total cooling time to cool down the water from 80 to 40°C was increased by over 18% in the device filled with nanoencapsulated PCM, respect to the blank.



PRODUCCION CIENTÍFICA

Los resultados obtenidos durante este trabajo de Tesis, dieron lugar a la siguiente publicación científica:

Bergamo, Jorge E.; Rossi, Ezequiel; Maffi, Juan M.; De Angelis, Laura E.; Errea, María I.; Preparation and characterization of nanoencapsulated synthetic soybean oil derivative-an abundant and environmentally friendly phase change material-heat transfer analysis and applications, Sustainable Energy Technologies and Assessments, 41, 2020, 1-11.

Además, los resultados obtenidos han dado lugar a las siguientes presentaciones en Congresos:

VII Congreso de Ciencias Ambientales (COPIME), CABA, Octubre 2019.
 Síntesis y Aplicación en Sistemas de Almacenamiento de Agua Caliente.
 Bergamo, J.; Rossi, Ezequiel; De Angelis, Laura E.; Errea, María I. ISSN: 2346-9005.
 Distinguida con el Primer Premio en el sis teméticos. Tecnología el

Distinguido con el Primer Premio en el eje temático: Tecnología e Ingeniería Ambiental.

- IX Jornadas de Ingeniería Química Sustentable, Villa Domínico, Buenos Aires, septiembre 2019.
 Materiales de Cambio de Fase: Una Herramienta Para Contribuir a La Sustentabilidad Energética. Bergamo, J.; Rossi, Ezequiel; De Angelis, Laura E.; Errea, María I. ISNN: 2346-9218.
- VII Jornadas de Ingeniería Química Sustentable, Villa Domínico, Buenos Aires, septiembre 2017.
 Materiales de Cambio de Fase: Síntesis y Aplicación en Sistemas de Almacenamiento de Agua Caliente. Bergamo, J.; De Angelis, Laura E.; Errea, María I. ISNN: 2346-9218.



ÍNDICE GENERAL

| AGRADECIMIENTOS | III |
|-------------------------|------|
| RESUMEN | V |
| ABSTRACT | VI |
| PRODUCCIÓN CIENTÍFICA | VII |
| ÍNDICE GENERAL | VIII |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XII |
| ÍNDICE DE TABLAS | XV |
| LISTADO DE ABREVIATURAS | XVII |

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN I.1. Panorama energético mundial 2 I.2. Usos de la energía solar 4 I.3. Fundamentación de los materiales estudiados como almacenadores de I.3.2. Almacenamiento de energía térmica por calor latente - PCM...... 12 I.3.3. Propiedades térmicas de los PCM......14 I.4. Encapsulación de los PCM......18 I.5. Antecedentes de aplicaciones prácticas de los PCM 19 I.6. Objetivo de la Tesis...... 24

CAPÍTULO II

DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UNA UNIDAD DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA TÉRMICA

| II.1. Resumen del Capítulo II 3 | ;1 |
|---------------------------------|----|
|---------------------------------|----|



| II.2. Diseño de la UAET | 31 |
|--|-----|
| II.2.1. Comparación de termotanques eléctricos | 33 |
| II.2.2. Consideraciones previas al diseño de la UAET | 36 |
| II.2.3. Consideraciones preliminares al cálculo del espesor del aislante | 39 |
| II.2.4. Memoria de cálculo | 40 |
| II.2.5. Cálculo de la pérdida del calor de la UAET | 43 |
| II.2.6. Cálculo del espesor del aislante | 48 |
| II.2.7. Especificaciones finales de diseño de la UAET | 49 |
| II.3. Fabricación del prototipo completo (UAET) | 51 |
| II.4. Dispositivo de lecturas de temperatura | 53 |
| II.5. Conclusiones | 56 |
| Referencias bibliográficas del Capítulo II | .57 |

CAPÍTULO III

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PCM ENCAPSULADOS

| III.1. Resumen del Capítulo III 59 | 9 |
|---|---|
| III.2. Encapsulamiento del PCM - Método sol-gel60 |) |
| III.2.1. Introducción a la metodología sol-gel60 |) |
| III.2.2. Encapsulamiento de los PCM usando la metodología sol-gel62 | 2 |
| III.3. Materiales y métodos 63 | 3 |
| III.3.1. Consideraciones generales63 | 3 |
| III.3.2. Preparación de nanocápsulas SA/SiO265 | 5 |
| III.3.2.1 Preparación de la emulsión y precursor68 | 5 |
| III.3.2.2. Encapsulamiento del ácido esteárico con SiO ₂ 66 | 3 |
| III.3.3. Preparación de nanocápsulas SA/TiO ₂ 68 | 3 |
| III.3.3.1. Preparación de la emulsión y precursor68 | 3 |
| III.3.3.2. Encapsulamiento del ácido esteárico con TiO ₂ 68 | 3 |
| III.3.4. Preparación de nanocápsulas SA-PA/TiO269 | 9 |
| III.3.4.1. Preparación de la mezcla SA-PA (89:11)69 | 9 |
| III.3.4.2 Preparación de la emulsión y precursor |) |
| III.3.4.3. Encapsulamiento de la mezcla SA-PA (89:11) con TiO ₂ 70 |) |
| III.3.5. Ajustes experimentales realizados en las síntesis descriptas71 | 1 |



| III.4. Resultados y discusión | 73 |
|---|----|
| III.4.1. Análisis morfológico de las nanocápsulas por SEM y TEM | 73 |
| III.4.1.1. Microscopías SEM y TEM del PCM encapsulado SA/TiO2 | 73 |
| III.4.1.2. Microscopías SEM y TEM del PCM encapsulado SA/SiO ₂ | 74 |
| III.4.1.3. Microscopías SEM y TEM del PCM encapsulado SA-PA (89:11) /TiO ₂ | 75 |
| III.4.2. Análisis por FT-IR del PCM encapsulado | 76 |
| III.4.2.1. FT-IR del PCM encapsulado SA/SiO2 | 76 |
| III.4.2.2. FT-IR del PCM encapsulado SA/TiO2 | 77 |
| III.4.2.3. FT-IR del PCM encapsulado SA-PA/TiO2 | 78 |
| III.4.3. Análisis térmicos por DSC | 80 |
| III.4.4. Análisis térmicos por TGA | 82 |
| III.5. Conclusiones | 84 |
| Referencias bibliográficas del Capítulo III | 85 |

CAPÍTULO IV

ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA TÉRMICA: EVALUACIÓN DEL PCM EN LA UAET

| IV.1. Resumen del Capítulo IV | 87 |
|--|---------|
| IV.2. Consideraciones generales | 88 |
| IV.2.1. Consideraciones preliminares para el análisis térmico | 88 |
| IV.2.2. Consideraciones experimentales | 89 |
| IV.2.2.1. Carga de la UAET con PCM encapsulado y agua | 89 |
| IV.2.2.2. Carga en la UAET con PCM sin encapsular y agua | 90 |
| IV.2.2.3. Carga en la UAET solamente con agua (sin PCM) | 90 |
| IV.3. Lecturas de temperaturas y obtención de curvas de enfriamiento | 91 |
| IV.3.1. Resultados obtenidos de las curvas de enfriamiento | 92 |
| IV.4. Análisis del balance y transferencia de energía térmica en la UAET | 97 |
| IV.4.1. Condiciones preliminares del balance en la UAET | 97 |
| IV.4.2. Primera aproximación al cálculo de la energía térmica almacenada e la UAET en estado estacionario | n 98 |
| IV.4.2.1. Cálculo de la energía térmica transferida en la UAET 1 | 101 |



| IV.4.3. Cálculo de la energía térmica almacenada y resistencia térmica en estado transitorio | 06 |
|--|-----|
| IV.4.3.1. Cálculo de las resistencias térmicas 1 | 06 |
| IV.4.3.2. Cálculo de la energía térmica almacenada mediante integración1 | 80 |
| IV.5. Eficiencia energética UAET SA-PA/TiO2 vs. UAETb 1 | 10 |
| IV.6. Comparación de equipos en tamaño real1 | 11 |
| IV.6.1. Cálculos de pérdida de energía para un termotanque comercial 1 | 11 |
| IV.6.2. Cálculos de pérdida de energía para la UAETm 1 | 15 |
| IV.6.3. Almacenamiento de energía térmica del agua en el termotanque 1 | 17 |
| IV.6.4. Almacenamiento de energía térmica del sistema UAETm 1 | 18 |
| IV.6.5. Eficiencia energética de la UAETm vs. termotanque12 | 223 |
| IV.7. Conclusiones1 | 24 |
| Referencias bibliográficas del Capítulo IV 1 | 25 |

| 6 |
|---|
| (|



ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura I. 1. Consumo mundial de la energía (por fuente de energía 1990-2040) 2 |
|--|
| Figura I. 2. Evolución de energía renovables por capacidad de generación 3 |
| Figura I. 3. Esquema de planta de EST con parque de heliostatos 5 |
| Figura I. 4. Planta de generación de energía eléctrica por EST (Central de Energía |
| Solar Solnova de 150 MW situada en Sanlúcar la Mayor, España) 6 |
| Figura I. 5. Termotanque solar con acumulador de agua |
| Figura I. 6. Componentes de un colector solar de baja temperatura |
| Figura I. 7. Esquema de funcionamiento de un termotanque solar en un tejado con calentamiento directo del agua |
| Figura I. 8. Esquema de termotanque solar con intercambiador de calor |
| Figura I. 9. Métodos de almacenamiento de energía térmica |
| Figura I. 10. Calor latente vs. Calor sensible de almacenamiento de energía10 |
| Figura I. 11. Evolución de los trabajos científicos en el campo de los PCM a nivel mundial |
| Figura I. 12. Clasificación de los PCM13 |
| Figura I. 13. La casa solar de Dover20 |
| Figura I. 14. Paneles con PCM microencapsulados comerciales para la industria de la construcción21 |
| Figura I. 15. Productos va-Q-tec® y Cryopak®, para el transporte y conservación |
| en el campo sanitario22 |
| Figura I. 16. Packs terapéuticos con PCM Lavatherm® |
| Figura I. 17. PCM aplicados en la industria textil23 |

| Figura II. 1. Comparación entre termotanques eléctrico, a gas y solar | 32 |
|---|----|
| Figura II. 2. Esquema del prototipo diseñado (UAET) | 33 |
| Figura II. 3. Esquema general de un termotanque eléctrico | 34 |
| Figura II. 4. Bosquejos de diseños verticales. | 37 |



| Figura II. 5. Esquema de resistencias en la UAET (vista superior) | 42 |
|--|-----|
| Figura II. 6. Esquema de resistencia térmica para el caso de estudio | 43 |
| Figura II. 7. Prototipo fabricado. | 50 |
| Figura II. 8. Esquema final del prototipo UAET. | 51 |
| Figura II. 9. Prototipo UAET. a) protección mecánica con aislante, b) unidad | de |
| almacenamiento sin aislante, c) UAET completo. | 53 |
| Figura II. 10. Data Logger marca Hobo. Modelo Onset de cuatro canales | 54 |
| Figura II. 11. Sonda tipo k marca ETI | 54 |
| Figura II. 12. Disposición de las sondas de temperaturas en la UAET | .54 |

| Figura III. 1. Estructura de los precursores60 |
|---|
| Figura III. 2. Hidrólisis de los alcóxidos61 |
| Figura III. 3. Condensación de las unidades parcialmente hidrolizadas61 |
| Figura III. 4. Etapas de la hidrólisis y condensación62 |
| Figura III. 5. Preparación de la emulsión65 |
| Figura III. 6. Preparación del precursor66 |
| Figura III. 7. Goteo del precursor sobre la emulsión67 |
| Figura III. 8. a) Suspensión de partículas formadas luego de la síntesis; b) Sólido |
| obtenido luego de la centrifugación y secado67 |
| Figura III. 9. PCM obtenidos de partículas de SA/TiO2 y SA/SiO269 |
| Figura III. 10. Mezcla de SA-PA (89:11)70 |
| Figura III. 11. Productos obtenidos con diferentes velocidades de agitación72 |
| Figura III. 12. Microscopías de SA encapsulado con TiO2. a) TEM, b) SEM73 |
| Figura III. 13. Microscopías de SA encapsulado con SiO2. a) TEM, b) SEM74 |
| Figura III. 14. Microscopías de la mezcla SA-PA encapsulada con TiO2. a) TEM, b) |
| SEM |
| Figura III. 15. Espectros FT-IR de: a) SiO2, b) SA puro, y c) PCM encapsulado |
| SA/SiO ₂ 77 |



| Figura III. 16. Espectros FT-IR de: a) TiO2, b) SA puro, y c) PCM encapsulado |
|--|
| SA/TiO ₂ 78 |
| Figura III. 17. Espectros FT-IR de: a) TiO2, b) Mezcla SA-PA, y c) PCM encapsulado |
| SA-PA/TiO ₂ 79 |
| Figura III. 18. Curvas DSC. a) 1) SA, 2) SA/SiO2 encapsulado; b) 1) SA, 2) SA/TiO2 |
| encapsulado80 |
| Figura III. 19. Curvas DSC. a) 1) SA-PA, 2) SA-PA/TiO2 encapsulado81 |
| Figura III. 20. Análisis termogravimétrico. 1) SA-PA, 2) SA-PA/TiO ₂ |

| Figura IV. 1. UAET con PCM y agua (izq.), y la UAETb solo agua (der.)89 |
|---|
| Figura IV. 2. Disposición de las sondas de temperaturas en la UAET91 |
| Figura IV. 3. Curvas de enfriamiento de la UAETb93 |
| Figura IV. 4. Curvas de enfriamiento en la UAET SA-PA94 |
| Figura IV. 5. Curvas de enfriamiento en la UAET SA-PA/TiO295 |
| Figura IV. 6. Curvas de enfriamiento del agua en los distintos sistemas95 |
| Figura IV. 7. Esquema de resistencias en la UAET (vista superior) |
| Figura IV. 8. Cantidad almacenada de energía térmica UAETb108 |
| Figura IV. 9. Cantidad almacenada de energía térmica UAET SA-PA/TiO2109 |



ÍNDICE DE TABLAS

| Tabla I. 1. Ventajas y desventajas entre PCM orgánicos e inorgánicos. 14 | 1 |
|---|---|
| Tabla I. 2. Propiedades térmicas de algunos PCM. 15 | 5 |

| Tabla II. 1. Especificaciones de termotanques eléctricos Rheem. (Rheem)34 |
|--|
| Tabla II. 2. Especificaciones de termotanques eléctricos Longvie (Longvie, s.f.)34 |
| Tabla II. 3. Especificaciones de termotanques eléctricos Señorial (Señorial, s.f.).34 |
| Tabla II. 4. Especificaciones de termotanques eléctricos Escorial (Escorial, s.f.). 35 |
| Tabla II. 5. Relación altura y diámetro de termotanques eléctricos |
| Tabla II. 6. Dimensiones propuestas para el diseño del prototipo |
| Tabla II. 7. Especificaciones Técnicas de la lana vidrio P500 (Isover, s.f.) |
| Tabla II. 8. Especificaciones preliminares de la UAET. 43 |
| Tabla II. 9. Parámetros físicos del aire. 45 |
| Tabla II. 10. Constantes para determinar el número de Nusselt. 47 |
| Tabla II. 11. Especificaciones finales de la UAET50 |
| Tabla II. 12. Comparación entre las especificaciones de diseño y la fabricación del |
| equipo |

| Tabla III. 1. Datos obtenidos de las curvas DSC del SA, SA/SiO ₂ y SA/Ti | O ₂ 81 |
|---|-------------------|
| Tabla III. 2. Datos obtenidos de las curvas DSC del SA-PA y SA-PA/TiO2 | 2 82 |

| Tabla IV. 1. Datos de las temperaturas iniciales y finales en cada so | onda de las |
|---|-------------|
| UAET | 92 |
| Tabla IV. 2. Especificaciones de la UAET | 98 |
| Tabla IV. 3. Temperaturas iniciales medidas de las UAET | 100 |
| Tabla IV. 4. Parámetros físicos del aire a Tf a 31,12 °C | 102 |
| Tabla IV. 5. Cálculo del almacenamiento de energía térmica en cada U | AET110 |



| Tabla IV. 6. Especificaciones de termotanques eléctricos Rheem | 112 |
|--|-----|
| Tabla IV. 7. Parámetros físicos del aire a Tf a 31°C | 113 |
| Tabla IV. 8. Especificaciones de la UAETm. | 115 |
| Tabla IV. 9. Flujos de transferencia de energía térmica | 117 |
| Tabla IV. 10. Parámetros físicos del agua a Tf a 60 °C | 118 |
| Tabla IV. 11. Valores de PCM del prototipo UAET | 119 |
| Tabla IV. 12. Cantidad en masa del PCM en UAETm | 120 |
| Tabla IV. 13. Comparación de los resultados | 122 |



LISTADO DE ABREVIATURAS

| %p/p | Composición porcentual peso en peso | | | |
|---------------------|---|--|--|--|
| CIMA-ITBA | Centro de Ingeniería de Medio Ambiente del Instituto Tecnológico Buenos Aires | | | |
| СМА | Centro de Microscopía Avanzada | | | |
| CMNUCC | Convención Marco de la Naciones Unidas para el Cambio Climático | | | |
| DSC | Calorimetría por Barrido Diferencial | | | |
| EST | Energía Solar Térmica | | | |
| FCEyN-UBA | Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. | | | |
| FT-IR | Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier | | | |
| GEI | Gases de Efecto Invernadero | | | |
| IRENA | Agencia Internacional de Energías Renovables (por sus siglas en ingles International Renewable Energy Agency) | | | |
| n/d | no determinado | | | |
| PA | Ácido palmítico | | | |
| РСМ | Materiales de Cambio de Fase (por sus siglas en inglés Phase Change Materials) | | | |
| rpm | Revoluciones por minuto | | | |
| SA | Ácido esteárico | | | |
| SA/SiO ₂ | Nanocápsulas de ácido esteárico recubiertas con dióxido de silicio | | | |
| SA/TiO ₂ | Nanocápsulas de ácido esteárico recubiertas con dióxido de titanio | | | |
| SA-PA | Mezcla de ácido esteárico y palmítico | | | |



| SA-PA/TiO ₂ | Nanocápsulas de ac. esteárico y palmítico recubiertas con dióxido de titanio |
|------------------------|--|
| SDS | Dodecil sulfato de sodio |
| SEM | Microscopía por Barrido Electrónico |
| TBTi | Tetrabutóxido de titanio |
| TEM | Microscopía de Transmisión Electrónica |
| TEOS | Tetraetilortosilicato |
| TGA | Termogravimetría |
| UAET | Unidad de Almacenamiento de Energía Térmica |
| UAET SA-PA | Unidad de Almacenamiento de Energía Térmica SA-PA |
| UAET SA-PA/TiO2 | Unidad de Almacenamiento de Energía Térmica SA-PA/TiO2 |
| UAETb | Unidad de Almacenamiento de Energía Térmica blanco |
| UAETm | Unidad de Almacenamiento de Energía Térmica modelo |



CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

I.1. Panorama energético mundial

El aumento de la demanda energética a nivel mundial sumado a la disminución de las reservas de petróleo y al deterioro ambiental asociado al uso de esta fuente de energía, constituyen en su conjunto una de las problemáticas más importantes que enfrenta la humanidad en la actualidad. El desarrollo industrial y el crecimiento de la población en los últimos siglos ha traccionado un aumento significativo de la demanda de energía, con una tasa anual de crecimiento superior al 2 % (BP, 2018). Como se puede observar en la Figura I.1, donde se muestra la evolución del consumo de energía a nivel mundial discriminado por su fuente de obtención desde el año 1990, los combustibles fósiles son los que han sido mayormente utilizados para satisfacer los requerimientos energéticos, representando actualmente más del 80 % de la producción total de energía (IEA, 2018). La quema de estos combustibles a través de los años contribuyó significativamente a generar uno de los mayores problemas ambientales de la historia, el cambio climático, causado principalmente por los llamados gases de efecto invernadero, como por ejemplo el dióxido de carbono.





Fuente: U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook, 2018

Los problemas energéticos y ambientales planteados en el párrafo anterior incentivaron la búsqueda de nuevas fuentes de energía que cumplan con los requisitos de ser renovables y ambientalmente amigables. En este contexto, en el



año 1998 se firmó el Protocolo de Kioto (ONU, 1998) que entró en vigor el 16 de febrero de 2005, comprometiendo a los países firmantes a incorporar energías renovables en su matriz energética. Si bien, lamentablemente, muchos países aún no lo han firmado y otros han incumplido las metas propuestas, este Protocolo, puede considerarse como un punto de inflexión en lo que concierne a la concientización del daño ambiental provocado por el uso desmedido de los combustibles convencionales.

Uno de los problemas relacionados al uso de energías renovables fue, en sus orígenes, el alto costo de inversión asociado a la implementación de estas tecnologías, muy difícil de afrontar para países en vía de desarrollo. Actualmente esta situación se revirtió parcialmente y países como Argentina están desarrollando proyectos para la implementación de energías renovables a escala industrial.

En la Figura I.2, se muestra un gráfico en el que se observa el aumento del uso de energías renovables a nivel mundial en los últimos años, discriminadas según su fuente de generación. Según el informe de IRENA (IRENA, 2017), el mayor crecimiento relativo durante el año 2017 fue el de la energía solar (32 %), seguido por el de la energía eólica (10 %). Según ese informe, en el año 2030 las energías renovables representarán un 36 % de la energía total mundial.



Figura I. 2. Evolución de energía renovables por capacidad de generación.



I.2. Usos de la energía solar

Como se mencionó en la sección anterior hay un continuo crecimiento del uso de las energías renovables, especialmente de la energía solar. Una gran ventaja de la energía solar es que es fácil de implementar en instalaciones domésticas, colocando placas solares en tejados, en jardines o en terrenos próximos a la vivienda. No obstante, también existen grandes plantas solares que funcionan como centrales eléctricas.

Existen dos tecnologías para el aprovechamiento de la energía solar: la energía solar fotovoltaica que convierte la luz del sol en energía eléctrica a través de paneles fotovoltaicos y la energía solar térmica (EST) que utiliza el sol como fuente de calor mediante el uso de colectores solares. El calor provisto por la EST puede ser utilizado para generar vapor de agua y mover turbinas produciendo electricidad (como las centrales termoeléctricas convencionales) o usarse directamente para calentar un material, proveer de agua caliente o calefaccionar un ambiente.

Si bien la energía solar fotovoltaica lidera las inversiones a futuro para la generación de energía eléctrica, ha habido en los últimos años un crecimiento en las aplicaciones y en el uso de la energía solar térmica.

I.2.1. Energía solar térmica

Los colectores de EST se pueden clasificar en tres grupos, según la captación de energía radiante en función de la temperatura alcanzada:

- De baja temperatura: hasta 100 °C.
- De media temperatura: entre 100 °C y 300 °C.
- De alta temperatura: mayores a 300 °C.



Los más utilizados son los de baja y alta temperatura, correspondientes al uso domiciliario y al uso industrial, respectivamente.

A escala industrial, para la generación de energía eléctrica en centrales térmicas se utiliza el sistema de altas temperaturas y una de las tecnologías más usadas para este tipo de aplicación es la llamada "Planta Termosolar de Torre Central". Estas centrales están compuestas por un campo de heliostatos (espejos móviles sobre 2 ejes). Los heliostatos captan la radiación del sol y la concentran sobre un receptor instalado en la parte superior de la torre central (Figura I.3).

La radiación concentrada en la torre calienta sales fundidas a temperaturas superiores a 500 °C. Mediante intercambiadores de calor se transmite la energía térmica de las sales al agua, generando vapor que se utiliza para mover una turbina que genera energía eléctrica.



Figura I. 3. Esquema de planta de EST con parque de heliostatos.

Fuente: https://solar-energia.net/energia-solar-termica/alta-temperatura

La Figura I.4 muestra una Planta Termosolar de Torre Central de generación de energía eléctrica utilizando un campo de heliostatos para concentrar energía radiante.





Figura I. 4. Planta de generación de energía eléctrica por EST (Central de Energía Solar Solnova de 150 MW situada en Sanlúcar la Mayor, España).

Fuente: https://solar-energia.net/energia-solar-termica/alta-temperatura.

Para uso domiciliario (lavado, baño, calentamiento de piscinas, loza radiante, etc.), que requieren temperaturas de aproximadamente 45 °C, los colectores usados son los de baja temperatura (hasta 100 °C) y se utilizan para el calentamiento directo del agua. El país que lidera el uso de este tipo de colectores es China con un 71 % del total mundial (Moragues, 2018). Existen diversos modelos de colectores para el calentamiento directo del agua, pero su principio de funcionamiento es similar. En todos los casos se componen de los siguientes elementos (Figuras I.5 y I.6):

- Cubierta: Su función es reducir al mínimo las pérdidas de calor por convección y radiación. Debe ser de un material transparente y, si bien el material más usado es el vidrio, existen determinados plásticos que también se pueden utilizar con la ventaja de ser más baratos y más fácil de manipular.
- Canal de aire o vacío: Es un espacio que separa la cubierta de la placa absorbente y puede estar vacío o no.
- Placa absorbente: Es el elemento que absorbe la energía solar y la transmite al líquido que circula por las tuberías. En general se utilizan materiales combinados que deben poseer una alta relación absorción / emisión.
- Tubos o conductos: Los tubos están en contacto con la placa absorbente para maximizar el intercambio de calor por conducción térmica. Por los tubos



circula el líquido que se calienta y transporta el calor hacia el tanque de acumulación.

 Capa aislante: La finalidad de la capa aislante es minimizar las pérdidas térmicas.



Figura I. 5. Termotanque solar con acumulador de agua.







Estos equipos pueden funcionar de dos maneras: calentando directamente el agua a utilizar (Figura I.7) o calentando un fluido con capacidad térmica elevada para luego transferir la energía térmica al agua de servicio, a través de un intercambiador de calor (Figura I.8) (IDAE, 2006).





Figura I. 7. Esquema de funcionamiento de un termotanque solar en un tejado con calentamiento directo del agua.



Fuente: https://www.byrdbarnhouse.com



En todos los casos, un factor importante a considerar es la eficiencia del tanque de almacenamiento para mantener la temperatura del agua por tiempos prolongados.



En este contexto, el tema principal de este trabajo de Tesis es el desarrollo de materiales que almacenen energía térmica para ser utilizados en los acumuladores de agua caliente de los termotanques solares. La fundamentación detallada de los materiales elegidos se presenta en la siguiente sección.

I.3. Fundamentación de los materiales estudiados como almacenadores de energía - Estado del arte

I.3.1. Formas de almacenamiento de energía térmica

El almacenamiento de energía térmica puede ser físico (sin cambios en la materia) o químico (involucra cambios en los materiales) como se resume en la Figura I.9 (Mohamed, y otros, 2017).



Figura I. 9. Métodos de almacenamiento de energía térmica.

1. <u>Almacenamiento químico</u>: Esta forma de almacenamiento utiliza reacciones químicas reversibles que, en el período de carga, son endotérmicas absorbiendo el calor recibido, mientras que en el proceso de descarga son exotérmicas (Monar, 2017). La cantidad de energía almacenada (Q) depende del calor involucrado en la reacción (ΔH) y del grado de conversión, según la Ec.l.1:

$$Q = a_r. m. \Delta H$$
 Ec.I.1



donde a_r es la fracción que reacciona y m la masa del reactivo involucrado.

- 2. Almacenamiento físico:
 - i. <u>Almacenamiento de calor sensible</u>: El calor sensible es la cantidad de calor que puede absorber un material sin que ocurra un cambio de fase (Figura I.10). El calor sensible de un material es directamente proporcional a la masa del mismo y a la diferencia entre la temperatura de cambio de fase y la temperatura inicial o final del material, de acuerdo se trate de un cambio de fase solido-líquido o líquido-vapor (Ec.I.2). La constante de proporcionalidad recibe el nombre de calor específico (*cp*), que se define como la cantidad de energía que requiere una unidad de masa de sustancia para elevar su temperatura en un grado (Çengel, 2007).

$$Q = m. c_p. \Delta T$$
 Ec.I.2.

Donde Q es el calor sensible, c_p el calor específico, ΔT la diferencia de temperatura y m la masa del material.



Figura I. 10. Calor latente vs. Calor sensible de almacenamiento de energía.

 <u>Almacenamiento por calor latente</u>: El calor latente está relacionado con los procesos de cambio de fase. Los procesos de fusión y volatilización son procesos endotérmicos. La energía térmica entregada al material es



utilizada para debilitar las fuerzas intermoleculares y, por ese motivo, la temperatura se mantiene constante durante el cambio de fase (Figura I.10). Por el contrario, la solidificación y la condensación son procesos exotérmicos. Es decir que mediante ciclos de fusión-solidificación de un material apropiado se puede regular la temperatura de un sistema en el que dicho material se encuentre incorporado.

La Ec.I.3, representa la cantidad de energía que requiere una sustancia por unidad de masa para cambiar de fase, denominada calor latente de cambio de fase, donde *m* es la masa de la sustancia y λ es el calor latente de fusión.

$$Q = m. \lambda$$
 Ec.I.3.

La energía que se puede almacenar por calor latente es mucho mayor a la que es posible almacenar por calor sensible. Por ejemplo, en el caso del agua se necesitan alrededor de 333 kJ para fundir 1 kg de hielo a 0 °C. Esta misma cantidad de calor es requerida para elevar la temperatura de 1 kg de agua líquida en 80 °C. Es decir que con el calor almacenado en un trozo de hielo al fundirse, se podría elevar la temperatura de 180 °C.

En resumen, el almacenamiento térmico por calor latente tiene la ventaja de operar prácticamente a temperatura constante entre los ciclos de carga y descarga, y tener alta densidad de almacenamiento de energía comparado con el almacenamiento de calor sensible lo cual reduce los volúmenes de los contenedores y equipos de trabajo (Oliver, Neila, & García-Santos, 2012) (Díaz, Estudios Físico-Químicos y de Corrosión a Elevada Temperatura para el Diseño de Nuevos Fluidos Almacenadores de Energía en Centrales Solares de Concentración, 2013) (Behzadi & Farid, 2010).

Debido a estas ventajas, el almacenamiento de energía por calor latente se considera una excelente opción para múltiples aplicaciones.



I.3.2. Almacenamiento de energía térmica por calor latente - PCM

Los materiales utilizados para almacenamiento de energía térmica por calor latente se denominan Materiales de Cambio de Fase, más conocidos por sus siglas en inglés PCM (Phase Change Materials). Estos materiales entregan energía a su entorno durante el cambio de estado del material de líquido a sólido.

Si bien el desarrollo de los PCM comenzó en la década del 70, recién hacia fines del año 2000 comenzó a notarse un aumento significativo de trabajos científicotecnológicos a nivel mundial sobre este tema. A partir de ese momento, el interés por el estudio de estos materiales se ha ido incrementando año a año, tal como se refleja en el continuo aumento del número de publicaciones que se observa en la Figura I.11.



Figura I. 11. Evolución de los trabajos científicos en el campo de los PCM a nivel mundial.

Fuente: base de datos SCOPUS. Fecha de realización: diciembre 2018.

Para que un material pueda ser considerado para ser usado como PCM es deseable que reúna las características que se listan a continuación:

- Alto valor del calor latente
- Alta conductividad térmica



- Temperatura de fusión acorde a la aplicación en la que se utilizará
- Químicamente estable
- Punto de fusión congruente con mínimo subenfriamiento
- No ser tóxico ni inflamable
- No ser corrosivo

Además, el material de cambio de fase debe ser abundante, ambientalmente amigable y tener un bajo costo, para poder ser utilizado comercialmente.

Los PCM se clasifican en tres grupos: orgánicos, inorgánicos y mezclas eutécticas (Figura I.12).



Figura I. 12. Clasificación de los PCM.

En la Tabla I.1, se comparan los PCM orgánicos e inorgánicos haciendo énfasis en sus ventajas y desventajas. (Oliver, Neila, & García-Santos, 2012).



| Orgánicos | Inorgánicos | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--|--|
| Ventajas | | | |
| -No corrosivos | -Mayor entalpía de cambio de fase | | |
| -Bajo o inexistente subenfriamiento | | | |
| -Estabilidad térmica y química | | | |
| Desventajas | | | |
| -Menor entalpía de cambio de fase | -Presentan subenfriamiento | | |
| -Baja conductividad térmica | -Corrosivos | | |
| -Inflamables | -Separación de fases | | |
| | -Segregación de fase | | |
| | -Baja estabilidad térmica | | |

Tabla I. 1. Ventajas y desventajas entre PCM orgánicos e inorgánicos.

I.3.3. Propiedades térmicas de los PCM

En la Tabla I.2 se muestran la temperatura de fusión y calor de fusión de algunos compuestos inorgánicos, orgánicos y mezclas eutécticas que han sido utilizados como PCM (Mohamed, y otros, 2017) (Akeiber H., y otros, 2016).



| Tipo de PCM | | Compuesto | Punto de fusión (°C) | Calor de fusión (kJ/kg) |
|-------------|-------------|---|-------------------------|-------------------------------|
| Motálioos | | AI | 661 | 388 |
| | Wetancos | Zn | 419 | 112 |
| | | KNO ₃ | 335 | 95 |
| | | MgCl ₂ .6H ₂ O | 117 | 168 |
| Inorgánicos | Sales y | Ba(OH) ₂ .8H ₂ O | 78 | 265,7 |
| | sales | Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O | 32,4 | 254 |
| | hidratadas | CaCl ₂ .6H ₂ O | 29 | 191 |
| | | FeBr ₃ .6H ₂ O | 21 | 105 |
| | | KF.4H ₂ O | 18,5 | 231 |
| | | C40-C50 | 66-68 | 189 |
| | Parafínicos | C22-C40 | 48-60 | 189 |
| | | C18 | 28 | 244 |
| | | C16 | 18 | 238 |
| | | C14 | 4,5 | 165 |
| | | Poliglicol E6000 | 66 | 190 |
| Orgánicos | | Poliglicol E600 | 22 | 127,2 |
| | | Poliglicol E400 | 8 | 99,6 |
| | No | 1-dodecanol | 26 | 200 |
| | Parafínicos | Glicerina | 18 | 198,7 |
| | | Ácido esteárico | 69 | 202,5 |
| | | Ácido palmítico | 64 | 185,4 |
| | | Ácido caprílico | 16 | 148,5 |
| | Inorgánicos | CaCl ₂ +NaCl+KCl+H ₂ O | 26-28 | 188 |
| | | Na ₂ S ₄ +MgSO ₄ +H ₂ O | 24 | n/d |
| Eutécticos | | Ácido cáprico + láurico | 21 | 143 |
| | Orgánicos | Ácido cáprico + palmítico | 22,1 | 153 |
| | | Ácido cáprico + esteárico | 24,7 | 178,6 |

| Tabla I. 2. | Propiedades | térmicas d | le algunos | PCM. |
|-------------|---------------|------------|-------------|------|
| | i i opicadaco | termous e | ic aiguiios | |

I.3.3.1. PCM inorgánicos

Dentro del grupo de los PCM inorgánicos, se encuentran algunos metales y las sales hidratadas como, por ejemplo, el cloruro de magnesio hexahidratado (MgCl₂·6H₂O), cloruro de calcio hexahidratado (CaCl₂·6H₂O) y la sal de Glauber,



sulfato de sodio decahidratado (Na₂SO₄·10H₂O). Los PCM eutécticos son una combinación de al menos otros dos PCM pero, durante el proceso de fusiónsolidificación, la mezcla eutéctica se comporta como un componente puro sin separación de fases. De los PCM inorgánicos, las sales hidratadas son la variedad más conocida y existen numerosos informes de aplicaciones de estos materiales para almacenamiento térmico (Oliver, Neila, & García-Santos, 2012).

Un problema bastante común en los PCM inorgánicos, particularmente en las sales hidratadas, es el subenfriamiento (la temperatura de cristalización es menor a la temperatura de fusión) que disminuye la eficiencia del almacenamiento de energía térmica. El subenfriamiento puede evitarse aumentando la velocidad de nucleación mediante dos métodos: nucleación homogénea y nucleación heterogénea. En la nucleación homogénea, la velocidad de nucleación de los cristales de la masa fundida aumenta sin agregar ningún material extraño, simplemente se logra por agitación mediante ultrasonido, lo que aumenta la difusión de iones creando nuevos centros de nucleación. Por otra parte, en la nucleación heterogénea, las paredes del contenedor del PCM o alguna impureza inerte presente dentro de la masa fundida actúan como un catalizador para la nucleación al proporcionar un sustrato sobre el cual se pueden formar los núcleos. También es posible agregar algún agente de nucleación (Gómez, 2007).

En comparación con los PCM orgánicos, los inorgánicos tienen mayor calor de fusión por unidad de masa y menor costo e inflamabilidad. Sin embargo, el subenfriamiento, la falta de estabilidad térmica, y el hecho de ser corrosivos solapan sus ventajas.

I.3.3.2. PCM orgánicos

Los PCM orgánicos, se pueden subclasificar en parafínicos y no parafínicos, tal como se muestra en la Figura I.12. Los parafínicos son hidrocarburos saturados (alcanos de alto peso molecular) mientras que los no parafínicos son compuestos orgánicos funcionalizados (alcoholes, ésteres o ácidos grasos).



Dentro de los PCM orgánicos, los más utilizados son las parafinas que tienen un elevado calor de fusión por unidad de peso, no son tóxicas ni corrosivas, son químicamente estables e inertes por debajo de 500 °C. Su rango de puntos de fusión varía desde -12 °C hasta 71 °C, y pueden almacenar entre 128 kJ/kg y 198 kJ/kg. Las principales desventajas son su baja conductividad térmica y su inflamabilidad. Además, esta familia de compuestos se obtiene a partir del petróleo, por lo cual, en nuestra opinión, resulta contradictorio plantear su utilización para resolver un problema energético.

A diferencia de los PCM parafínicos, los no parafínicos pueden tener diferentes propiedades químicas por presentar variaciones estructurales significativas; por lo tanto, son más versátiles y pueden ser propuestos para variadas aplicaciones de almacenamiento térmico.

Entre los PCM no parafínicos, los más investigados hasta el momento son alcoholes, glicoles, esteres y ácidos grasos (Oliver, Neila, & García-Santos, 2012) (Yuan, Zhang, Tao, & Cao, 2014); (Oznur, Mazman, Paksoy, & Evliya, 2006); (Matsukage, Abe, & Makuta, 2018); (Akhiani, y otros, 2015); (Aydin & Okutan, 2011); (Ravotti, y otros, 2019); (Yuan, y otros, 2019); (Yan, Liu, & Zhang, 2019); (Sari, Bicer, Alkan, & Ozcan, 2019). En particular, los ácidos grasos resultan especialmente atractivos por reunir una serie de ventajosas propiedades: baja volatilidad, nulo o mínimo subenfriamiento, alto calor latente, nula inflamabilidad, baja variación de volumen en el cambio de fase, y a las propiedades mencionadas anteriormente, se suman la posibilidad de obtenerlos a partir de fuentes renovables y su biodegradabilidad.

En todos los casos, una de las principales desventajas de los PCM orgánicos es su baja conductividad térmica que dificulta la transferencia de calor. Numerosos grupos de investigación están dedicados a lograr una mejora en el coeficiente de transferencia de calor de estos materiales y, entre las propuestas que se han informado, se pueden mencionar la dispersión de nanomateriales conductores como alúmina o nanopartículas metálicas en la fase orgánica (Ho & Gao, 2009) (Park, y otros, 2009) (Sahan & Paksoy, 2014) y el encapsulamiento de los PCM orgánicos con un material inorgánico conductor (Chai, Liu, Wang, Chen, & Shui,



2007), (Pan, y otros, 2012), (Chen, Cao, Shan, & Fang, 2013), (Akhiani, y otros, 2015) (Yuan, y otros, 2019). Esta última estrategia es especialmente atractiva porque la cápsula no solo reduce la resistencia térmica del PCM, sino que también lo protege de las condiciones externas prolongando su vida útil, impide la dispersión del material al fundirse y aumenta el área específica de flujo de calor.

I.4. Encapsulación de los PCM

Como se mencionó en la sección anterior, la estrategia de encapsular los PCM tiene numerosas ventajas y, por eso, muchos grupos de investigación han estado avocados al desarrollo de PCM encapsulados en contenedores de dimensiones macro, micro o incluso nanométricas. Sin embargo, la encapsulación a escala micro o nano es la que ha despertado mayor interés por presentar ventajas frente a la macro encapsulación, como la versatilidad frente a las posibles aplicaciones del PCM encapsulado y el aumento del área superficial.

Las cápsulas se han desarrollado con diferentes tipos de materiales que incluyen los polímeros inorgánicos conductores, mencionados en la sección anterior, pero también diferentes polímeros orgánicos. Se ha informado la encapsulación de PCM con polímeros orgánicos de muy diversa estructura química como, por ejemplo, poliestireno (Wu, Liu, Jiang, Zhou, & Lei, 2018); poli(metilmetacrilato) (PMMA), (Rezvanpoura, Hasanzadehb, Azizia, Rezvanpourc, & Alizadeh, 2018); copolímeros de melamina-formaldehido (Khakzad, Alinejad, Shirin-Abadi, Ghasemi, & Mahdavian, 2014); y poli(uretano-urea) (Döğüşcüa, Kızıla, Biçera, Sarıb, & Alkana, 2018).

Además, numerosas técnicas de micro o nano encapsulamiento han sido investigadas en la búsqueda de lograr alta eficiencia de encapsulado con la mayor simpleza tecnológica; entre ellas se pueden mencionar el secado por pulverización (spray drying) (Teixeira, Andrade, Farina, & Rocha-Leao, 2004), miniemulsión polimerización (Fang, y otros, 2014), polimerización interfacial (Li, y otros, 2011), polimerización "in situ" (Hu, Huang, & Zhang, 2014) y polimerización por la


metodología sol-gel (Akhiani, y otros, 2015), (Chen, Cao, Shan, & Fang, 2013), (Zhu, y otros, 2016), (Fang, Chen, & Li, 2010).

I.5. Antecedentes de aplicaciones prácticas de los PCM

La primera aplicación de relevancia histórica de los PCM fue a fines del año 1948. En ese momento, la doctora Mária Telkes trabajando como investigadora en el Massachusetts Institute of Technology (MIT) diseñó y desarrolló la primera casa del continente americano que utilizaba únicamente energía solar como fuente de energía para calefacción. La casa construida en Dover, Massachusetts, tenía 18 ventanas que bordeaban el lado sur del segundo piso (Figura I.13). Detrás de esas ventanas, Telkes instaló paneles de vidrio y metal que recibían la luz solar calentando el aire que circulaba entre las capas de vidrio y metal. El aire caliente circulaba por cañerías contenidas en las paredes de la casa y atravesaba contenedores cerrados que contenían en total 21 toneladas de PCM, más específicamente de sal de Glauber (sulfato de sodio decahidratado). En los días soleados, la sal se fundía y absorbía el calor enfriando el aire cálido. Cuando la temperatura bajaba, la sal se enfriaba y cristalizaba, desprendiendo el calor almacenado. Mediante el sistema diseñado por Telkes se logró calefaccionar la casa Dover durante dos inviernos y medio. Por la corrosividad del ácido sulfúrico, con el tiempo, algunos de los contenedores se dañaron y se generaron pérdidas. Además, cuando la sal de Glauber se funde, el sulfato de sodio más pesado se desplaza hacia el fondo del recipiente que lo contiene y la solución de agua (menos densa que la sal) se separa en la parte superior, lo que ocasiona que, si la sal no se vuelve a mezclar cuando se enfría, no puede liberar el calor almacenado. Durante el tercer invierno, por los motivos mencionados anteriormente el sistema de calefacción falló (Sherburne, 2010).





Figura I. 13. La casa solar de Dover.

Fuente: https://www.bbvaopenmind.com/ciencia/grandes-personajes/maria-telkes-la-reina-de-laenergia-solar/T Archives.

En 1953 Lawrence Gardenhire, un ingeniero electrónico que trabajaba en el departamento de Física de la Universidad Estatal de Nuevo México, realizó un experimento similar al de María Telkes en Las Cruces, Nuevo México. Pero, en este caso, para intentar prevenir la separación de fases de la sal de Glauber, Gardenhire mezcló la sal de Glauber con borax como agente nucleador. Lamentablemente, a los 7 meses la eficiencia del sistema comenzó a disminuir y al año se abandonó el experimento.

Pese a estos primeros fracasos, el interés por el uso de los PCM en construcción nunca decayó y hay innumerables informes del desarrollo de distintos materiales micro o macro encapsulados para la industria de la construcción (Liu, y otros, 2018); (Akeiber H., y otros, 2016). Por ejemplo, hay estudios que proponen integrar los PCM a la red de agua doméstica o incorporarlos en paredes, pisos o cielorrasos en reemplazo de las losas radiantes (Gorzin, Hosseini, Ranjbar, & Bahrampoury, 2018); (Nazir, Batool, Ali, & Kannan, 2018). Algunos de estos desarrollos han



Capítulo I - Introducción

permitido obtener materiales que se encuentran actualmente disponibles comercialmente como por ejemplo el Thermacool® (Figura I.14) que son paneles que contienen PCMs microencapsulados (Kośny, 2015).



Figura I. 14. Paneles con PCM microencapsulados comerciales para la industria de la construcción.

Los PCM, actualmente, también se encuentran incorporados en productos que se utilizan para mantener la temperatura durante el transporte de productos farmacéuticos u otras sustancias que requieren ser preservadas en un rango específico de temperatura (Figura I.15). Se pueden mencionar, la comercialización de materiales que tienen incorporados PCM para aplicaciones terapéuticas (Figura I.16).





Figura I. 15. Productos va-Q-tec® y Cryopak®, para el transporte y conservación en el campo sanitario.



Figura I. 16. Packs terapéuticos con PCM Lavatherm®.

También se utilizan en la industria textil para fabricar los denominados "materiales inteligentes" para confort personal o incluso para astronautas. Para esta aplicación en la mayoría de los casos, los PCM utilizados son parafinas microencapsuladas (Figura I.17). Los PCM se pueden aplicar a la materia prima, integrándolos en fibras acrílicas para fabricar tejidos, así como incorporarse directamente a los tejidos, o a los materiales esponjosos para fabricar forros con distintos usos (calzados, etc.). También se combinan con tejidos de membrana impermeable, transpirable y cortavientos (Sympatex, GoreTex, etc.) (Mondal, 2008).





Figura I. 17. PCM aplicados en la industria textil.

Además de las aplicaciones comerciales de los PCM mencionadas en los párrafos anteriores, existen empresas que comercializan su uso para tanques de almacenamiento de agua caliente. Por ejemplo, la empresa americana Croda que comercializa PCM (parafinas) para tanques de almacenamiento de agua caliente de uso doméstico o comercial.





Capítulo I - Introducción

I.6. Objetivo de la Tesis

Objetivo General:

En el marco de la tendencia mundial que busca lograr la sustentabilidad energética, se propuso como objetivo general de este Trabajo de Tesis, desarrollar un sistema de almacenamiento de energía térmica utilizando materiales de cambio de fase (PCM) para su implementación en sistemas de almacenamiento de agua caliente.

En particular, se decidió utilizar ácidos grasos como materiales de cambio de fase por formar parte de la biomasa renovable y ser ambientalmente amigables, no inflamables y no tóxicos, y para asegurar la fuente de obtención a escala industrial de la materia prima en el caso que los resultados fueran promisorios. Se propuso utilizar una mezcla de los ácidos esteárico y palmítico en la proporción en que se obtendría, en promedio, hidrolizando e hidrogenando el aceite de soja (89:11 %p/p). Además, se planificó la preparación de PCM micro o nanoencapsulados para evitar que los ácidos grasos intervengan en procesos de corrosión y alargar su vida útil, y se decidió utilizar como cubierta de las partículas óxidos inorgánicos por considerar de suma importancia el coeficiente de transferencia de calor de los PCM en la eficiencia del material final.

Objetivos Específicos:

Para poder cumplir con el objetivo general de la Tesis fue necesario alcanzar con éxito los siguientes objetivos específicos:

- Preparar PCM micro o nanoencapsulados utilizando como materia prima un material análogo al aceite de soja hidrolizado e hidrogenado.
- ✓ Caracterizar el material sintetizado.
- Diseñar y construir un prototipo adecuado de un tanque de almacenamiento de agua caliente.
- ✓ Evaluar la eficiencia de los PCM para la aplicación propuesta en los prototipos construidos para tal fin.



Referencias bibliográficas del Capítulo I

- Akeiber, H., Nejat, P., Majid, M., Wahid, M., Jomehzadeh, F., Famileh, I., . . . Zaki, S. (2016). A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling inbuildingenvelopes. *Elsevier*(60), 1470-1497. doi:10.1016/j.rser.2016.03.036
- Akhiani, A., Mehrali, M., Latibari, S., Mehrali, M., Mahlia, T., Sadeghinezhad, E., & Metselaar, H. (2015). One-Step Preparation of Form-Stable Phase Change Material through Self-Assembly of Fatty Acid and Graphene. *The Journal of Physical Chemestry*, 119, 22787-22796. doi:10.1021/acs.jpcc.5b06089
- Aydin, A., & Okutan, H. (2011). High-chain fatty acid esters of myristyl alcohol with even carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy Materials & Solar Cells*(95), 2752-2762. doi:10.1016/j.solmat.2011.04.015
- Behzadi, S., & Farid, M. (2010). Energy Storage for Efficient Energy Utilization in Buildings. International High Performance Buildings Conference. Paper 6. Obtenido de http://docs.lib.purdue.edu/ihpbc/6
- BP. (2018). BP Statistical Review of World Energy. Obtenido de British Petroleum: https://www.bp.com/content/dam/bp/businesssites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-statsreview-2018-full-report.pdf
- Çengel, Y. (2007). Transferencia de calor y masa. Un enfoque práctico. DF México: Mc Grawl Hill.
- Chai, H., Liu, P., Wang, H., Chen, X., & Shui, A. (2007). Preparation and thermal properties of SiO2 coated stearic acid phase change materials by lowtemperature one-step solid-stete chemical reaction. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 35(11):1430-3.
- Chen, Z., Cao, L., Shan, F., & Fang, G. (2013). Preparation and characteristics of microencapsulated stearic acid as composite thermal energy storage material in buildings. *Energy and Buildings*(62), 469-474.
- Díaz Carralero, Á. G. (2013). Estudios Físico-Químicos y de Corrosión a Elevada Temperatura para el Diseño de Nuevos Fluidos Almacenadores de Energía en Centrales Solares de Concentración. *Tesis Doctoral*. Madrid, España.
- Döğüşcüa, D., Kızıla, C., Biçera, A., Sarıb, A., & Alkana, C. (2018). Microencapsulated n-alkane eutectics in polystyrene for solar thermal applications. Solar Energy, 160, 32-42. doi:10.1016/j.solener.2017.11.072



- Fang, G., Chen, Z., & Li, H. (2010). Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO2 shell as thermal energy storage materials. *Chemical Engineering Journal, 163*, 154-159. doi:10.1016/j.cej.2010.07.054
- Fang, Y., Liu, X., Liang, X., Liu, H., Gao, X., & Zhang, Z. (2014). Ultrasonic synthesis and characterization of polystyrene/n-dotriacontane composite nanoencapsulated phase change material for thermal energy storage. *Applied Energy*, 132, 551-556. doi:10.1016/j.apenergy.2014.06.056
- Gómez, A. (2007). Almacenamiento de Energía Solar Térmica Usando Cloruro de Magnesio Hexahidratado. Universidad Nacional de Colombia, Medellin.
- Gorzin, M., Hosseini, M., Ranjbar, A., & Bahrampoury, R. (2018). Investigation of PCM charging for the energy saving of domestic hot water system. *Applied Thermal Engineering, 137*, 659-668. doi:10.1016/j.applthermaleng.2018.04.016
- Ho, C., & Gao, J. (2009). Preparation and thermophysical properties of nanoparticlein-paraffin emulsion as phase change material. *Communications in Heat and Mass Transfer*(36), 467-470. doi:10.1016/015
- Hu, X., Huang, Z., & Zhang, Y. (2014). Preparation of CMC-modified melamine resin spherical nano-phase change energy storage materials. *Carbohydrate Polymers, 101*, 83-88. doi:10.1016/j.carbpol.2013.08.091
- IDAE. (2006). *Energía solar térmica* (Vol. 4). madrid, España: Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía.
- IEA. (2018). International Energy Outlook 2018. IEA. Obtenido de https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2018).pdf
- IRENA. (2017). Rethinking Energy 2017: Acelerar la transformación energética mundial. *Agencia Internacional de Energía*.
- Khakzad, F., Alinejad, Z., Shirin-Abadi, A., Ghasemi, M., & Mahdavian, A. (2014). Optimization of parameters in preparation of PCM microcapsules based on melamine formaldehyde through dispersion polymerization. *Colloid Polym Sci, 292*, 355-368. doi:10.1007/s00396-013-3076-9
- Kośny, J. (2015). Basic Building Envelope Products Containeng PCM and Related Pstents. In: PCM. *Springer International Publishing Switzerland*, 235-231. doi:10.1007/978-3-319-14286-9_7
- Li, W., Song, G., Tang, G., Chu, X., Ma, S., & Liu, C. (2011). Morphology, structure and thermal stability of microencapsulated phase change material with copolymer shell. *Energy*, *36*, 785-791. doi:10.1016/j.energy.2010.12.041



- Liu, Z., Yu, Z., Yang, T., Qin, D., Li, S., Zhang, S., Joybari, M. (2018). A review on macro-encapsulated phase change material for building envelope applications. *Building and Environment*. doi:10.1016/j.buildenv.2018.08.030
- Matsukage, R., Abe, F., & Makuta, T. (2018). Fabrication of Sugar Alcohol Microcapsules Using Cyanoacrylate for Thermal Storage. *Advanced Experimental Mechanics*, 3, 43-47.
- Mohamed, S., Al-Sulaiman, F., Ibrahim, N., Zahir, M., Al-Ahmed, A., Saidur, R., Sahin, A. (2017). A review on current status and challenges of inorganic phase change. *Reneweble and Sustainable Energy Reviews, 70 (C)*, 1072-1089. doi:10.1016/j.rser.2016.12.012
- Monar, M. L. (2017). Sistema de almacenamiento de energía térmica basado en vapor en centrales termosolares. Análisis y modelado. *Tesis de grado*. Universidad de Sevilla.
- Mondal, S. (2008). Phase change materials for smart textiles An overview. *Applied Thermal Engineering, 28*, 1536-1550. doi:10.1016/j.applthermaleng.2007.08.009
- Moragues, J. (2018). Presente y Futuro de las Energías Renovables No Convencionales. *Ciencia e Investigación, 68*(1). Obtenido de http://aargentinapciencias.org/wp-content/uploads/2018/03/tomo68-1/1-Moragues-cei68-1-2.pdf
- Nazir, H., Batool, M., Ali, M., & Kannan, A. (2018). Fatty acids based eutectic phase change system for thermal energy storage applications. *Applied Thermal Engineering*, 142, 466-475. doi:10.1016/j.applthermaleng.2018.07.025
- Oliver, A., Neila, F., & García-Santos, A. (2012). Clasificación y selección de materiales de cambio de fase según sus características para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía térmica. *Materiales de Construcción, Vol. 62,*(305), 131-140. doi:10.3989/mc.2012.58010
- ONU. (1998). Protocolo de Kioto de la Convención Marco de la Naciones Unidas Sobre el Cambio Climático. Kioto.
- Oznur, Y., Mazman, M., Paksoy, H., & Evliya, H. (2006). Microencapsulation of coco fatty acid mixture for thermal energy storage wirh phase change material. *International Journal of Energy Research*, 741-749. doi:10.1002/er.1177
- Pan, L., Tao, Q., Zhang, S., Wang, S., Zhang, J., Wang, S., Zhang, Z. (2012). Preparation, characterization and thermal properties of micro-encapsulated phase change materials. *Solar Energý Materials & Solar Cells*, 66-70.



- Park, S., Lee, S., Kang, S., Kim, S., Seo, H., & Bang, I. (2009). Effects of Al2O3/R-123 nanofluids containing C19H40 core-shell phase change materials on critical heat flux. *International Journal of Heat and Mass Transfer*(36), 467-470. doi:10.1016/029
- Ravotti, R., Fellmann, O., Lardon, N., Fischer, L., Stamatiou, A., & Worlitschek, J. (2019). Analysis of Bio-Based Fatty Esters PCM's Thermal Properties and Investigation of Trends in Relation to Chemical Structures. *Applied Sciencs*(9), 225. doi:10.3390/app9020225
- Rezvanpoura, M., Hasanzadehb, M., Azizia, D., Rezvanpourc, A., & Alizadeh, M. (2018). Synthesis and characterization of micro-nanoencapsulated neicosane with PMMA shell as novel phase change materials for thermal energy storage. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 299-304. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.05.044
- Sahan, N., & Paksoy, H. (2014). Thermal enhancement of paraffin as a phase change material with nanomagnetite. *Energy Materials & Solar Cells*(126), 56-61. doi:10.1016/018
- Sari, A., Bicer, A., Alkan, C., & Ozcan, A. (2019). Thermal energy storage characteristics of myristic acid-palmitic eutectic. *mixtures encapsulated in PMMA shell*(193), 1-6. doi:10.1016/j.solmat.2019.01.003
- Sherburne, M. (22 de junio de 2010). *Technology Review*. Obtenido de MIT: https://www.technologyreview.com/s/419445/the-house-of-the-day-after-tomorrow/
- Teixeira, M., Andrade, L., Farina, M., & Rocha-Leao, M. (2004). Characterization of short chain fatty acid microcapsules produced by spray drying. *Materials Science and Engineering, C*(24), 653-658. doi:10.1016/j.msec.2004.08.008
- Wu, B., Liu, Z., Jiang, L., Zhou, C., & Lei, J. (2018). Preparation and characterization of thermoplastic poly(urethane-urea) thermal energy storage. *Adv Polym Technol.,* 37, 2997-3006. doi:10.1002/adv.21970
- Yan, Q., Liu, C., & Zhang, J. (2019). Experimental study on thermal conductivity of composite phase change material of fatty acid and paraffin. *MaterialsResearch Express*. doi:10.1088/2053-1591/ab0d5e
- Yuan, H., Bai, H, Chi, M., Zhang, X., Zhang, J., Yang, L. (2019). A Novel Encapsulation Method for Phase Change Materials with a AgBr Shell as a Thermal Energy Storage Material. *Energies*(12), 717. doi:10.3390/en12040717



- Yuan, Y., Zhang, N., Tao, W., & Cao, X. H. (2014). Fatty acids as phase change materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 482-498. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.107
- Zhu, Y., Liang, S., Wang, H., Zhang, K., Jia, X., Tian, C., Wang, J. (2016). Morphological control and thermal properties of nanoencapsulated noctadecane phase change material with organosilica shell materials. *Energy Conversion and Management, 119*, 151-162. doi:10.1016/j.enconman.2016.04.049



CAPÍTULO II DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UNA UNIDAD DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA TÉRMICA

II.1. Resumen del Capítulo II

En este Capítulo se presenta la construcción del dispositivo utilizado para evaluar la capacidad de almacenamiento de energía térmica de los PCM obtenidos en este Trabajo de Tesis (Cap. III). Se presenta también un análisis detallado de los factores que se consideraron para el diseño del prototipo denominado unidad de almacenamiento de energía térmica (UAET).

El diseño de la UAET requirió:

- Proponer una configuración y una disposición geométrica del dispositivo.
- Seleccionar los materiales a utilizar.
- Evaluar las propiedades térmicas de los mismos.

Luego del análisis de los factores mencionados en el párrafo anterior se llevó a cabo el diseño y construcción del prototipo de la UAET.

II.2. Diseño de la UAET

La función de la UAET es mantener el agua caliente a una temperatura adecuada para su uso, la mayor cantidad de tiempo posible. Es habitual que para la provisión de agua caliente de hogares y empresas se usen termotanques comerciales que, en general, utilizan como fuente de energía gas o electricidad, pero que en algunos casos son adaptados para utilizar la energía solar. Comparando los diferentes diseños estructurales de estos equipos comerciales, se diseñó y construyó el prototipo de la UAET.

Los termotanques comerciales tienen una geometría cilíndrica y pueden tener una disposición vertical (en los casos de los termotanques eléctricos o a gas) u horizontal (como en la mayoría de los termotanques solares) (Figura II.1).





En este caso, se optó por una disposición vertical del cilindro contenedor del agua porque desde un punto de vista práctico resulta más conveniente esta configuración.

Tanto los termotanques a gas como los eléctricos tienen disposición vertical, por lo tanto, ambos fueron considerados al momento de la planificación del diseño del equipo. Sin embargo, en los termotanques a gas la salida de los gases de combustión complejizaba el diseño de la UAET, por lo que se decidió diseñar el prototipo utilizando como modelo los termotanques eléctricos.

El prototipo final constó de dos cilindros concéntricos, en la cavidad del cilindro interno se colocó el PCM y en el espacio anular el agua (Figura II.2).





Figura II. 2. Esquema del prototipo diseñado (UAET).

II.2.1. Comparación de termotanques eléctricos

Se realizó un análisis de las especificaciones constructivas de termotanques eléctricos comerciales de distintas marcas para comprobar si la relación radio-altura de los distintos equipos se mantenía o era una elección propia de cada marca.

En las Tablas II.1 a II.5, se listan las especificaciones técnicas de distintos modelos de termotanques eléctricos de cuatro marcas reconocidas en el mercado argentino. Dentro de estas especificaciones se remarcan en azul las características que son importantes para el análisis dimensional.

Las especificaciones dimensionales de los termotanques se tomaron en base al esquema de la Figura II.3.





Figura II. 3. Esquema general de un termotanque eléctrico.

Tabla II. 1. Especificaciones de termotanques eléctricos Rheem. (Rheem)

| Modelo | | TEP055 | TEP085 | TEP125 |
|--------|--------------------------|--------|--------|---------------|
| | Capacidad del Tanque (L) | 55 | 85 | 125 |
| | Potencia (W) | 2000 | 2000 | 2000 |
| | Φ – Diámetro (mm) | 510 | 510 | 510 |
| | h – Altura total (mm) | 674 | 910 | 1230 |

Tabla II. 2. Especificaciones de termotanques eléctricos Longvie (Longvie, s.f.).

| Modelo | | 40L | 601 | 80L |
|--------|--------------------------|------|------|------|
| | Capacidad del Tanque (L) | 40 | 60 | 80 |
| | Potencia (W) | 1500 | 2000 | 2000 |
| | Φ – Diámetro (mm) | 430 | 430 | 430 |
| | h – Altura total (mm) | 453 | 626 | 800 |

Tabla II. 3. Especificaciones de termotanques eléctricos Señorial (Señorial, s.f.).

| Modelo | | 40L | 60L | 95L |
|--------|--------------------------|------|------|------|
| | Capacidad del Tanque (L) | 40 | 60 | 95 |
| | Potencia (W) | 1500 | 1500 | 1500 |
| | Φ – Diámetro (mm) | 410 | 410 | 410 |
| | h – Altura total (mm) | 430 | 660 | 955 |



| Modelo | 55 | 90 |
|--------------------------|------|------|
| Capacidad del Tanque (L) | 54.8 | 90 |
| Potencia (W) | 1500 | 1500 |
| Φ – Diámetro (mm) | 430 | 430 |
| h – Altura total (mm) | 640 | 920 |

| Tabla II. 4. | Especificaciones | de termotano | ues eléctricos | Escorial | Escorial. | s.f.). |
|--------------|------------------|--------------|----------------|----------|-----------|--------|
| | Especificaciónes | ac termotune | | LSCOllar | | 5 |

Los distintos tipos de termotanques se agruparon en cuatro grupos en función de su capacidad siendo A: 40 L, B: 55-60 L, C: 80-95 L y D: 125 L

En la Tabla II.5, se muestra la relación altura/diámetro de los distintos tipos de termotanques.

| Marca | Modelos | Α | В | С | D |
|----------|-----------------------|------|------|------|------|
| | Φ – Diámetro (mm) | | 510 | 510 | 510 |
| Rheem | h – Altura total (mm) | | 674 | 910 | 1230 |
| | R- relación h/Φ | | 1.32 | 1.78 | 2.41 |
| | Φ – Diámetro (mm) | 430 | 430 | 430 | |
| Longvie | h – Altura total (mm) | 453 | 626 | 800 | |
| | R- relación h/Φ | 1.05 | 1.45 | 1.86 | |
| | Φ – Diámetro (mm) | 410 | 410 | 410 | |
| Señorial | h – Altura total (mm) | 430 | 660 | 955 | |
| | R- relación h/Φ | 1.04 | 1.61 | 2.32 | |
| | Φ – Diámetro (mm) | | 430 | 430 | |
| Escorial | h – Altura total (mm) | | 640 | 920 | |
| | R- relación h/Φ | | 1.48 | 2.13 | |

Tabla II. 5. Relación altura y diámetro de termotanques eléctricos.

A partir de esta información, se pudo concluir que las marcas que fabrican termotanques eléctricos no disponen de una medida estándar universal. Por lo tanto, al momento de realizar el diseño del dispositivo se escogió una relación altura-diámetro acorde con la cantidad de PCM a sintetizar, el volumen de agua a contener y la facilidad de operación y fabricación.



El modelo escogido para el diseño del prototipo UAET fue el termotanque de marca Rheem modelo TEP125, por tener mayor relación altura-diámetro lo que aumenta la superficie de contacto del PCM con el agua almacenada.

Por otra parte, esta elección se basó también en que, según Çengel (Çengel, 2007), en un tubo que conduce agua caliente el calor se transmite hacia el exterior en la dirección radial y, como consecuencia, la transferencia de calor desde un tubo largo es unidimensional. Por lo tanto, como la perdida de energía térmica es radial, cuanto mayor es la relación altura/diámetro la velocidad de transferencia de energía térmica es mayor y, en una longitud mucho mayor al diámetro, se puede despreciar la pérdida por los extremos.

II.2.2. Consideraciones previas al diseño de la UAET

Como se mencionó anteriormente, para el diseño del prototipo de la UAET se tuvieron en cuenta diversos parámetros. La altura y diámetro de la UAET se obtuvieron relacionando las especificaciones del termotanque Rheem eléctrico modelo TEP125 de 125 L de capacidad (Tabla II.1) y la cantidad en masa de PCM a utilizar.

Se plantearon diferentes diseños del dispositivo (siempre con geometría vertical como se mencionó anteriormente) variando los espacios contenedores del PCM. Algunas de los diseños planteados se muestran en la Figura II.4.





Figura II. 4. Bosquejos de diseños verticales.

Se optó por la configuración de la Figura II.4.a), que consta de dos cilindros concéntricos. En la cavidad del cilindro interno se colocaría el PCM y en el espacio anular el agua. Esta configuración se seleccionó por involucrar cálculos de eficiencia energética más sencillos, requerir menor cantidad de material y ser más fácil la construcción del dispositivo, lo que implicaba una reducción de costos.

El volumen del cilindro interno, donde se alojaría el PCM, se estableció en 20 cm³ que es el volumen de PCM esperable para un lote de síntesis. El diámetro externo del prototipo se definió como la décima parte (51 mm) del diámetro del termotanque Rheem TEP125 (510 mm). En base al diámetro y considerando una relación alturadiámetro aproximadamente de 2, se calculó la altura externa del cilindro.

Considerando para el cilindro interno, en una primera aproximación, la misma altura que la del cilindro externo y el volumen previamente establecido en 20 cm³, se procedió al cálculo del diámetro interno del cilindro, diseñado para contener el PCM (Ec.II.1).

$$\sqrt{\frac{4.V}{\pi . L_i}} = \theta_i = \sqrt{\frac{4.20 cm^3}{\pi . 10 cm}} = 1,59 cm$$
 Ec.II.1



Donde L_i es la longitud interna del cilindro y θ_i el diámetro del cilindro interno.

Realizados los cálculos geométricos del cilindro interno y manteniendo la relación altura-diámetro exterior, se propuso el espesor de pared y el espesor del aislante. Para el espesor de pared se estableció en 0,2 cm y para el espesor del aislante, en 1 cm. Por diferencia entre los diámetros y con la altura establecida, se calculó el volumen del espacio anular (agua) obteniéndose 64,8 cm³ (Ec.II.2).

$$Vol_{ea} = \frac{\pi}{4} \cdot h \cdot (\theta_{ext}^2 - \theta_i^2) = \frac{\pi}{4} \cdot h \cdot (\theta_{ext}^2 - \theta_i^2) = 64,8cm^3$$
 Ec.II.2

Redondeando los valores obtenidos anteriormente, se recalcularon las especificaciones finales del prototipo. En la Tabla II.6 se muestran las dimensiones propuestas considerando protección mecánica exterior para el aislante.

| | | Nomenclatura | medidas |
|----------------------------|---------------------|---------------------------------|---------|
| | exterior | (Φ _{PM}) | 5,5 |
| Diámetro (cm) | interior | (Φ_{UAET}) | 3,5 |
| | interior | (Φ _i) | 1,6 |
| Altura (cm) | exterior | (h _t) | 11 |
| | interior | (h _i) | 10,0 |
| Espesor (cm) | aislante | (ea) | 1,0 |
| | paredes | (ea) | 0,2 |
| Volumen (cm ³) | PCM | (V _{PCM}) | 19,8 |
| | agua | (V _{ea}) | 64,8 |
| Relación | Longitud / Diámetro | h _t /Φ _{PM} | 2 |

Tabla II. 6. Dimensiones propuestas para el diseño del prototipo.

Donde Φ_{PM} es el diámetro exterior del sistema completo con aislante y protección mecánica de la UAET. Con estas dimensiones propuestas, se realizaron los cálculos del diseño térmico.



II.2.3. Consideraciones preliminares al cálculo del espesor del aislante

Los aislantes cumplen dos funciones: proteger al usuario de posibles quemaduras por contacto y minimizar la pérdida de energía térmica, dado que ofrecen resistencia al paso del calor debido a su baja conductividad térmica. Se calculó el espesor adecuado de aislante para mantener la temperatura de pared exterior a 40 °C (de Φ_{PM} 5,5 cm) con una temperatura inicial de 90 °C en el centro de la UAET.

Para aislar la UAET se utilizó lana de vidrio de la empresa Isover modelo Tech-slab que posee una conductividad térmica menor a 0,08 W/m.°C, requisito deseable para un buen aislante térmico (Çengel, 2007). Las características de la lana de vidrio utilizada en la UAET se muestran en la Tabla II.7.

| | Valor | Símbolo | Unidades |
|---|---------------|---------|-------------------|
| Conductividad térmica | 0,042 – 0,067 | k | W/m.°C |
| Reacción al fuego | A1 | | |
| Temperatura max. de serv. | -30 a 200 | | °C |
| Absorción de agua | < 1 | WS | Kg/m ² |
| Resistencia a la difusión del | 1 | MU | |
| vapor de agua, µ | ' | WO | |
| Estabilidad dimensional, $\Delta\epsilon$ | <1 | | % |

Tabla II. 7. Especificaciones técnicas de la lana vidrio P500 (Isover, s.f.).

Las consideraciones que se tuvieron en cuenta para el cálculo del espesor del aislante fueron:

- a) La transferencia de energía térmica se produce en condiciones de estado estacionario.
- b) El gradiente de energía térmica es radial a la geometría del cilindro.
- c) El cilindro es semiinfinito para despreciar las pérdidas de calor en los extremos de este.
- d) La pérdida de energía térmica por radiación es despreciable, por lo cual se consideran únicamente las pérdidas por convección y conducción.



Se realizaron los cálculos de pérdida de energía térmica del sistema UAET para obtener la velocidad de transferencia de calor, la resistencia térmica y la temperatura de interfase, utilizando correlaciones empíricas y ecuaciones de energía según el mecanismo de transferencia.

La memoria de cálculo descripta a continuación se basa en el modelo cilíndrico recubierto con un aislante térmico y protección mecánica, utilizando los valores geométricos calculados en secciones anteriores y datos de tablas.

II.2.4. Memoria de cálculo

La velocidad de transferencia de energía térmica (\dot{Q}), se expresa como la razón entre la diferencia de temperatura final e inicial y la resistencia térmica total (R_{total}) (Çengel, 2007) (Ec.II.3.).

$$\dot{Q} = \frac{(T_{final} - T_{inicial})}{R_{total}}$$
Ec.II.3.

Esta ecuación escrita en forma general está dada para cuando el sistema se está calentado, pero es igualmente válida para cuando el sistema se enfría. Así mismo, la velocidad con que se transfiere la energía térmica (\dot{Q}) en el sistema es igual para cada una de las interfases (Ec.II.4).

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{PCM} = \dot{Q}_{aislante} = \dot{Q}_{aire}$$
 Ec.II.4.

Donde \dot{Q}_{PCM} es la velocidad de transferencia de energía térmica del PCM, $\dot{Q}_{aislante}$ del aislante y \dot{Q}_{aire} del aire. Las interfases del sistema se identificaron como PCM-agua, agua-aislante y aislante-aire. Las interfases de las paredes de la UAET, de acero inoxidable 304, no se tuvieron en cuenta debido a que su resistencia térmica es despreciable.

De acuerdo con la *Ley de Newton de Enfriamiento*, la transferencia de energía térmica por convección entre un sólido y un fluido está dada por la Ec.II.5, donde *h*



es el coeficiente convectivo, A_s es el área de la superficie, T_s y T_{∞} son las temperaturas en la superficie y la temperatura del fluido lo suficientemente alejado de la superficie, respectivamente.

$$\dot{Q}_{conv} = h.A_s.(T_s - T_{\infty})$$
 Ec.II.5.

Mientras que, para la *Ley de Fourier* escrita en forma diferencial, se define la transferencia de energía térmica por conducción (\dot{Q}_{cond}) (Ec.II.6), donde *k* es la conductividad térmica del material, *A* es el área de transferencia perpendicular a la superficie, y $\frac{dT}{dx}$ es el denominado gradiente de temperatura, que surge de la diferencia entre la temperatura de la interfase y el espesor del material sólido:

$$\dot{Q}_{cond} = -k.A_s.\frac{dT}{dx}$$
 Ec.II.6.

Para obtener el espesor del aislante se calculó primero la pérdida de energía térmica de la UAET con el diámetro exterior propuesto inicialmente (Tabla II.6). Una vez obtenido el \dot{Q} , se procedió al cálculo de la resistencia del aislante y por último se realizó el cálculo de temperatura de interfase entre la pared de la UAET y el aislante por el método de la resistencia.

El concepto de resistencia térmica es análogo al concepto de resistencia eléctrica que se calcula para el flujo de una corriente eléctrica (Çengel, 2007) (Kern, 1999) (Cao, 2004).

En el esquema de la Figura II.5 se observa la red de resistencias térmicas tomadas en serie, donde T_o , T_1 , T_2 , T_3 y T_{∞} , son las temperaturas de cada interfase. Las interfases del PCM-acero y acero-agua (cilindro interno) no se muestran en esta figura dado que no influyen en los cálculos para el espesor del aislante. El esquema completo se analiza en el Capítulo IV.





Figura II. 5. Esquema de resistencias en la UAET (vista superior).

En primera instancia, a partir del \dot{Q} obtenido, se calculó la resistencia entre las interfases aislante-aire (A) y acero-aislante (B), despreciando el valor de la resistencia de la protección mecánica, como se mencionó anteriormente.

Con este procedimiento, se obtuvo la temperatura intermedia desconocida (T₂) en la interfase (B). Los radios establecidos correspondientes a r_{int}, r_{UAET} y r_{aisl}, son los radios que se utilizaron para el cálculo del flujo de energía térmica y espesor del aislante. Las temperaturas T₀, T₁, el radio r_{int} y la interfase agua-acero (C), se muestran solamente a modo ilustrativo dado que, para el cálculo del espesor del aislante, los únicos datos que se utilizaron son las temperaturas indicadas como T₂, T₃ y T_∞, los radios r_{UAET} y r_{aisl} correspondientes a la interfase acero-aislante (B) e interfase aislante-aire (A), respectivamente.

El cálculo para la resistencia térmica total está dado por la Ec.II.7 y el desarrollo de cada término por la Ec.II.8 dependiendo del tipo de transferencia, convección o conducción.

$$R_{total} = R_{conv,1} + R_{cil,2} + R_{aisl,3} + R_{conv,4}$$
 Ec.II.7.

$$R_{total} = \frac{1}{(2\pi r_{int}L)h_1} + \frac{Ln({^{r_{UAET}}}/r_{int})}{2\pi Lk} + \frac{Ln({^{r_{aisl}}}/r_{UAET})}{2\pi Lk} + \frac{1}{(2\pi r_{aisl}L)h_2}$$
Ec.II.8.



Debido a que el cálculo se centra en el flujo de energía térmica para la obtención de r_{aisl}, solo son necesarios los dos últimos términos del segundo miembro, de la Ec.II.8.

En la Tabla II.8 se presentan los datos de la UAET para el cálculo de la resistencia obtenidos en secciones anteriores.

| Descripción | Nomenclatura | Valor | Unidades |
|---------------------------|-------------------|--------|----------|
| Radio interno | r _{int} | 0,0155 | m |
| Radio externo UAET | r _{UAET} | 0,0175 | m |
| Temperatura de pared int. | T ₂ | 90° | ۵° |
| Temperatura de pared ext. | T ₃ | 40 | °C |
| Temperatura ambiente | Τ _∞ | 25 | °C |
| Longitud del tubo | L | 0,10 | m |

Tabla II. 8. Especificaciones preliminares de la UAET.

II.2.5. Cálculo de la pérdida del calor de la UAET

El esquema de resistencia térmica para la interfase aislante–aire se muestra en la Figura II.6, donde R_{ais} representa la resistencia del aislante y R_{aire} la resistencia del aire. A continuación, se muestran las ecuaciones utilizadas para el cálculo (Ec.II.9 y Ec.II.10).



Figura II. 6. Esquema de resistencia térmica para el caso de estudio.

$$R_{aisl} = \frac{1}{2\pi L.k_w} . \ln(r_{ais}/r_{ext})$$
 Ec.II.9.



$$R_{aire} = \frac{1}{2\pi r_{ais}.L.h_{aire}}$$
 Ec.II.10.

Por lo cual, el cálculo de la resistencia total queda:

$$R_{1+2} = R_{aisl} + R_{aire} = \frac{1}{A.h_{aire}} + \frac{Ln(r^3/r_2)}{A.K_{aisl}}$$
 Ec.II.11.

Donde $A = 2\pi rL$, siendo L la longitud del recipiente cilíndrico.

Para el cálculo del h_{aire} se procedió a determinar los adimensionales respectivos, que corresponden a mecanismos físicos de la convección natural (Çengel, 2007). Los adimensionales son Nusselt (*Nu*), Grashof (*Gr*), Prandtl (*Pr*) y Raleigh (*Ra*). Las definiciones al cálculo de cada adimensional se muestran desde la Ec.II.12 a la Ec.II.14.

La Ec.II.12 se utilizó para el cálculo del h_{aire} a partir de la obtención del Nu.

$$Nu = \frac{h_{aire}.D}{k_{aire}}$$
 Ec. II.12.

Donde *k* es la conductividad térmica del aire y *D* el diámetro.

La obtención *Nu* se obtiene de relacionar los adimensionales *Gr*, *Pr* y *Ra*, como se muestran en la Ec.II.13 (Çengel, 2007):

$$Nu = C(Gr_L.Pr)^n = CRa_L^n$$
 Ec.II.13.

Los valores de *c* y *n* dependen de la configuración geométrica de la superficie y del régimen de flujo.

Para obtener el número de *Ra* se utilizó la correlación dada en la Ec.II.14 (Çengel, 2007).

$$Ra_d = Gr_L. \Pr = \frac{g.\beta.(T_s - T_\infty).L_c^3}{v^2}.Pr$$
 Ec.II.14.



Donde:

g = gravedad (9,81 m/s²).

 β = coeficiente de expansión térmica, que se debe evaluar a la temperatura de película.

 $Tf = (T_s + T_\infty)/2.$

 $(T_s - T_\infty) = es$ la diferencia de temperatura entre la superficie y la temperatura de referencia.

 L_c = es la longitud característica dependiendo de la forma geométrica y la disposición del cuerpo. En este caso es el diámetro, que se supuso de 5,5 cm.

 ϑ = es la viscosidad del fluido a la temperatura de película.

A continuación, se realiza el procedimiento para el cálculo del *Nu* y luego se obtiene el coeficiente convectivo del aire.

Se calculó la temperatura de película y, con ese dato, se obtuvo el coeficiente de expansión térmica:

$$T_f = \frac{40 \ ^\circ C + 25 \ ^\circ C}{2} = 32,5 \ ^\circ C = 305,5 \ K$$
$$\beta = \frac{1}{305,5 \ K}$$

De tablas se obtuvieron los datos requeridos para el cálculo del número del *Ra* a 32,5 °C (Çengel, 2007):

Tabla II. 9. Parámetros físicos del aire.

| Descripción | Nomenclatura | Valor | Unidades |
|------------------------|-------------------|-------------|----------|
| Conductividad del aire | k _{aire} | 0,026063 | W/m.K |
| Viscosidad del aire | θ | 1,6315x10⁻⁵ | m²/s |
| Número de Prandtl | Pr | 0,7275 | |

Reemplazando en Ec.II.14:

$$Ra_{d} = Gr_{L}. \Pr = \frac{9.8 \, m/s^{2}. \frac{1}{305.5 \, K}. (313 - 298) \, K. \, (0.055)^{3}}{(1.6315 \times 10^{-5} \, m^{2}/s)^{2}}. \Pr$$

$$Ra_d = Gr_L$$
. Pr = 3,007 x 10⁵. 0,7275 = 2,18759 x 10⁵

Siguiendo los cálculos de las correlaciones propuestas por Çengel, para determinar el número de *Nu* en un cilindro vertical por convección natural, debe cumplirse que:

$$D \ge \frac{35.L}{Gr^{1/4}}$$
 Ec.II.15.

Donde *D* es el diámetro del cilindro y *L* la longitud. Si esto se cumple, se puede calcular el *Nu*, con la misma correlación para los cálculos que se utilizan geométricamente en paredes planas en disposición vertical (Çengel, 2007) (Ec.II.16):

$$Nu = \left\{ 0,825 + \frac{0,387.Ra^{1/6}}{\left[1 + (0,492/Pr)^{9/16}\right]^{8/27}} \right\}^2$$
 Ec.II.16.

Reemplazando valores en Ec.II.15:

$$0,051 \ m \ge \frac{35.0,11 \ m}{(3,011 x 10^5)^{1/4}} = 0,16 \ m$$

El valor obtenido no cumple con la condición para paredes planas. Por lo tanto, se procedió a utilizar la correlación del número de *Nu* para cuerpos de pequeñas proporciones (Rohsenow, Hartnett, & Cho, 1998). Las correlaciones del *Nu* para cuerpos de pequeñas proporciones se detallan en las siguientes ecuaciones:

$$Nu^T = G. \overline{C}_l Ra^{0.25}$$
 Ec.II.17.a.

$$Nu_l = [(Nu_{cond})^n + (Nu^T)^n]^{1/n}$$
 Ec.II.17.b.

$$Nu_t = \overline{C}_t \cdot Ra^{1/3}$$
 Ec.II.17.c.

$$Nu = [Nu_l^m + Nu_t^m]^{1/m}$$
 Ec.II.17.d.

De esta manera, se calculó el *Nu* Ec.II.17.d, estimando una ponderación del flujo de energía térmica en comportamiento laminar (Nu_l) y turbulento (Nu_t). La ecuación para el número de Nusselt laminar (Nu_l) (Ec.II.17.b) se obtiene en dos



pasos, hallando el Nusselt de conducción (Nu_{cond}) obtenido de tablas y el Nu^T que se calculó a partir de la Ec.II.17.a. La correlación del Nu^T , se refiere a la capa límite sobre el recipiente, siendo el flujo laminar. Para el cálculo del número de Nu_t se utilizó la Ec.II.17.c. Los parámetros G, \overline{C}_l , \overline{C}_t , n y m, se obtuvieron de tablas (Rohsenow, Hartnett, & Cho, 1998). Para un cuerpo de relación L/D (Ec.II.18), se obtuvieron los valores en la Tabla II.10.

$$L/_D = {0,1}/_{0,051} = 1,96 \cong 2$$
 Ec. II.18.

La relación más aproximada es 2 por lo tanto por tablas:

Tabla II. 10. Constantes para determinar el número de Nusselt.

| Relación (L/D) | G | \overline{C}_l | $\overline{C_t}$ | n | т | Nu _{cond} |
|----------------|-------|------------------|------------------|------|----|--------------------|
| 2 | 0,733 | 0,515 | 0,103 | 1,07 | 10 | 1,26 |

Reemplazando valores desde la Ec.II.17.a hasta la Ec.II.17.d:

 $Nu^{T} = 0,733.0,516.(2,19x10^{5})^{0,25} = 8,18$

$$Nu_l = [(1,26)^{1,07} + (8,18)^{1,07}]^{1/1,07} = 9,21$$

$$Nu_t = 0,103.(2,19x10^5)^{1/3} = 6,25$$

 $Nu = [9,21^{10} + 6,25^{10}]^{1/10} = 9,23$

Nu = 9,23

Hallado el Nu, se calculó el coeficiente convectivo del aire h, según Ec.II.12:

$$h_{aire} = \frac{Nu. k_{aire}}{D} = \frac{9,23.0,026063 \text{ W/m. s}}{0,055 \text{ m}} = 4,37 \text{ W/m}^2. \text{ s}$$

Por lo tanto, el flujo de transferencia de energía térmica para la interfase en estudio se calculó reemplazando en la Ec.II.5:



$$\dot{Q}_{conv} = h.A.(T_s - T_{\infty}) = 4,37 W/m^2 s. \pi. 0,055 m.0,1 m. (40 - 25) °C$$

Por lo tanto el valor hallado de \dot{Q}_{conv} fue de:

$$\dot{Q}_{conv} = 1,13 W$$

II.2.6. Cálculo del espesor del aislante

El valor obtenido de \dot{Q}_{conv} , permitió combinar las la Ec.II.3, Ec.II.4 y Ec.II.7 para obtener la temperatura T₂. Luego despejando se obtuvo R_{ais}.

$$\dot{Q}_{conv} = \dot{Q}_{aisl} = \frac{(T_2 - T_3)}{R_{aisl}}$$
$$R_{aisl} \cdot \dot{Q}_{aisl} + T_3 = T_2$$

Con la conductividad térmica del aislante (Tabla II.7), radio externo de la UAET y radio del aislante propuesto, se calculó la R_{ais} mediante Ec.II.7.

$$R_{aisl} = \frac{1}{2\pi 0,10 \, m \, .0.042 \, W/m.\,^{\circ}C} \cdot \ln \left(\frac{0.0275}{0.0175} \right) = 17,127 \,^{\circ}C/W$$

Obtenido Rais se calculó la temperatura T2.

17,127 °
$$C/W$$
.1,13 W + 40 ° C = T_2 = 59,35 ° C \cong 60 ° C

Para el cálculo del r_{aisi} se procedió a utilizar otra manera de expresar la *Ley de Newton de enfriamiento* (Çengel, 2007):

$$\dot{Q}_{conv} = U_{aire} \cdot A_{aire} \Delta T_{aire}$$
 Ec.II.19.

Donde *U* es el coeficiente global de transferencia o coeficiente del calor total. Por lo tanto, igualando los \dot{Q} de cada interfase, la energía térmica transferida de la pared del aislante hacia el aire es la misma (Ec.II.20):



$$U_{aisl}.A_{aisl}\Delta T_{aisl} = U_{aire}.A_{aire}\Delta T_{aire}$$
 Ec.II.20.

Combinando las Ec.II.20, Ec.II.6 y Ec.II.11 y reorganizando:

$$\frac{\Delta T_{aisl}}{\frac{1}{Ak_{aisl}}Ln(r_{aisl}/r_{UAET})} = \dot{Q}_{conv}$$
 Ec.II.21.

Reemplazando, despejando rais y operando:

$$r_{ais} = r_{UAET} \cdot e^{\left(\frac{\Delta T_{aisl} \cdot 2\pi.L.k_{aisl}}{Q_{conv}}\right)}$$
Ec.II.22.
$$r_{ais} = 0,0175 \ m. \ e^{\left(\frac{(60-40) \ K.2\pi.0,1 \ m.0,042 \ W/m.K}{1,13 \ W}\right)} = 0,0279 \ m$$

Por lo tanto, del resultado obtenido anteriormente se concluye que, para mantener una temperatura máxima de 40 °C en la superficie externa de la UAET, el espesor del aislante deberá ser de:

$$r_{ais} - r_{ext} = (0,0279 - 0,0175) m = 0,0104 m = 1,04 cm$$

El valor obtenido de 1,04 cm es prácticamente igual al estimado inicialmente para la construcción de la UAET (1 cm de espesor).

II.2.7. Especificaciones finales de diseño de la UAET

La altura externa del dispositivo con el espesor de aislante y la protección mecánica fue de 11 cm, obteniéndose una relación altura-diámetro de 2,15 para el dispositivo completo. Por consiguiente, la altura de la UAET fue de 10 cm. En base a estos datos, se fabricó la parte interna del dispositivo UAET que se muestra en la Figura II.7 cuyas especificaciones finales se muestran en la Tabla II.11.





Figura II. 7. Prototipo fabricado.

| Descripción | | Valor de diseño | Unidades |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------|
| Radio PCM | r ₁ | 0,80 | cm |
| Radio PCM + esp. de pared | r ₂ | 1,00 | cm |
| Agua - Radio UAET | r ₃ | 1,75 | cm |
| Radio UAET + esp. Pared | r ₄ | 1,77 | cm |
| Aislante - radio externo aislante | r 5 | 2,79 | cm |
| radio con protección mecánica | r _{PM} | 2,8 | cm |
| espesor paredes | ep | 0,20 | cm |
| espesor aislante | e _{ai} | 1,00 | cm |
| Altura interior | h | 10 | cm |
| Altura total | Н | 11 | cm |
| Volumen cavidad PCM | Vol _{PCM} | 20 | cm ³ |
| Volumen cavidad agua (espacio anular) | Vol _{ea} | 76,10 | cm ³ |

Tabla II. 11. Especificaciones finales de la UAET.

En la Tabla II.11, se muestran las medidas finales del prototipo obtenidas por los cálculos del diseño en las secciones anteriores. Estos valores están referenciados esquemáticamente en la Figura II.8.





Figura II. 8. Esquema final del prototipo UAET.

II.3. Fabricación del prototipo completo (UAET)

Los datos que se presentaron en las secciones anteriores permitieron fabricar dos prototipos de iguales dimensiones. En uno de los dispositivos se incorporó el PCM y el otro se usó como blanco.

Los prototipos se realizaron a partir de una pieza maciza de acero inoxidable 304 utilizando un torno. La opción del armado mediante soldaduras no fue viable ya que no era posible respetar las medidas diseñadas y resultaba dificultoso la manipulación con medidas pequeñas. Además, se fabricaron dos tapas del mismo material, una para cada dispositivo. A cada tapa se les realizaron dos agujeros para permitir el acceso de las sondas para poder efectuar las mediciones de temperaturas.

Se escogió acero inoxidable 304 por ser un material comercialmente accesible, de alta disponibilidad y bajo costo. Además, al ser un material muy utilizado en la industria, los datos de conductividad y características fisicoquímicas son conocidos,



y para la finalidad de este trabajo solo es necesaria la conductividad térmica del acero (k_{ac}) a 100 °C, siendo esta de 16 W/m.K (o J/s.m.ºC) (Kirk & Othmer, 1961).

La cobertura exterior se fabricó con una chapa de zinc como protección mecánica del aislante.

Por último, para proteger el aislante de un posible contacto con el agua durante los ciclos de carga-descarga de agua, se selló la parte superior con un gel de silicona. Como el rango de temperatura de trabajo se encuentra por debajo de los 90 °C, este material resulta apto, dado que la silicona transparente resiste temperaturas en un rango entre -10 °C y 180 °C (Fastix, s.f.).

En la Tabla II.12, se comparan los valores obtenidos del diseño inicial con las medidas reales del prototipo fabricado, concluyendo que en la fabricación del dispositivo se respetaron las medidas propuestas por el diseño contemplando errores menores de construcción.

| Descripción | | Valor de diseño | Valor de fabricación | Unidades |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------|
| PCM - Radio interno | r ₁ | 0,80 | 0,79 | cm |
| r ₁ + espesor de pared | r ₂ | 1,00 | 0,95 | cm |
| Agua - Radio espacio anular | r ₃ | 1,75 | 1,75 | cm |
| r ₃ + espesor de pared | r ₄ | 1,95 | 1,91 | cm |
| Aislante - radio externo aislante | r 5 | 2,75 | 2,70 | cm |
| radio con protección mecánica | ľРМ | 2,76 | 2,75 | cm |
| espesor paredes | ep | 0,20 | 0,15 | cm |
| espesor aislante | eai | 1,00 | 0,87 | cm |
| Volumen cavidad PCM | Vol _{PCM} | 19,70 | 19,93 | cm ³ |
| Volumen cavidad agua (espacio anular) | Vol _{ea} | 64,79 | 68,47 | cm ³ |

Tabla II. 12. Comparación entre las especificaciones de diseño y la fabricación del equipo.

En la Figura II.9, se muestran fotos del prototipo construido y sus distintas partes.





a) b) c) Figura II. 9. Prototipo UAET. a) protección mecánica con aislante, b) unidad de almacenamiento sin aislante, c) UAET completo.

II.4. Dispositivo de lecturas de temperatura

Las mediciones de temperatura en la UAET se realizaron a través de sensores de temperatura, y fueron almacenadas en un dispositivo registrador de datos (*data logger*) de marca HOBO (Figura II.10), modelo Onset de cuatro canales. El *data logger* tiene un display que visualiza los cuatros canales de temperaturas a medir y almacena los datos medidos, que luego pueden descargarse mediante un software provisto por la empresa a una PC para su posterior análisis.

Las sondas utilizadas para el análisis (Figura II.11) fueron sondas de tipo k flexibles de alta temperatura con vaina de inmersión de acero inoxidable, marca ETI, de 1,5 mm diámetro y un largo de 130 mm. El tiempo de respuesta de cada sonda es de 2 segundos con un rango de temperatura de medición entre -200 °C hasta 1100 °C, según las especificaciones del fabricante.





Figura II. 10. Data Logger marca Hobo. Modelo Onset de cuatro canales.



Figura II. 11. Sonda tipo k marca ETI.

La disposición de las sondas en la UAET para las mediciones de temperatura se muestra en la Figura II.12.



Figura II. 12. Disposición de las sondas de temperaturas en la UAET.


Capítulo II – Diseño y fabricación de una UAET

La sonda T₁ mide la temperatura del PCM, en un inicio de ciclo entre 80 °C y 90 °C. La sonda T₂, mide la temperatura del agua, que inicialmente es igual a la del PCM. La sonda indicada como T₃, mide la temperatura de pared externa de la UAET, mientras que la sonda T₄, mide la temperatura ambiente.



II.5. Conclusiones

En este Capítulo se presenta el diseño y la fabricación de un prototipo de un contenedor agua caliente, denominado UAET, para evaluar la eficiencia energética del PCM propuesto en este Trabajo de Tesis.

Se presentan y discuten, además, todas las consideraciones que se han tenido en cuenta para la construcción del prototipo de almacenamiento de agua caliente (cálculos, selección de materiales, etc.).

La UAET construida permitió alojar una masa de, aproximadamente, 20 g de PCM, (ver Cap. III), y un volumen de 68,47 cm³ de agua en el espacio anular. La misma se recubrió con un aislante de lana de vidrio de 1 cm de espesor para disminuir las pérdidas de energía térmica y evitar quemaduras.

Se construyeron dos prototipos de iguales dimensiones para realizar el análisis térmico del PCM, respecto de un blanco sin PCM. Los ensayos calorimétricos realizados en la UAET y su posterior análisis se encuentran detallados en el Capítulo IV de este Trabajo de Tesis.



Referencias bibliográficas del Capítulo II

- Aditya, L., Mahlia, T., Rismanchi, B., Ng, H., Hasan, M., Metselaar, H., & Aditiya, H. (2017). A review on insulation materials for energy conservation in buildings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 73*, 1352-1365. doi:10.1016/j.rser.2017.02.034
- Cao, E. (2004). *Transferencia de calor en ingeniería de procesos* (1ra ed.). Buenos Aires: Nueva Librería.
- Çengel, Y. (2007). Transferencia de calor y masa. Un enfoque práctico. DF México: Mc Grawl Hill.
- Escorial. (s.f.). *Escorial*. Obtenido de https://escorial.com.ar/termotanqueselectricos
- Fastix. (s.f.). Fastix. Obtenido de http://www.fastix.com.ar/#faq
- García, C. (2006). *Termodinámica técnica* (6ta ed.). Buenos Aires, Argentina: Alsina.
- Isover. (s.f.). *Isover Saint Globain*. Recuperado el 2018, de http://www.isover.com.ar/productos/tech-slab
- Kern, D. (1999). Process heat transfer (1ra ed.). Mexico: McGraw Hill.
- Kirk, R., & Othmer, D. (1961). Enciclopedia de Tecnología química. Uteha.
- Longvie. (s.f.). *Longvie*. Obtenido de http://www.longvie.com/files/product_doc_attachment/attachment/863/1392 0-TER-EI-v9.pdf
- Rheem. (s.f.). *http://www.rheem.com.ar.* Obtenido de http://www.rheem.com.ar/productos/termotanques-electricos
- Rohsenow, W., Hartnett, J., & Cho, Y. (1998). *Handbook of Heat Transfer* (3th ed.). USA: Mc Graw hill.
- Señorial. (s.f.). *Deplano*. Obtenido de https://www.deplano.com.ar/pdfarticulos/Termotanque_electrico_se_orial.pdf
- Slapjaws. (s.f.). *http://slapjaws.com*. Recuperado el 2018, de http://slapjaws.com/the-most-elegant-as-well-as-interesting-domestic-hotwater-tank-intended-for-the-house/storage-tank-hot-water-systems-buildfor-the-most-elegant-as-well-as-interesting-domestic-hot-water-tankintended-for-the-house/



CAPÍTULO III OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PCM ENCAPSULADOS

III.1. Resumen del Capítulo III

En este Capítulo se describen las síntesis de PCM encapsulado con óxidos inorgánicos (TiO₂ y SiO₂). Como se explicó en Capítulos anteriores, se seleccionaron ácidos grasos como materiales de cambio de fase por formar parte de la biomasa renovable, ser ambientalmente amigables, no inflamables y no tóxicos.

En una primera etapa, se trabajó con ácido esteárico comercial puro y, en una etapa posterior, con una mezcla de los ácidos esteárico y palmítico en proporción 89:11 %p/p, que es la proporción que se obtendría, en promedio, hidrolizando e hidrogenando el aceite de soja. La decisión de trabajar con un análogo de un derivado del aceite de soja estuvo sustentada en la necesidad de asegurar la disponibilidad del material en cantidades suficientes como para proyectar un escalado para uso comercial, en el caso que los resultados fueran promisorios.

El PCM se sometió a un proceso de encapsulación siguiendo la metodología solgel. Se obtuvieron nanocápsulas de PCM, en las cuales el centro de la cápsula (*core*) eran los ácidos grasos y la cobertura (*shell*) un óxido inorgánico que, como se mencionó anteriormente, cumple las funciones de mejorar la conductividad térmica y proteger a los ácidos grasos de las condiciones externas extendiendo su vida útil.

Por último, las nanocápsulas obtenidas se caracterizaron térmica, estructural y morfológicamente.





III.2. Encapsulamiento de los PCM - Método sol-gel

III.2.1. Introducción a la metodología sol-gel

El término "proceso sol-gel" se usa para describir la síntesis de una red polimérica de óxidos metálicos a través de reacciones químicas de hidrólisis y condensación de precursores moleculares. Estas reacciones ocurren en solución y a baja temperatura (Mehrotra, 1988); (EEUU Patente nº 4299735, 1981); (Schmidt, 1988).

El proceso se inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas (precursores) en un líquido (sol). Dos tipos de precursores se pueden emplear en la preparación de las dispersiones coloidales: sales inorgánicas o compuestos organometálicos como alcóxidos, (isopropóxido, *sec*-butóxido o etóxido) de silicio o titanio. Los más utilizados son los alcóxidos y, específicamente, el tetraetilortosilicato (TEOS) y el tetrabutóxido de titanio (TBTi) (Figura III.1).



Figura III. 1. Estructura de los precursores.

Con respecto a los solventes, los más utilizados son el agua y los alcoholes (Ulrich, 1988) (Schmidt, 1988).

La etapa de hidrólisis consiste en la reacción de los hidroxilos del agua con el ligando metálico (M), desplazando total o parcialmente a los alcóxidos originales (Figura III.2).





Figura III. 2. Hidrólisis de los alcóxidos.

La reacción de condensación se efectúa entre dos moléculas parcialmente hidrolizadas (Figura III.3).



Figura III. 3. Condensación de las unidades parcialmente hidrolizadas.

La condensación conduce a la formación de un gel que contiene al solvente incorporado en su estructura. La transición de la estructura del gel hacia una fase sólida porosa requiere la remoción del solvente embebido en la matriz. El solvente contenido en el gel se puede eliminar por evaporación dejándolo reposar a una temperatura prefijada durante un período determinado de tiempo. Los geles secados por evaporación, denominados "xerogeles", experimentan contracción volumétrica y por ende disminución de la porosidad y del área superficial (Jirgersons & Straumanis, 1965) (Schwarz, Contescu, & Cotenscu, 1995) (EEUU Patente nº 4299735, 1981) (Ulrich, 1988).

Los procesos sol-gel permiten, mediante el manejo de las variables de pH, concentración, velocidad de agitación y temperatura, el control de las propiedades reológicas de los geles lo que posibilita que, en el estado gel, el material pueda adquirir y mantener formas específicas, lo que factibiliza su uso para variadas aplicaciones como fibras, recubrimientos, soportes, membranas, etc.



III.2.2. Encapsulamiento de PCM usando la metodología sol-gel

El encapsulamiento de los ácidos grasos mediante la metodología sol-gel, requiere de varias etapas que se detallan a continuación:

Etapa 1: El ácido graso se dispersa en una solución acuosa que contiene un agente tensioactivo, obteniéndose una emulsión aceite /agua (Figura III.4.a). Esta emulsión está compuesta por micelas en las cuales el centro es el ácido graso rodeado por la parte hidrofóbica del tensioactivo y la parte hidrofílica se orienta hacia el agua. (Figura III.4.b).



Figura III. 4. Etapas de la hidrólisis y condensación.

Etapa 2: Se realiza un ajuste de pH agregando un ácido o una base (de acuerdo con el precursor utilizado) para catalizar las posteriores reacciones de hidrólisis y condensación del precursor.

Etapa 3: Se añade gota a gota una solución del precursor (un alcóxido disuelto en etanol absoluto) a la emulsión aceite/agua. El precursor rodea la superficie de las micelas y las recubre estableciendo interacciones de tipo enlace de hidrógeno con el extremo hidrofílico del tensioactivo (Figura III.4.c).

Etapa 4: La policondensación de los enlaces se produce cuando el precursor se pone en contacto con las moléculas de agua de la emulsión al pH requerido para cada precursor, formándose un gel alrededor de las micelas (Figura III.4.d). Este proceso da como resultado la formación de un óxido sobre la superficie de las



micelas de los ácidos grasos. Se forman entonces cápsulas en las que los ácidos grasos se encuentran recubiertos por los óxidos inorgánicos.

Etapa 5: Se separan (por filtración o centrifugación) y se secan las cápsulas formadas donde el centro es el ácido graso y la cubierta el óxido inorgánico.

En este trabajo de tesis se prepararon y caracterizaron los siguientes materiales:

- 1. Nanocápsulas de ácido esteárico recubiertas de dióxido de titanio (SA/TiO₂);
- 2. Nanocápsulas de ácido esteárico recubiertas de dióxido de silicio (SA/SiO₂).
- 3. Nanocápsulas de una mezcla de los ácidos esteárico y palmítico en proporción 89:11 (%p/p) recubiertas de dióxido de titanio (SA-PA/TiO₂).

A continuación, se describen los detalles experimentales de cada una de las etapas mencionadas anteriormente para cada una de las nanocápsulas preparadas. (Cao, Tang, & Fang, 2014) (Chen, Cao, Shan, & Fang, 2013).

III.3. Materiales y métodos

III.3.1. Consideraciones generales

Para la preparación de las nanocápsulas de PCM se utilizaron los siguientes reactivos: ácido esteárico (C₁₈H₃₆O₂, grado comercial \geq 95 %, Sigma-Aldrich), ácido palmítico (C₁₆H₃₂O₂, grado comercial, \geq 99 %, Sigma-Aldrich), dodecil sulfato de sodio (SDS, NaC₁₂H₂₅SO₄, Merck); butóxido de titanio (TBTi, C₁₆H₃₆O₄Ti, 97 %, Sigma-Aldrich), tetraetilortosilicato (TEOS, SiC₈H₂₀O₄, grado comercial, 98 %, Sigma-Aldrich); etanol absoluto (C₂H₆O, 99,5 %, Biopack); y agua milli-Q. El pH fue ajustado con hidróxido de amonio (NH₄OH, 28 %, Merck) y ácido clorhídrico (HCI, 37 %, Merck).



La caracterización morfológica de las nanocápsulas se realizó por Microscopía por Barrido Electrónico (SEM) y Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM). Las imágenes de SEM fueron adquiridas en el Centro de Microscopía Avanzada (CMA) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-UBA. (Microscopio Carl Zeiss NTS, modelo Supra 4). Las imágenes de TEM fueron realizadas en el CMA (Philips modelo EM 301) y en el Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios en Microscopía Electrónica (LANAIS-MIE) de la Facultad de Medicina-UBA, (Carl Zeiss modelo EM109T).

El análisis de la estructura química de los PCM se llevó a cabo por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (*FT*-IR), en el laboratorio de Centro de Ingeniería en Medio Ambiente (CIMA-ITBA) con un espectrómetro Thermo Scientific modelo Nicolet 6700. Los espectros se realizaron por la técnica de Transmisión utilizando pastillas con bromuro de potasio (KBr). El análisis se realizó en el rango de 400 a 4000 cm⁻¹.

Para el análisis de las propiedades térmicas de los PCM, se realizaron ensayos de Calorimetría por Barrido Diferencial (DSC) y ensayos Termogravimétricos (TGA) en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires (FCEyN-UBA), Departamento de Química Orgánica (Q20 TA Instruments – RCS 90, Shimadzu TGA-51).

Los ensayos de DSC se realizaron calentando la muestra desde 20 °C hasta 120 °C a 10 °C/min, bajo flujo de nitrógeno de 50 ml/min. Algunos análisis se repitieron con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, para mejorar la resolución.

En el caso de los ensayos de TGA se calentó la muestra desde 30 °C hasta 800 °C con una rampa de 10 °C/min bajo flujo constante de nitrógeno de 20 ml/min.



III.3.2. Preparación de nanocápsulas SA/SiO2

III.3.2.1 Preparación de la emulsión y precursor

En un Erlenmeyer, que contenía 200 mL de agua milli-Q, se agregaron 30 g de ácido esteárico y 0,2 g de SDS. La suspensión se calentó a 75 °C durante 1 hora con agitación magnética (800 rpm). Durante este tiempo se formó una microemulsión estable aceite/agua (Figura III.5).



Figura III. 5. Preparación de la emulsión.

Por otra parte, en un vaso de precipitados se preparó el precursor, añadiendo 40 g de TEOS y 40 g de etanol a 75 g de agua destilada. El pH de la solución se ajustó en el rango entre 2 y 3 por adición de pequeñas cantidades de HCI 37 % p/p. Esta solución se mantuvo a 60 °C durante 1 hora con agitación magnética. Una vez que tuvo lugar la reacción de hidrólisis de TEOS, se obtuvo la solución (sol) que es el precursor de la encapsulación (Figura III.6).





Figura III. 6. Preparación del precursor.

III.3.2.2. Encapsulamiento del ácido esteárico con SiO₂

Una vez finalizada la preparación del precursor y la emulsión, se realizó la síntesis del material nanoencapsulado incorporando el precursor gota a gota a la emulsión aceite/agua, agitando a una velocidad 300 rpm durante 2 horas a temperatura controlada entre 70 °C y 75 °C para mantener la emulsión estable (Figura III.7). Una vez completado el proceso de polimerización del sol, se formó la capa de SiO₂ en la superficie de las gotas de ácido esteárico, observándose la aparición de una suspensión blanca (Figura III.8.a). Luego se separaron las fases sólida y líquida por centrifugación a 5000 rpm durante 15 minutos. Por último, se separó el sobrenadante del sólido por decantación y se obtuvo un polvo blanco que se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante 24 horas. (Figura III.8.b).





Figura III. 7. Goteo del precursor sobre la emulsión.



Figura III. 8. a) Suspensión de partículas formadas luego de la síntesis; b) Sólido obtenido luego de la centrifugación y secado.



III.3.3. Preparación de nanocápsulas SA/TiO2

III.3.3.1. Preparación de la emulsión y precursor

De forma análoga a la preparación SA/SiO₂, se preparó una emulsión mezclando 3,5 g de SDS y 25 g de SA en 300 mL de agua milli-Q con agitación magnética. Se calentó la emulsión a 75 °C con agitación durante 40 minutos y luego se ajustó el pH entre 2 y 3 con HCl (37 %). La solución precursora se preparó mezclando 80 mL de etanol anhidro con 25 g de TBTi.

III.3.3.2. Encapsulamiento del ácido esteárico con TiO₂

Las nanocápsulas se formaron por agregado de la solución precursora sobre la emulsión de SA con agitación continua a temperatura controlada entre 75 °C y 80 °C, durante 2 horas. Una vez finalizado el agregado del precursor, se mantuvo la agitación por 5 horas. Luego, la mezcla se enfrío a temperatura ambiente, se centrifugó a 5000 rpm durante 15 minutos y se lavó el precipitado 3 veces con agua destilada. El producto obtenido se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante 24 horas, obteniendo un polvo blanco.

En la Figura III.9 se muestra el aspecto del producto obtenido por encapsulamiento del SA encapsulados con SiO₂ y TiO₂.





Figura III. 9. PCM obtenidos de partículas de SA/TiO₂ y SA/SiO₂.

El análisis morfológico de ambos materiales (ver ítem III.5.1) permitió concluir que el encapsulamiento fue mejor cuando se utilizó TiO₂, por lo tanto, la preparación de las nanocápsulas que contenían la mezcla SA-PA (89:11) se realizó únicamente con este recubrimiento, utilizando TBTi como precursor.

III.3.4. Preparación de nanocápsulas SA-PA/TiO2

III.3.4.1. Preparación de la mezcla SA-PA (89:11)

En un vaso de precipitados se pesaron 22,25 g de SA y 2,75 g de PA, para obtener una relación porcentual 89:11 (% p/p) de SA y PA respectivamente. Los sólidos se mezclaron con una varilla de vidrio en frío por 5 minutos y luego la mezcla se calentó en un baño de silicona a temperatura controlada entre 70 °C y 80 °C, agitando con una varilla de vidrio hasta observar la fusión total de la mezcla. La mezcla fundida se continuó agitando 10 minutos más a 70 °C, para asegurar su homogeneidad. Luego se dejó enfriar con agitación continua con varilla de vidrio hasta la solidificación total de la mezcla (Figura III.10). Se tomó el punto de fusión de la mezcla homogénea SA-PA, observándose la fusión en el rango entre 69 °C y 72 °C.





Figura III. 10. Mezcla de SA-PA (89:11).

III.3.4.2 Preparación de la emulsión y precursor

En un erlenmeyer que contenía 300 mL de agua destilada se agregaron 25 g de la mezcla SA-PA y 3,5 g de SDS para formar la emulsión. La mezcla se agitó continuamente a 800 rpm durante 40 minutos a una temperatura controlada de 75 °C, y luego el pH de la emulsión se ajustó en el rango entre 2 y 3, añadiendo HCl 37 %p/p en pequeñas cantidades.

Por otra parte, se preparó la solución precursora mezclando 25 g de TBTi con 80 mL de etanol absoluto.

III.3.4.3. Encapsulamiento de la mezcla SA-PA (89:11) con TiO₂

Una vez finalizada la preparación del precursor y la emulsión, se realizó el encapsulamiento incorporando el precursor gota a gota sobre la emulsión aceite/agua, manteniendo la emulsión estable agitando a una velocidad 300 rpm, en un baño de silicona a una temperatura controlada entre 75 °C y 80 °C. Una vez



finalizada la incorporación del precursor, se continuó agitando la mezcla en las mismas condiciones de temperatura por 5 horas. Luego de este tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente. Las fases sólida y líquida se separaron centrifugando la mezcla a 5000 rpm por 15 minutos. Por último, se separó por decantación el sobrenadante del sólido y se obtuvo un polvo blanco (19,3 g) que fue secado en una estufa de vacío a 50 °C durante 24 horas.

III.3.5. Ajustes experimentales realizados en las síntesis descriptas

Los procesos de síntesis de las nanocápsulas de PCM descriptos en los ítems III.3.2 al III.3.4, se seleccionaron luego de muchas experiencias realizadas en distintas condiciones experimentales en la búsqueda de los mejores resultados.

Algunas variables resultaron ser críticas a la hora de obtener el producto deseado. El ajuste del pH, la velocidad y tiempo de agitación, el tiempo de agregado del precursor sobre la emulsión aceite/agua, fueron variables que, con pequeños cambios, derivaban en resultados indeseados. Por ejemplo: si la agitación no era adecuada, la emulsión se desestabilizaba obteniendo una masa "compacta" de ácido graso que no podía ser encapsulada (Figura III.11).



Capítulo III – Obtención y caracterización de los PCM encapsulados



Figura III. 11. Productos obtenidos con diferentes velocidades de agitación.

Otro problema surgió en la separación de las nanocápsulas de la solución en la que se encontraban suspendidas. En un principio, se probó filtrando las partículas, como se sugería en algunos trabajos similares (Chen, Cao, Shan, & Fang, 2013), pero este método separativo no fue efectivo ya que los filtros de diversos tamaños y materiales con los que se intentó realizar la filtración se taparon, imposibilitando la separación. Por ese motivo, se decidió centrifugar las partículas, obteniéndose mejores resultados.

El tiempo de agregado del precursor sobre la emulsión también fue una variable crítica de ajustar, ya que un agregado más rápido producía una precipitación muy rápida del TiO₂ y no se alcanzaba a encapsular el ácido graso, obteniendo una solución aceitosa y partículas de TiO₂ sueltas.

El proceso de preparación de las nanocápsulas es sumamente sensible a todas las variables mencionadas anteriormente, por lo tanto, el ajuste de las mismas, para lograr un método reproducible, fue un trabajo empírico arduo que implicó varios meses de trabajo.



III.4. Resultados y discusión

III.4.1. Análisis morfológico de las nanocápsulas por SEM y TEM

III.4.1.1. Microscopías SEM y TEM del PCM encapsulado SA/TiO2

Las fotografías tomadas por SEM y TEM del ácido esteárico encapsulado con TiO₂ se muestran en la Figura III.12. En las imágenes, se pueden observar las cápsulas de forma esférica regular con diámetros entre 100-150 nm.



Figura III. 12. Microscopías de SA encapsulado con TiO₂. a) TEM, b) SEM.

En la microscopía TEM (Figura III.12.a) se pudo observar en cada esfera la estructura "*core-shell*", donde el centro es el SA y el recubrimiento es el TiO₂.



III.4.1.2. Microscopías SEM y TEM del PCM encapsulado SA/SiO₂

En la Figura III.13, se muestran las microscopías SEM y TEM del ácido esteárico encapsulado con SiO₂.



Figura III. 13. Microscopías de SA encapsulado con SiO₂. a) TEM, b) SEM.

En la foto obtenida por TEM (Figura III.13.a) se pudo observar que, si bien se formaron las nanocápsulas de SA/SiO₂, muchas de ellas se encontraban abiertas o rotas, por lo que gran parte del ácido esteárico se encontraba por afuera de las mismas. Esto también se observó en las microscopias SEM, donde claramente se ven zonas en las cuales las partículas están inmersas en el ácido graso.

En todos los lotes sintetizados de SA/SiO₂ se observó este fenómeno, por lo tanto, se decidió realizar la síntesis de nanocápsulas de la mezcla SA-PA solamente con TiO₂, ya que con ese recubrimiento se obtuvieron partículas de tamaños más uniformes y no se observó ruptura de las cápsulas.



III.4.1.3. Microscopías SEM y TEM del PCM encapsulado SA-PA (89:11) /TiO2

Las microscopías SEM y TEM de la mezcla ácido esteárico-ácido palmítico (89:11 %p/p) encapsulado con TiO₂ se realizaron en el Centro de Microscopias Avanzadas (FCEyN-UBA), donde el TEM (marca Philips modelo EM 301) tiene una resolución limitada, por lo tanto, si bien se observan las partículas encapsuladas, la nitidez de las imágenes es menor que la de las fotos obtenidas para el SA puro. Las fotos se muestran en la Figura III.14.





Las imágenes de TEM de las partículas muestran que las mismas se encuentran formando clusters de tamaño micrométrico. Un análisis más detallado de los mismos, indica que el tamaño de las cápsulas que forman dichos clusters es de aproximadamente 80-100 nm. Esto se corrobora en la imagen del SEM, donde se observan los aglomerados de partículas de tamaño similar.



III.4.2. Análisis por FT-IR de los PCM encapsulados

III.4.2.1. FT-IR del PCM encapsulado SA/SiO2

Los espectros FT-IR del SiO₂, el ácido esteárico puro y la cápsula sintetizada de SA/SiO₂ se muestran en la Figura III.15.

Tanto en el espectro del SA puro como del encapsulado (Figuras III.15.b y c), las señales observadas a 2916 cm⁻¹ y 2849 cm⁻¹ se asignaron a movimientos de estiramiento de metilos (-CH₃) y metilenos (=CH₂). El estiramiento correspondiente al enlace carbonilo (C=O) se observó a 1705 cm⁻¹ y la señal a 935 cm⁻¹ se asignó a un movimiento de flexión fuera del plano del grupo hidroxilo (–OH).

La señal observada a 1098 cm⁻¹ se atribuyó, acorde a la bibliografía, al movimiento de estiramiento del enlace Si-O (Chen, Cao, Shan, & Fang, 2013).

Las señales observadas en el espectro del SA puro concuerdan con las del espectro del PCM encapsulado, por lo que se pudo concluir que la estructura química del ácido graso no fue alterada en el proceso de encapsulamiento. Igualmente, como se mencionó anteriormente, por los análisis por SEM y TEM del producto (ítem III.5.1.2), parte del ácido graso se encontraba por fuera de las cápsulas.



Capítulo III – Obtención y caracterización de los PCM encapsulados



Figura III. 15. Espectros FT-IR de: a) SiO₂, b) SA puro, y c) PCM encapsulado SA/SiO₂.

III.4.2.2. FT-IR del PCM encapsulado SA/TiO₂

Los espectros obtenidos por FT-IR del TiO₂, SA puro y el SA/TiO₂ encapsulado se muestran en la Figura III.16. Análogamente a los espectros de la Figura III.15, las señales observadas a 2916 cm⁻¹ y 2849 cm⁻¹ se asignaron a movimientos de estiramiento de metilos y metilenos, el estiramiento correspondiente al C=O se observó a 1701 cm⁻¹ y la señal a 942 cm⁻¹ se asignó a un movimiento de flexión fuera del plano del grupo –OH.

En el espectro del SA encapsulado se observó, además, una señal a 1540 cm⁻¹ que no estaba presente ni en el espectro del ácido puro ni en el del dióxido de titanio y que diversos autores han asignado al estiramiento del grupo carbonilo coordinado con el titanio (Latibari, Mehrali, Mehrali, Mahlia, & Metselaar, 2013).





Figura III. 16. Espectros FT-IR de: a) TiO₂, b) SA puro, y c) PCM encapsulado SA/TiO₂.

III.4.2.3. FT-IR del PCM encapsulado SA-PA/TiO2

En la Figura III.17 se muestran los espectros obtenidos por FT-IR del TiO₂, la mezcla SA-PA (89:11 %p/p) y las cápsulas sintetizadas de SA-PA/TiO₂. El espectro de la mezcla de ácidos grasos muestra en el rango de 2500-3500 cm⁻¹ el perfil característico de los ácidos carboxílicos. En este rango, tal como se observó en los espectros mostrados anteriormente, las señales de estiramiento de metilos y metilenos a 2918 cm⁻¹ y 2850 cm⁻¹, se superponen con la señal de estiramiento del –OH. La señal observada en 1701 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del C=O y la señal a 941 cm⁻¹ se asignó al movimiento de flexión fuera del plano del grupo –OH. Además, la señal a 710 cm⁻¹ se asignó a la flexión de los grupos metileno.



De igual manera que en las cápsulas de SA puro, las señales observadas en el espectro de la mezcla SA-PA se encontraban también en las del espectro del PCM encapsulado, por lo que se pudo concluir que la estructura química de los ácidos grasos permaneció inalterada dentro de las cápsulas.



Figura III. 17. Espectros FT-IR de: a) TiO₂, b) Mezcla SA-PA, y c) PCM encapsulado SA-PA/TiO₂.

En el espectro de la mezcla encapsulada se observó, de manera análoga al SA/TiO₂, la señal a 1540 cm⁻¹ atribuida al estiramiento del grupo carbonilo coordinado con el titanio (Latibari, Mehrali, Mehrali, Mahlia, & Metselaar, 2013).



III.4.3. Análisis térmicos por DSC

Se realizaron análisis de DSC del SA puro y encapsulado con SiO₂ y con TiO₂. El rango de fusión observado en las curvas de DSC (70-75 °C) fue consistente con los valores bibliográficos (Figura III.18) y acorde a la aplicación propuesta.



Figura III. 18. Curvas DSC. a) 1) SA, 2) SA/SiO₂ encapsulado; b) 1) SA, 2) SA/TiO₂ encapsulado

En la Tabla III.1, se indican los valores de calor latente (Δ H) y punto de fusión obtenidos. El porcentaje de encapsulamiento (%E) para el SA/TiO₂ fue calculado como la relación entre las entalpías de fusión del PCM encapsulado y sin encapsular (Ec.III.1) (Cao, Tang, & Fang, 2014).

Para el SA/SiO₂ no se realizó este cálculo, ya que cómo se explicó en el ítem III.5.1.2, se observó claramente que muchas cápsulas estaban rotas y el ácido graso se encuentra por el lado de afuera de las mismas.



| Muestra | Fusión | | Solidificación | | % E |
|---------------------|---------|----------|----------------|----------|-------|
| | T° (°C) | ΔH (J/g) | T° (°C) | ΔH (J/g) | 70 L |
| SA puro | 70,56 | 192,5 | 67,16 | 195,0 | |
| SA/SiO ₂ | 69,99 | 165,3 | 66,34 | 152,6 | |
| SA/TiO ₂ | 69,63 | 119,4 | 52,49 | 113,4 | 58,15 |

Tabla III. 1. Datos obtenidos de las curvas DSC del SA, SA/SiO₂ y SA/TiO₂.

$$\% E = \frac{\Delta H_{SA/TiO2}}{\Delta H_{SA}} x \ 100$$
 Ec.III.1

Por otro lado, se realizó también el DSC de la mezcla SA-PA encapsulada y sin encapsular (Figura III.19).



Figura III. 19. Curvas DSC. a) 1) SA-PA, 2) SA-PA/TiO₂ encapsulado.

En los DSC se pudo observar un rango de fusión (60-70 °C) acorde a la aplicación propuesta.



En la Tabla III.2, se indican los valores de calor latente (ΔH) y punto de fusión obtenidos para la mezcla SA-PA encapsulada y sin encapsular. El porcentaje de encapsulación (%E) del PCM se calculó a partir de la Ec.III.2, de forma análoga a lo descripto anteriormente para el SA.

| Muostra | Fusión | | Solidificación | | 0/ E |
|------------------------|---------|----------|----------------|----------|-------|
| Muestra | T° (°C) | ΔH (J/g) | T° (°C) | ΔH (J/g) | 70 L |
| SA-PA puro | 68,23 | 192,13 | 61,84 | 187,84 | |
| SA-PA/TiO ₂ | 68,14 | 94,18 | 61,41 | 89,73 | 49,02 |

Tabla III. 2. Datos obtenidos de las curvas DSC del SA-PA y SA-PA/TiO₂.

$$\% E = \frac{\Delta H_{SA-PA/TiO2}}{\Delta H_{SA-PA}} x \ 100$$
 Ec.III.5

% E = 49,02

III.4.4. Análisis térmicos por TGA

La estabilidad térmica de la mezcla SA-PA y de la mezcla encapsulada con TiO₂ se analizaron por TGA (Figura III.20).

Las curvas obtenidas permitieron observar una mejora en la estabilidad térmica de la mezcla SA-PA cuando se encuentra protegida por el revestimiento de TiO₂, ya que la degradación térmica de los ácidos grasos ocurrió en el rango de 180-320°C para las cápsulas cubiertas por TiO₂ y en el rango de 180-280° para los ácidos grasos desprotegidos.





Figura III. 20. Análisis termogravimétrico. 1) SA-PA, 2) SA-PA/TiO₂.

Además, no queda ningún residuo al final del análisis de la mezcla SA-PA sin encapsular mientras que, en el caso de las partículas encapsuladas, el análisis mostró un 32 % de residuo de la cáscara inorgánica.

Por otra parte, en la curva de la mezcla SA-PA no encapsulada sólo se observó un paso de degradación, mientras que, en el caso de las partículas encapsuladas, se observó un segundo paso en un rango de temperaturas de 400-600 °C. Este segundo paso fue asignado por Cao (Cao, Tang, & Fang, 2014) a la degradación térmica del gel-TiO₂ debido a la transición cristalina de TiO₂ del estado amorfo a la fase anatasa.





III.5. Conclusiones

En este Capítulo se describió el proceso de encapsulamiento de ácidos grasos con óxidos inorgánicos (TiO₂ y SiO₂). Los PCM encapsulados fueron utilizados en el dispositivo diseñado (UAET) y construido durante la realización de este Trabajo de Tesis para los estudios de almacenamiento de energía (Capítulo IV).

Se realizó un estudio previo con ácido esteárico puro que permitió determinar que el encapsulamiento resultaba mucho más efectivo con TiO₂ que con SiO₂. En el caso del TiO₂, el encapsulamiento resultó exitoso, obteniéndose cápsulas de forma esférica regular con diámetros entre 100-150 nm.

Los resultados obtenidos con el ácido esteárico motivaron la decisión de continuar los estudios sólo con el TiO₂. Se llevaron a cabo síntesis con una mezcla de los ácidos esteárico y palmítico en proporción 89:11 %p/p, que es la proporción que se obtendría, en promedio, hidrolizando e hidrogenando el aceite de soja, previendo que, en el caso que los resultados fueran promisorios, la materia prima sea accesible y abundante.

Los estudios térmicos de DSC y TGA de los ácidos grasos y nanocápsulas sintetizadas, mostraron para el ácido esteárico un porcentaje de encapsulamiento con TiO₂ del 58,15 %. Para la mezcla SA-PA (89:11 %p/p) el porcentaje de encapsulamiento fue del 49,02 % (SA-PA/TiO₂). Además, los puntos de fusión de los productos fueron acordes con la aplicación propuesta en este Trabajo de Tesis, que es ser utilizados en tanques de agua caliente.

Finalmente, comparando los TGA de la mezcla SA-PA encapsulada y sin encapsular se observó una mejora en la estabilidad térmica de la mezcla cuando estaba protegida por el revestimiento de TiO₂, ya que la degradación térmica de los ácidos grasos encapsulados ocurrió en un rango de temperaturas superior a la de los ácidos sin encapsular.



Referencias bibliográficas del Capítulo III

- Cao, L., Tang, F., & Fang, G. (2014). Preparation and characteristics of microencapsulated palmitic acid with TiO2 shell as shape-stabilized thermal energy storage materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 183-188.
- Chen, Z., Cao, L., Shan, F., & Fang, G. (2013). Preparation and characteristics of microencapsulated stearic acid as composite thermal energy storage material in buildings. *Energy and Buildings, 62*, 469-474. doi:10.1016/j.enbuild.2013.03.025
- Jirgersons, B., & Straumanis, M. (1965). *Compendio de química coloidal 1ra edición en español.* Ciudad de México, México: Compañía editorial continental SA.
- Latibari, S., Mehrali, M., Mehrali, M., Mahlia, T., & Metselaar, H. (2013). Synthesis, characterization and thermal properties of nanoencapsulated phase change materials via solegel method. *Energy*, *61*, 664-672. doi:10.1016/j.energy.2013.09.012
- Mehrotra, r. (1988). Synthesis and reactions of metal alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *100*(7), 1-15. doi:10.1016/0022-3093(88)90003-8.
- Mein, P., & Reides, H. (Noviembre de 1981). EEUU Patente nº 4299735.
- Schmidt, H. (1988). Chemistry of material preparation by the sol-gel process. Journal of Non-Crystalline Solids, 100, 51-64. doi:10.1016/0022-3093(88)90006-3.
- Schwarz, J., Contescu, C., & Cotenscu, A. (1995). Methods for preparation of catalytic materials. *Chemical Reviews*, 95, 477-510. doi:10.1021/cr00035a002
- Ulrich, D. (1988). Prospects of sol-gel processes. *Journal of Non-Crystalline Solids, 100*, 174-193. doi:10.1016/0022-3093(88)90015-4.



CAPÍTULO IV ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA TÉRMICA: EVALUACIÓN DEL PCM EN LA UAET

IV.1. Resumen del Capítulo IV

En este Capítulo se describe el procedimiento llevado a cabo en el laboratorio para evaluar la capacidad de almacenamiento de energía térmica del PCM propuesto en este Trabajo de Tesis (Cap. III). En los experimentos realizados se utilizaron las Unidades de Almacenamiento de Energía Térmica (UAET) diseñadas y fabricadas como se describe en el Capítulo II.

El procedimiento experimental consistió en:

- Cargar el PCM en la UAET.
- Agregar agua caliente a una temperatura de 90 °C, hasta fusión del PCM.
- Medir las variaciones de temperatura del PCM y agua en función del tiempo.

Con los resultados de las mediciones, se realizó la evaluación del rendimiento energético de la UAET con el PCM encapsulado (UAET SA-PA/TiO₂) comparándolo con el de la UAET con PCM sin encapsular (UAET SA-PA) y la UAET blanco que contenía solamente agua (UAETb), sin PCM. El procedimiento de la evaluación consistió en:

- Calcular la pérdida de energía térmica para cada uno de los casos.
- Comparar los rendimientos energéticos entre las UAET SA-PA, UAET SA-PA/TiO₂ y la UAETb.

Por último, se realizó el diseño de un modelo en escala real de una Unidad de Almacenamiento de Energía Térmica modelo (UAETm) y se lo comparó con un termotanque eléctrico comercial, con la misma capacidad de almacenamiento de agua.

Cabe recordar que, al realizar las comparaciones entre los dispositivos, se consideró que los prototipos tienen un funcionamiento análogo a los termotanques solares, que utilizan como fuente energía solar para calentar el sistema durante el día. Cuando la energía solar no esté disponible, la energía térmica almacenada en



Capítulo VI – Almacenamiento de energía térmica: Evaluación del PCM en la UAET

el PCM se transferirá al agua manteniéndola caliente por más tiempo, prolongando la disponibilidad de agua caliente.

IV.2. Consideraciones generales

IV.2.1. Consideraciones preliminares para el análisis térmico

En este trabajo, la temperatura se comenzó a medir cuando ,tanto el agua como el PCM fundido, alcanzaron una temperatura de 80 °C. Luego se construyó una curva de enfriamiento hasta que el sistema alcanzó los 40 °C.

Otras consideraciones importantes son que, el sistema se evaluó termodinámicamente en estado transitorio y se asumió la convección natural como mecanismo de transferencia de energía térmica. Se consideró, además, un sistema cerrado no adiabático.

En principio se realizaron cálculos termodinámicos teniendo en cuenta los estados iniciales y finales, utilizando la similitud entre la densidad de flujo de energía térmica y la energía almacenada respecto de un diferencial de tiempo. Estos cálculos se realizaron mediante ecuaciones de estado estacionario, puntualmente en los estados inicial y final del sistema.

Por otra parte, también se realizaron comparaciones en el estado transitorio para evaluar el proceso de transferencia de energía térmica de acuerdo con la variación de la misma respecto del tiempo, utilizando los datos los de temperaturas obtenidos experimentalmente.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriormente mencionadas, se realizaron las comparaciones energéticas.



Capítulo VI – Almacenamiento de energía térmica: Evaluación del PCM en la UAET

IV.2.2. Consideraciones experimentales

Para todos los ensayos realizados, inicialmente se calentó agua en un vaso de precipitado de 250 mL en un rango de temperatura entre 90 °C y 95 °C. Luego se transfirió el agua caliente al dispositivo, llenando la cavidad del espacio anular.

Se realizaron 3 tipos de ensayos: llenando el cilindro interior de la UAET con PCM encapsulado, con PCM sin encapsular y sin PCM (UAETb) (Figura IV.1).



Figura IV. 1. UAET con PCM y agua (izq.), y la UAETb solo agua (der.).

IV.2.2.1. Carga de la UAET con PCM encapsulado y agua

En la cavidad interna de la UAET se incorporó el PCM encapsulado completando todo el espacio del volumen disponible (Figura IV.1 izquierda). Este procedimiento se realizó cuidando de no presionar demasiado sobre el polvo de PCM para evitar la ruptura de las capsulas. Si bien el PCM encapsulado es un polvo fino y homogéneo, luego del llenado, quedaron espacios con aire entre las partículas, lo que podría dificultar la transferencia de energía térmica, debido a que el aire es un mal conductor de la misma. La masa de PCM encapsulado incorporada fue de 8,11 g.



Capítulo VI – Almacenamiento de energía térmica: Evaluación del PCM en la UAET

Luego se incorporó agua caliente (entre 90 °C y 95 °C) en el espacio anular. Se realizaron varias cargas y descargas de agua, hasta que la temperatura de todo el sistema se homogeneizó en 80 °C.

Una vez terminado el proceso de calentamiento, se cerró la UAET y se incorporaron las sondas de temperatura para iniciar las mediciones.

IV.2.2.2. Carga en la UAET con PCM sin encapsular y agua

Se pesaron 20 g de la mezcla de ácidos grasos (SA y PA) en un vaso de precipitados (la preparación de la mezcla se describió en el Capítulo III). Luego, esta mezcla se calentó hasta alcanzar su punto de fusión. Una vez completada la fusión se procedió a incorporar la mezcla en la cavidad del cilindro interno de la UAET completando todo el espacio del volumen interno y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El exceso de PCM se dejó enfriar en el vaso de precipitados y por diferencia de pesada se calculó la masa de PCM que se incorporó en el cilindro interior de la UAET, arrojando como resultado 15 g.

El calentamiento del sistema se realizó de manera análoga al del sistema con PCM encapsulado, realizando también varios ciclos de carga-descarga de agua caliente para asegurar que todo el sistema estuviera a la temperatura inicial del ensayo.

IV.2.2.3. Carga en la UAET solamente con agua (sin PCM)

En este procedimiento antes de la carga del agua caliente se procedió a llenar con corcho en la cavidad interior de la UAET debido a que tiene propiedades de aislante en un amplio rango de temperaturas (Arriaga López & Cea Portiño, 2019). Luego se calentó agua en un rango entre 90-95 °C y se incorporó en el espacio anular.
IV.3. Lecturas de temperaturas y obtención de curvas de enfriamiento

Para la medición de temperaturas en la UAET con PCM encapsulado y PCM sin encapsular, se colocaron cuatro sondas de medición de temperatura como se muestra en la Figura IV.2. En las mediciones de temperatura del blanco que contenía solamente agua en el espacio anular de la UAETb, se colocaron 3 sondas de medición, tomando únicamente las temperaturas T2 (temperatura del agua), T3 (temperatura de pared externa) y T4 (temperatura ambiente).



Figura IV. 2. Disposición de las sondas de temperaturas en la UAET.



IV.3.1. Resultados obtenidos de las curvas de enfriamiento

En la Tabla IV.1 se muestran los resultados experimentales de las mediciones de temperatura en las condiciones iniciales y finales de cada UAET, y el tiempo de enfriamiento correspondiente a cada sistema.

Se midieron las temperaturas desde 80 °C (tiempo inicial) hasta que el sistema alcanzó los 40°C (tiempo final).

| | Son Ti (P (°(| da 1 °CM) C) | Son T (°' | da 2 [°] a C) | Son T (°' | da 3 w C) | Son T _∞ (a (°(| da 4 ımb.) C) | Tiempo total |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------|-----------------|
| | Inicial | Final | Inicial | Final | Inicial | Final | Inicial | Final | min |
| UAETb | | | 80,59 | 40,02 | 44,15 | 30,84 | 22,55 | 22,62 | 84 |
| UAET SA-PA | 81,14 | 40,65 | 80,80 | 40,02 | 40,91 | 28,20 | 22,01 | 20,71 | 113 |
| UAET SA-PA/TiO ₂ | 81,08 | 40,43 | 80,76 | 40,19 | 41,74 | 29,44 | 22,27 | 22,18 | 99 |

Tabla IV. 1. Datos de las temperaturas iniciales y finales en cada sonda de las UAET.

En la Figura IV.3 se muestran las curvas de enfriamiento de la UAETb. El proceso de enfriamiento del agua contenida en el dispositivo desde 80 °C hasta 40 °C, duró un tiempo total de 84 minutos.



Capítulo VI – Almacenamiento de energía térmica: Evaluación del PCM en la UAET



Figura IV. 3. Curvas de enfriamiento de la UAETb.

La Figura IV.4, muestra las curvas de enfriamiento obtenidas de las sondas 1 a 4 (Figura IV.2), en la UAET SA-PA (15 g de PCM sin encapsular). En este caso se observó que la curva de enfriamiento del PCM, presentó un amesetamiento a 66 °C, consistente con el punto de solidificación de la mezcla SA-PA (89:11 %p/p). Durante ese período de tiempo (26 minutos), el PCM transfirió energía térmica al agua mediante calor latente de fusión, mientras que en el rango de tiempo de descenso de temperatura inicial (22 minutos) y el rango de descenso de temperatura final (63 minutos), la energía térmica del PCM se transfirió mediante calor sensible.

En este dispositivo, el proceso de enfriamiento del agua contenida en la UAET desde 80 °C hasta 40 °C, duró un tiempo total de 113 minutos, 29 minutos más que en el dispositivo blanco.



Capítulo VI – Almacenamiento de energía térmica: Evaluación del PCM en la UAET



Figura IV. 4. Curvas de enfriamiento en la UAET SA-PA.

En la Figura. IV.5, se muestran las curvas de enfriamiento obtenidas para la UAET SA-PA/TiO2 (8,11 g de PCM encapsulado). En este caso, en la curva de enfriamiento del PCM, también se observó un amesetamiento, aproximadamente a 63 °C, pero por un período más corto que en el caso de la mezcla sin encapsular. Este resultado es consistente con una mejora en coeficiente de transferencia de calor del PCM debido a la presencia de la cubierta del TiO₂.

Utilizando el PCM encapsulado el agua tardó 15 minutos más en alcanzar los 40°C que en el caso del blanco.



Capítulo VI – Almacenamiento de energía térmica: Evaluación del PCM en la UAET



Figura IV. 5. Curvas de enfriamiento en la UAET SA-PA/TiO2.

En la Figura IV.6, se muestra una comparación de las curvas de enfriamiento del agua (medidas con la sonda 2), de las UAETb, UAET SA-PA y UAET SA-PA/TiO₂.



Figura IV. 6. Curvas de enfriamiento del agua en los distintos sistemas.



Como se puede observar en la Figura IV.6, el tiempo de enfriamiento del agua en el dispositivo UAET SA-PA/TiO₂, fue un 17,9 % mayor que el blanco. En el caso del dispositivo UAET SA-PA, el tiempo de enfriamiento fue un 34,5 % mayor, respecto del blanco. Esta diferencia se atribuyó a que la masa del PCM sin encapsular ocupaba todo el volumen del cilindro interno de la UAET, dado que se encontraba en estado líquido al inicio de las mediciones. Mientras que el PCM encapsulado incorporado al cilindro interno de la UAET, está formado por nanoesferas (ver Cap. III), recubiertas por una coraza de TiO₂, y los espacios entre las nanoesferas quedan ocupados por aire. Como consecuencia de esto, la cantidad de masa de PCM encapsulado incorporada al sistema es menor que en el caso del PCM no encapsulado.

Para determinar la masa de PCM sin encapsular, que sería equivalente a la cantidad de masa de PCM encapsulado que se pudo incorporar al sistema, se calculó la densidad aparente (δ_a) de ambos materiales.

La densidad aparente se define como la masa por unidad de volumen (g/cm³), y se calculó utilizando la definición de Keller (Keller & Hakansson, 2010) en compactación de suelos.

Se calculó un valor de 0,41 g/cm³ para la densidad aparente del PCM encapsulado (δ_{a_enc}), mientras que el valor de densidad aparente del PCM sin encapsular ($\delta_{a_s/enc}$) fue de 0,75 g/cm³. Es decir que la densidad aparente del PCM sin encapsular fue 1,83 veces mayor a la del PCM encapsulado.



IV.4. Análisis del balance y transferencia de energía térmica en la UAET

IV.4.1. Condiciones preliminares del balance en la UAET

La metodología utilizada para el cálculo de los adimensionales de las correlaciones aplicadas a cada uno de los casos de esta sección fue tomada en general del Handbook of Heat Transfer (Rohsenow, Hartnett, & Cho, 1998), con correlaciones de diversos autores. En los casos que requirieron otro tipo de correlaciones, extraídas de una referencia bibliográfica diferente u otro tipo de información, las mismas se indican mediante la cita correspondiente.

Como se mencionó en Capítulos anteriores, para la aplicación del balance de energía térmica, se utilizaron las ecuaciones del calor sensible y latente, detalladas en el Cap. I, Ec.I.2 y Ec.I.3 respectivamente.

El punto de fusión determinado por DSC para el PCM encapsulado fue de 68,1 °C y el de solidificación 61,4 °C (ver Cap. III).

Para el cálculo de la cantidad de energía térmica almacenada se procedió de acuerdo con la ecuación general del balance de materia y energía (García, 2006) (Kern, 1999) (Çengel, 2007), Ec.IV.1:

$$Q = m. cp_{l.} (T_o - T_{sol}) + m. \lambda + m. cp_{s.} (T_{sol} - T_{\infty})$$
 Ec.IV.1.

Donde T_o es la temperatura inicial, T_{sol} la temperatura de solidificación, T_{∞} la temperatura ambiente, siendo cp_l y cp_s los calores específicos en estado líquido y sólido, respectivamente.



IV.4.2. Primera aproximación al cálculo de la energía térmica almacenada en la UAET en estado estacionario

Para todos los casos, se realizó una primera evaluación de la energía térmica transferida mediante la Ley de Enfriamiento de Newton:

$$\dot{q}_{conv} = h. \left(T_{final} - T_0 \right)$$
 Ec.IV.2.

$$\dot{Q}_{conv} = h.A_s.\left(T_{final} - T_0\right) = \frac{\left(T_{final} - T_0\right)}{R_{total}}$$
Ec.IV.3.

Las especificaciones de la UAET prototipo fabricada se muestran en la Tabla IV.2, según el diseño desarrollado en el Capítulo II:

| Descripción | | Valor | Unidades |
|---------------------------------------|--------------------|-------|-----------------|
| PCM – Radio interno | r1 | 0,79 | cm |
| Radio interno + e | r2 | 0,95 | cm |
| Agua - Radio espacio anular | r3 | 1,75 | cm |
| Radio espacio anular + e | r4 | 1,91 | cm |
| Aislante - Radio externo aislante | r5 | 2,70 | cm |
| Radio con protección mecánica | r _{PM} | 2,75 | cm |
| Altura interna | L _{int} | 10 | cm |
| Altura externa | L _{ext} | 11 | cm |
| espesor paredes | ep | 0,15 | cm |
| espesor aislante | e _{ai} | 0,87 | cm |
| Volumen cavidad PCM | Vol _{pcm} | 19,93 | cm ³ |
| Volumen cavidad agua (espacio anular) | Vol _{ea} | 68,47 | cm ³ |

| Tabla IV. 2. Especificacior | nes de la UAET. |
|-----------------------------|-----------------|
|-----------------------------|-----------------|

En la Figura IV.7, se observa un esquema completo de la red de resistencia térmica de la UAET fabricada.





Figura IV. 7. Esquema de resistencias en la UAET (vista superior).

Para facilitar los cálculos se despreciaron las temperaturas de las paredes, por ser un recipiente cilíndrico metálico construido en acero AISI 304 (detalle del diseño en el Cap. II).

Las temperaturas iniciales del sistema en cada uno de los experimentos se obtuvieron según los datos arrojados por el data logger, de acuerdo con la posición de las sondas (Figura IV.2). La temperatura ambiente se calculó a partir del promedio de los datos, desde el inicio hasta el final de cada experiencia, para compensar las variaciones. Con estos datos se procedió a calcular la temperatura interna del aislante. En la Tabla IV.3, se indican las mediciones iniciales de temperatura.



| Descripción | símbolo | | UAET | UAET |
|---------------------------|---------|-------|-------|------------------------|
| Descripcion | | UAETD | SAPA | SA-PA/TiO ₂ |
| Temperatura ambiente | Tω | 22,54 | 21,27 | 22,11 |
| Temperatura pared externa | Tw | 44,15 | 40,96 | 41,83 |
| Temperatura pared interna | Ti | ? | ? | ? |
| Temperatura agua | Та | 80,59 | 80,80 | 80,76 |
| Temperatura inicial | Т0 | | 81,14 | 81,08 |

Tabla IV. 3. Temperaturas iniciales medidas de las UAET.

Para el cálculo de la resistencia total se utilizó la Ec.IV.4 y desarrollando la misma para cada interfase queda la EC.IV.5:

$$R_T = R_{pcm} + R_{cil,1} + R_{agua} + R_{cil,2} + R_{ais} + R_{pm} + R_{aire}$$
 Ec.IV.4.

$$R_T = \frac{1}{A_1 h_{pcm}} + \frac{Ln(r_2/r_1)}{2\pi L k_{acero}} + \frac{1}{A_2 h_{agua}} + \frac{Ln(r_4/r_3)}{2\pi L k_{acero}} + \frac{Ln(r_5/r_4)}{2\pi L k_{aisl}} + \frac{1}{A_4 h_{aire}}$$
Ec.IV.5.

Como el acero inoxidable 304 tiene una conductividad térmica (k) muy elevada, los términos de las resistencias de paredes metálicas del cilindro, pared interna ($R_{cil,1}$), pared externa ($R_{cil,2}$) y protección metálica (R_{pm}), se consideraron despreciables, por lo que la Ec.IV.5 se reduce en forma general en la Ec.IV.6:

$$R_T = \frac{1}{A_1 h_{pcm}} + \frac{1}{A_2 h_{agua}} + \frac{Ln(^{r_5}/r_3)}{2\pi L k_{aisl}} + \frac{1}{A_3 h_{aire}}$$
 Ec.IV.6.

Por lo tanto, el cálculo de cada una de las resistencias está dado por:

$$R_{pcm} = \frac{1}{A_1 h_{pcm}}$$
 Ec.IV.6.a.

$$R_{agua} = \frac{1}{A_2 \cdot h_{agua}}$$
 Ec.IV.6.b.

$$R_{aisl} = \frac{Ln(r_5/r_4)}{2\pi . L. k_{aisl}}$$
 Ec.IV.6.c.



$$R_{aire} = \frac{1}{A_3 h_{aire}}$$
 Ec.IV.6.d.

IV.4.2.1. Cálculo de la energía térmica transferida en la UAET

Debido a que los experimentos utilizando UAETb, UAET SA-PA y UAET SA-PA/TiO₂ se realizaron en condiciones ambientales similares de presión y temperatura, y que las relaciones geométricas de los dispositivos son iguales, el procedimiento y los resultados son los mismos para los dispositivos.

Para el cálculo de la resistencia del aire se asumió que era un gas ideal y que la presión atmosférica era 1 atm, y se utilizaron correlaciones para convección natural externa y cuerpos con proporciones de aspecto pequeño (Rohsenow, Hartnett, & Cho, 1998).

Para el cálculo del coeficiente de expansión volumétrica por convección natural externa, la temperatura de película se calculó con los valores de la Tabla IV.3, utilizando la siguiente fórmula (Çengel, 2007) (Kern, 1999):

$$T_f = \frac{T_w + T_\infty}{2}$$
 Ec.IV.7.

Donde T_f es el valor de la temperatura de película con los valores medidos experimentalmente, siendo T_{∞} y T_w , las temperaturas del fluido lejos de la superficie sólida (temperatura ambiente, tomando como el promedio T° = 21,26 °C) y la temperatura del fluido en la superficie de la pared del recipiente al inicio del experimento (T° = 40,79 °C). De esta manera se calculó un promedio de la temperatura de la capa límite del recipiente.

$$T_f = \frac{40,96 \,^{\circ}\text{C} + 21,27 \,^{\circ}\text{C}}{2} = 31,12 \,^{\circ}\text{C}$$
$$\beta = \frac{1}{304,12 \, K}$$



Los datos para calcular el número de Grashof (Gr) a 31,12 °C se muestran en la Tabla IV.4.

| Descripción | nomenclatura | Valor | Unidades |
|-------------------|--------------|-------------------------|----------|
| Conductividad | kaire | 0,02588 | W/m.°C |
| Viscosidad | θ | 1,6108x10 ⁻⁵ | m2/s |
| Número de Prandtl | Pr | 0,7281 | |

Tabla IV. 4. Parámetros físicos del aire a Tf a 31,12 °C.

El cálculo del número de Rae obtenido con los datos experimentales, está dado por:

$$Ra_e = Gr_L. \Pr = \frac{g.\beta.(T_w - T_\infty).D^3}{\vartheta.\alpha}$$
 Ec.IV.8.

Donde $\alpha = \frac{\vartheta}{Pr}$, y D es el diámetro del recipiente. En este caso se calculó el número de Gr con el diámetro, por ser un cilindro de proporciones pequeñas (Rohsenow, Hartnett, & Cho, 1998).

Por lo tanto, reorganizando, reemplazando y calculando:

$$Ra_e = Gr_L. \Pr = \frac{g.\beta.(T_w - T_\infty).D^3}{v^2}. Pr$$
 Ec.IV.9.

$$Ra_{e} = Gr_{L}.Pr = \frac{9,8 m/s^{2}.\frac{1}{305 K}.(313,96 - 294,27) K.(0,0551 m)^{3}}{\left(1,61x10^{-5} \frac{m^{2}}{s}\right)^{2}}.0,7281$$

 $Ra_e = Gr_L$. Pr = 4,1x10⁵. 0,7281 = 2,99x10⁵

El error máximo para el cálculo del Ra_e utilizando las correlaciones propuestas para una geometría de cilindro vertical con cabezales esféricos es de 4,9 % (Rohsenow, Hartnett, & Cho, 1998). Se asumió que el error para este tipo de geometría (cilindro vertical con cabezales planos) es el mismo que para un cilindro vertical con cabezales esféricos, con relación L/D=2, adoptando el criterio que con el mismo número de Ra, Pr e igual relación L/D, los errores máximos son similares.



Se procedió a calcular el número adimensional Nusselt (Nu), mediante las correlaciones de la Ec.IV.10. La explicación desarrollada de este cálculo se realizó en el Capítulo II:

$$Nu^{T} = G. \overline{C}_{l} Ra^{0.25}$$
 Ec.IV.10.a.

$$Nu_l = [(Nu_{cond})^n + (Nu^T)^n]^{1/n}$$
 Ec.IV.10.b.

$$Nu_t = \overline{C}_t \cdot Ra^{1/3}$$
 Ec.IV.10.c.

$$Nu = [Nu_l^m + Nu_t^m]^{1/m}$$
 Ec.IV.10.d.

La relación L/D se obtuvo de acuerdo con las dimensiones de la UAET Tabla IV.2.

$$^{L}/_{D} = {}^{0,11}/_{0,055} = 2$$

Por lo tanto, las constantes con relación L/D = 2 para determinar el número de Nu, son las mismas que se presentaron en la Tabla II.10 Cap. II.

Reemplazando valores desde las Ec.IV.15.a hasta la Ec.IV.15.d:

$$Nu^{T} = 0,733.0,51646.(2,99x10^{5})^{0.25} = 8,85$$

$$Nu_l = [(1,26)^{1,07} + (8,85)^{1,07}]^{1/1,07} = 9,87$$

$$Nu_t = 0,096. (2,94x10^5)^{1/3} = 6,42$$

$$Nu = [9,87^{10} + 6,42^{10}]^{1/10} = 9,89$$

Por lo tanto, con el valor obtenido del número de Nu igual a 9,89 se procedió a calcular el coeficiente convectivo del aire:

$$h_{aire} = \frac{Nu. k_{aire}}{D} = \frac{9,83.0,026028 \text{ W/m. °C}}{0,055 \text{ m}} = 4,64 \text{ W/m^2. °C}$$



El cálculo de la R_{aire} (Ec.IV.11.d) y la razón de la transferencia de energía térmica $\dot{Q}_{conv,aire}$ es:

$$R_{aire} = \frac{1}{A_3 h_{aire}} = \frac{1}{0.02381 \, m^2.\,4.64 \, W/m^2.\,^{\circ}C} = 9.05 \,^{\circ}C/W$$

Donde A₃ es el área total externa (Ec.IV.11).

$$A_{3} = 2\pi r_{5}^{2} + 2\pi r_{5} L = 0,02381 m^{2}$$
Ec.IV.11.
$$\dot{Q}_{conv,aire} = \frac{(T_{w} - T_{\infty})}{R_{aire}} = \frac{(40,96 - 21,27) °C}{9,05 °C/W}$$

$$\dot{Q}_{conv,aire} = 2,17 W$$

La transferencia de energía térmica por radiación se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon. A_3. \sigma. (T_w^4 - T_\infty^4)$$
 Ec.IV.12.

Donde ε es la constante de emisividad del protector metálico con un valor de 0,4 para la superficie de la UAET (Perry & Green, 2001), y σ es la constante de Stefan-Boltzmann. Reemplazando y desarrollando:

$$\dot{Q}_{rad} = 0,4.0,02381 \ m^2.5,67x 10^{-8} \ \frac{W}{m^2.K^4} \cdot (313,96^4 - 294,27^4)$$

$$\dot{Q}_{rad} = 1,20 \frac{W}{m^2 K^4}$$

Por lo tanto, la energía térmica transferida total se calculó mediante la Ec.IV.13:

$$\dot{Q}_{total} = \dot{Q}_{conv,aire} + \dot{Q}_{rad}$$
 Ec.IV.13.
 $\dot{Q}_{total} = \dot{Q}_{conv,aire} + \dot{Q}_{rad} = 3,37 W$



A continuación, el valor obtenido de \dot{Q}_{total} , se utilizó para calcular la temperatura de la interfase entre la pared de la UAET y el aislante (Çengel, 2007) (Kern, 1999).

$$\dot{Q}_{total} = \dot{Q}_{cond,aisl} = 3,37 W$$

El cálculo de la resistencia del aislante está dado por Ec.IV.6.c, reemplazando valores:

$$R_{aisl} = \frac{Ln(r_5/r_4)}{2\pi.L.k_{aisl}} = \frac{Ln(0,027065/0,01915)}{2\pi.0,11\,m.0,044\,W/m.\,^\circ C} = 11,37\,^\circ C/W$$
$$T_i = \dot{Q}_{conv,aisl}.R_{aisl} + T_w = 79,29\,^\circ C$$

La temperatura obtenida es la temperatura interna en la interfase pared-aislante (T_i) cuya incógnita se presentó en la Tabla IV.3.

Para el cálculo de la resistencia del agua (R_{agua}), se procedió a igualar el flujo de energía térmica obtenido, y por definición:

$$\dot{Q}_{total} = \dot{Q}_{conv,agua} = 3,37 W$$

 $\dot{Q}_{conv,agua} = 3,37 W = \frac{T_a - T_i}{R_{agua}}$

Donde T_i es la temperatura del aislante calculado anteriormente y T_a es la temperatura del agua en condiciones iniciales (Tabla IV.3).

$$R_{agua} = \frac{(80,80 - 79,27) \,^{\circ}C}{3,37 \, W} = 0.45 \,^{\circ}C/W$$

Para calcular la resistencia térmica del PCM sin encapsular se procedió de la misma manera que para el cálculo de la resistencia del encapsulado.

$$\dot{Q}_{total} = \dot{Q}_{conv,agua} = 3,37 W$$

$$\dot{Q}_{conv,pcm} = \frac{T_{pcm} - T_a}{R_{pcm}}$$

Por lo tanto reemplazando valores en la Ec.IV.6.d:

$$R_{conv,pcm} = \frac{T_{pcm} - T_a}{\dot{Q}_{conv,pcm}} = \frac{(81,14 - 80,8) \ ^{\circ}C}{3,37 \ W} = 0,1 \ ^{\circ}C/W$$

Donde T_{pcm} es la temperatura del PCM y T_a es la temperatura del agua al inicio de las mediciones.

En el caso del UAETb, los valores son análogos a los resultados anteriores, pero no se calculó la resistencia en el interior del cilindro interno, debido a la ausencia del PCM en el sistema.

IV.4.3. Cálculo de la energía térmica almacenada y resistencia térmica en estado transitorio

IV.4.3.1. Cálculo de las resistencias térmicas

Se procedió a calcular y comparar los resultados de la resistencia térmica, en la cavidad interna donde se alojaba el PCM, para las UAET SA-PA y UAET SA-PA/TiO₂.

Esto se realizó de acuerdo con las mediciones de temperaturas registradas por el data logger, programado cada un minuto, para los experimentos realizados en la UAET SA-PA y en la UAET SA-PA/TiO₂. Los resultados obtenidos permitieron calcular una media entre los valores iniciales y finales de la UAET en el espacio donde se aloja el PCM y en el espacio anular donde se aloja el agua.

Se determinó el valor medio de la resistencia (\overline{R}), para cada uno de los sistemas evaluados, que permitió comparar el resultado de la resistencia media del PCM sin



encapsular (\bar{R}_{SAPA}) respecto del PCM encapsulado (\bar{R}_{SAPA/TiO_2}) (Bergamo, Rossi, Maffi, De Angelis, & Errea, 2020).

La expresión para el cálculo de la resistencia media está dada por la Ec.IV.14:

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=0}^{n} R_i}{n}$$
 Ec.IV.14.

Donde R_i es el valor de la resistencia en el instante i, dado por la diferencia de temperatura sobre el flujo de transferencia de energía térmica en ese instante, desde el minuto inicial hasta el final de las mediciones, y n la cantidad de mediciones realizadas.

Se determinaron las resistencias medias para la UAET SA-PA ($\bar{R}_{UAET-SAPA}$) y para la UAET SA-PA/TiO₂ ($\bar{R}_{UAET-SAPA/TiO_2}$). Los resultados obtenidos fueron:

$$\overline{R}_{UAET-SAPA} = \frac{172, 45 \,^{\circ}C/W}{113} = 1,52 \,^{\circ}C/W$$
$$\overline{R}_{UAET-SAPA/TiO_2} = \frac{46, 47 \,^{\circ}C/W}{99} = 0,47 \,^{\circ}C/W$$

Los resultados obtenidos indicaron que la presencia del encapsulamiento con TiO₂ redujo aproximadamente un 70 % la resistencia del PCM.

Debido a que la resistencia térmica del PCM sin encapsular mostró una reducción en la densidad de flujo de transferencia de energía térmica respecto al encapsulado, se continuó el trabajo comparando la UAETb respecto de la UAET SA-PA/TiO₂ según la mejora aportada por la cubierta de TiO₂.



IV.4.3.2. Cálculo de la energía térmica almacenada mediante integración

Las áreas debajo de las curvas de las Figuras IV.8 y IV.9 representan la cantidad de energía térmica almacenada de la UAETb y UAET SA-PA/TiO₂, respectivamente.



Figura IV. 8. Cantidad almacenada de energía térmica UAETb.





Figura IV. 9. Cantidad almacenada de energía térmica UAET SA-PA/TiO₂.

Se calculó el flujo de transferencia de energía térmica \dot{Q} a cada instante de medición y se calculó el promedio de la energía almacenada (\bar{Q}), siguiendo las correlaciones detalladas en la sección IV.4.3.1 en condiciones de estado estacionario.

La energía térmica transferida se calculó utilizando la Ec.IV.15 y el error porcentual con la Ec.IV.16.

$$\bar{Q}_{transferido} = \int_0^t \dot{Q} dt$$
 Ec.IV.15.

$$E\% = \frac{Q_{transferido} - Q_{almacendo}}{(Q_{transferido} + Q_{almacendo})}.100\%$$
 Ec.IV.16.



Los valores de la energía almacenada calculadas en la UAETb, y UAET SA-PA/TiO₂, se presentan en la Tabla IV.5.

| | UAETb | UAET SA-PA/TiO ₂ |
|-----------------------------------|---------|-----------------------------|
| $\bar{Q}_{transferido}(J)$ | 11251,2 | 11811,4 |
| $\bar{Q}_{agua}\left(J ight)$ | 11214,5 | 11214,5 |
| $\bar{Q}_{PCM}\left(J ight)$ | | 1191,8 |
| $ar{Q}_{Alamcenado}\left(J ight)$ | 11214,5 | 12406,4 |
| E(%) | 0,33 % | -4,91 % |

Tabla IV. 5. Cálculo del almacenamiento de energía térmica en cada UAET.

IV.5. Eficiencia energética UAET SA-PA/TiO₂ vs. UAETb

La eficiencia energética se calculó mediante la cantidad de energía almacenada según Ec.IV.17:

$$\eta = \frac{Q_{UAET SAPA/TiO_2} - Q_{UAET_b}}{Q_{UAET_b}}.100\%$$
 Ec.IV.17.

$$\eta = \frac{(12406,4 - 11214,5) \text{ J}}{11214,5 \text{ J}}.100 \% = 10,62 \%$$

La energía térmica almacenada en la UAET SA-PA/TiO₂ se incrementó en 1191,9 kJ respecto de la UAETb, lo que significa un 10,62% más de energía térmica almacenada debido a la presencia del PCM.

La eficiencia energética respecto del tiempo de enfriamiento total entre la UAET SA-PA/TiO₂ y la UAETb, se calculó a partir de la Ec.IV.18.

$$\eta = \frac{t_{enf_{UAET SAPA/TiO_2}} - t_{enfriamieno_UAETb}}{t_{enfriamieno_UAETb}}.100\%$$
 Ec.IV.18.



$$\eta = \frac{(99 - 84) \min}{84 \min} .100 \% = 17,85 \%$$

IV.6. Comparación de equipos en tamaño real

En esta sección se realizó una comparación entre dos termotanques de tamaño real (Tabla IV.6): uno que contenía solamente agua y el otro con un cilindro interno que contenía PCM encapsulado (UAET modelo, UAETm). Se analizó la energía almacenada en la UAETm, respecto de un sistema similar sin PCM (termotanque comercial).

IV.6.1. Cálculos de pérdida de energía para un termotanque comercial

El modelo escogido para la comparación entre los equipos es el mismo que se utilizó para el diseño de la UAET, el termotanque de la marca Rheem modelo TEP085 que tiene una capacidad de 85 L. En la Tabla IV.6 se muestran las especificaciones del diseño (Rheem).



| Modelo | unidades | TEP085 |
|----------------------|--------------------|----------|
| Capacidad del Tanque | m ³ | 0,085 |
| Altura (h) | mm | 910 |
| Diámetro (D) | mm | 510 |
| Τ _∞ | °C (K) | 22 (295) |
| Tw | °C (K) | 40 (313) |
| T ₀ | °C (K) | 80 (353) |
| T _{final} | °C (K) | 40 (313) |
| g | m/seg ² | 9,8 |
| Área | m² | 1,458 |

Tabla IV. 6. Especificaciones de termotanques eléctricos Rheem.

El área se calculó mediante la Ec.IV.19, teniendo en cuenta cilindro vertical con flujo unidireccional semi infinito, despreciando la energía térmica disipada por las áreas de los cabezales (Çengel, 2007) (Kern, 1999) (Rohsenow, Hartnett, & Cho, 1998).

A continuación, se realizaron los cálculos de la transferencia de energía térmica, comenzando por la temperatura de película del aire, donde la Tabla IV.7, muestra las propiedades térmicas calculadas a temperatura de película (Çengel, 2007).

$$T_f = \frac{T_w + T_\infty}{2} = \frac{40 \text{ °C} + 22 \text{ °C}}{2} = 31 \text{ °C} = 304 \text{ K}$$

por lo tanto:

$$\beta = \frac{1}{304 \, K}$$



| Descripción | símbolo | Valor | Unidades |
|--------------------------------|-------------------|-------------|----------|
| conductividad del aire | k _{aire} | 0,025954 | W/m.°C |
| Prandlt | Pr | 0,72792 | |
| Viscosidad cinemática del aire | V | 1,6174x10-5 | m²/s |
| Coeficiente de expansión vol. | β | 0,0033 | 1/K |

Tabla IV. 7. Parámetros físicos del aire a Tf a 31°C.

Cálculo del coeficiente convectivo del aire:

$$Ra_e = Gr_L. \Pr = \frac{g.\beta.(T_w - T_\infty).D^3}{v^2}.Pr$$

$$Ra_{e} = \frac{9.8\frac{m}{s^{2}} \cdot \frac{1}{304 K} \cdot (313 - 295)K \cdot (0.91 m)^{3}}{(1.6174 x 10^{-5} m^{2}/s)^{2}} \cdot 0.72792 = 1.22 x 10^{9}$$

Para el cálculo del adimensional Nu para configuraciones geométricas cilíndricas se puede utilizar la correlación de Churchill-Chu (Ec.II.16), siempre que se cumpla con la condición de la Ec.II.15 (Çengel, 2007).

Dado que:

$$Gr_L = 1,67x10^9$$

Entonces:

$$0,51m \ge \frac{35.0,91m}{(1,67x10^9)^{0,25}} = 0,16 m$$

Se pudo corroborar que se cumple la relación, por lo tanto, se utilizó la correlación de Churchill-Chu para hallar el Nu:

$$Nu = \left\{ 0,825 + \frac{0,387.\,(1,22x10^9)^{1/6}}{[1 + (0,492/0,72792)^{9/16}]^{8/27}} \right\}^2$$

$$Nu = 131,09$$



$$h = \frac{Nu.k}{L} = \frac{131,09.0,025954 W/m.°C}{0,91 m} = 3,74 W/m^2.°C$$

 $h = 3,74 W/m^2.°C$

Cálculo de la pérdida de energía térmica del termotanque:

 $\dot{Q}_{conv \ termotanque} = h.A_s.(T_w - T_{\infty})$

 $\dot{Q}_{conv_termotanque} = 3,74 W/m^{2} °C. 1,458 m^{2}. (40 - 22) °C$

 $\dot{Q}_{conv_termotanque} = 98, 15 W$

Cálculo de la pérdida de energía térmica por radiación:

$$\dot{Q}_{rad_termotanque} = \varepsilon. A_s. \sigma. (T_w^4 - T_\infty^4)$$

 $\dot{Q}_{rad_termotanque} = 0,6.1,458\ m^2.5,67x10^{-8}\ W/m^2K^4.\ (313^4-295^4)\ K^4$

$$\dot{Q}_{rad_termotanque} = 100, 42 W$$

Donde ε es la emisividad del cuerpo y σ la constante de Stefan-Boltzmann por bibliografía (Çengel, 2007).

El flujo de transferencia de energía térmica del termotanque es entonces:

 $\dot{Q}_{total_termotanque} = \dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{rad}$

 $\dot{Q}_{total_termotanque} = 198,57 W = 0,19857 kJ/s$



IV.6.2. Cálculos de pérdida de energía para la UAETm

Se consideró para el modelado de la UAET el mismo volumen de agua que el del termotanque Rheem, y se mantuvo aproximadamente la relación L/D. Las especificaciones de la UAETm se muestran en la Tabla IV.8, junto con las condiciones iniciales de temperatura que se utilizaron para realizar el cálculo de la pérdida de energía térmica del sistema.

| Descripción | Símbolo | Valor | Unidades |
|----------------------|----------------|----------|----------------|
| Altura | L | 0,93 | m |
| Volumen cavidad PCM | VolPCM | 0,00891 | m ³ |
| Volumen cavidad agua | Volea | 0,08515 | m ³ |
| Área | As | 1,36 | m² |
| Temperatura ambiente | Τ _∞ | 22 (295) | °C (K) |
| Temperatura de pared | Tw | 40 (313) | °C (K) |
| Temperatura inicial | То | 80 (353) | °C (K) |
| Temperatura final | Tfinal | 40 (313) | °C (K) |

Tabla IV. 8. Especificaciones de la UAETm.

Consideraciones preliminares al cálculo:

- Las propiedades térmicas convectivas del aire para el cálculo del Gr y del agua para el cálculo del balance de almacenamiento de energía, son las mismas que las del modelo del termotanque (Tabla IV.7).
- La emisividad del cuerpo de la UAETm también es la misma que la del termotanque, dado que se supone que son los mismos materiales constructivos.

Cálculo del coeficiente convectivo del aire:

$$Ra_e = Gr_L.Pr = \frac{g.\beta.(T_w - T_\infty).L^3}{v^2}.Pr$$



$$Ra_e = \frac{9,8 \, m/seg^2 \cdot \frac{1}{304 \, K} \cdot (313 - 295) K \cdot (0.938 \, m)^3}{(1,6174 x 10^{-5} \, m^2/seg)^2} \cdot 0,72792 = 1,33 x 10^9$$

Siendo el $Gr_L = 1,83x10^9$

Del mismo modo que el cálculo de la sección anterior, para utilizar la correlación de Churchill-Chu Ec.II.16, se comprueba la relación Ec.II.15:

$$0,4332m \ge \frac{35.0,983\,m}{(1,83x10^9)^{0,25}} = 0,16\,m$$

Cumple la relación, por lo tanto, se puede utilizar la correlación de Churchill-Chu.

$$Nu = \left\{ 0,825 + \frac{0,387.\,(1,33x10^9)^{1/6}}{[1 + (0,492/0,72792)^{9/16}]^{8/27}} \right\}^2$$
$$Nu = 134.64$$

$$h = \frac{Nu.k}{L} = \frac{134,64.0,025954 W/m.°C}{0,938 m} = 3,72 W/m^2.°C$$

$$h = 3,72 W/m^2.°C$$

Cálculo de la transferencia de energía térmica del sistema PCM-agua por convección:

$$\dot{Q}_{conv_UAETm} = h.A_s.(T_o - T_{W_int})$$

 $\dot{Q}_{conv_UAETm} = 3,73 W/m^2 °C.1,36 m^2.(40 - 22) °C$

$$\dot{Q}_{conv_UAETm} = 91,31 W$$

Cálculo de la transferencia de energía térmica por radiación:

$$\dot{Q}_{rad_UAETm} = \varepsilon.A_s.\sigma.(T_w^4 - T_\infty^4)$$

$$\dot{Q}_{rad\ UAETm} = 0,6.1,36\ m^2.5,67x10^{-8}\ W/m^2K^4.$$
 (313⁴ - 295⁴) K^4

 $\dot{Q}_{rad_UAETm} = 93,67 W$

$$\dot{Q}_{total_UAETm} = \dot{Q}_{conv_UAETm} + \dot{Q}_{rad_UAETm}$$

$$\dot{Q}_{total_{UAETm}} = 184,98 W = 0,18498 kJ/s$$

La diferencia entre los flujos de transferencia de energía térmica de ambos dispositivos es de 4,83 W, lo que corresponde a un 2,5 % más en el termotanque que no contiene PCM. Los valores se resumen en la Tabla IV.9:

Tabla IV. 9. Flujos de transferencia de energía térmica.

| Equipo | Ż (W) |
|-------------|--------------|
| Termotanque | 198,57 |
| UAETm | 184,98 |

IV.6.3. Almacenamiento de energía térmica del agua en el termotanque

La energía térmica que almacena una cierta masa de agua entre 80 °C y 40 °C está dada por la siguiente ecuación:

$$Q_{total_termotanque} = m_{agua}. cp_{agua}. (T_0 - T_{final})$$

La temperatura de película del agua en condiciones iniciales es:

$$T_f = \frac{(80 \,^{\circ}\text{C} + 40 \,^{\circ}\text{C})}{2} = 60 \,^{\circ}\text{C}$$

Las propiedades del agua a temperatura de película se muestran en la Tabla IV.10.



| Descripción | símbolo | Valor | Unidades |
|-----------------------|--------------------|---------|----------|
| calor específico | cp _{agua} | 4,185 | kJ/kg.°C |
| densidad | ρ | 983,30 | kg/m³ |
| conductividad térmica | k _{agua} | 0,654 | W/m.°C |
| Volumen | V | 0,085 | m3 |
| Masa (ρ.V) | m | 83,5805 | kg |

Tabla IV. 10. Parámetros físicos del agua a Tf a 60 °C.

$$Q_{total} = 83,5805kg.4,185 \frac{kJ}{kg.\circ C} \cdot (80 - 40) \circ C = 13991,37 kJ$$

Donde la masa es igual a la densidad por el volumen a temperatura de película.

Despejando el tiempo dado por la siguiente ecuación:

 $Q_{total} = \dot{Q}_{total}.dt$

$$dt = \frac{Q_{total}}{\dot{Q}_{total}} = \frac{13991,37kJ}{0,19857 \, kJ/s} = 70460,7 \, s$$

$$t = 70460, 7 s = 19, 6 h$$

Por lo cual el tiempo de enfriamiento del agua calculado fue de 19,6 horas.

IV.6.4. Almacenamiento de energía térmica del sistema UAETm

Para el cálculo de almacenamiento de energía térmica dado para la UAET SA-PA/TiO₂, se utilizó la Ec.IV.20 aplicado a este sistema UAETm:

$$Q_{total_UAETm} = Q_{PCM_enc} + Q_{agua}$$
 Ec.IV.20.



Ampliando los términos del miembro de la derecha de la ecuación anterior y tomando las relaciones en masa del PCM nanoencapsulado caracterizado en el Capítulo III (TiO₂ y el PCM 89:11 %p/p), el cálculo del almacenamiento de energía en el sistema está dado por la Ec.IV.21.

$$Q_{PCM_enc} = Q_{TiO_2} + Q_{PCM}$$
 Ec.IV.21.

Y la expresión completa del balance general de materia y energía es:

$$Q_{PCM_{enc}} = m_{TiO_2} \cdot cp_{TiO_2} \cdot (T_0 - T_{final}) +$$
$$+ m_{PMC} \cdot cp_{PCM_l} \cdot (T_0 - T_{solid}) + m_{PCM} \cdot \lambda + m_{PCM} \cdot cp_{PCM_s} \cdot (T_{solid} - T_{final})$$

Y el balance para el agua:

$$Q_{agua} = m_{agua}. cp_{agua}. (T_0 - T_{sol})$$

Dado que el volumen y la densidad son 0,08516 m³ y 983,3 kg/m³ respectivamente, la masa de agua para este sistema es 83,74 kg de agua.

$$Q_{agua} = 83,74 \ kg. \ 4,185 \ kJ/_{kg. \ C} \cdot (80 - 40) \ C = 14016 \ kJ$$

La cantidad en masa de PCM en la UAETm se calculó tomando en cuenta la cantidad de masa de PCM encapsulado utilizado en el prototipo fabricado UAET. Con ello se calculó la densidad en base al volumen interno del prototipo donde se alojan el PCM y la masa de PCM utilizada. Por lo cual esos valores se presentan en la Tabla IV.11.

Tabla IV. 11. Valores de PCM del prototipo UAET.

| Descripción | Valor | Unidades |
|-----------------------------|------------|-------------------|
| Volumen interno UAET | 1,993x10-5 | m ³ |
| masa de PCM UAET | 8,11x10-3 | kg |
| densidad del PCM en la UAET | 406,9 | kg/m ³ |



Por lo tanto, la masa de PCM encapsulado necesario para la UAETm está dado por el volumen del cilindro interno donde se alojan el PCM en la UAETm y la densidad calculada anteriormente:

$$masa_PCM_{UAETm} = Vol. \delta = 8,91x10^{-3} m^3.406,92 \ kg/m^3 = 3,63 \ kg$$

Teniendo en cuenta la proporción de masa del PCM (49 %) respecto de la masa de la coraza (51 % de TiO₂) determinadas en el Capítulo III (por DSC), en la Tabla IV.12, se desagrega la masa de cada uno de los componentes del PCM que ocuparía en el volumen de la cavidad interna de la UAETm.

| Descripción | masa | |
|-------------------------|------|--|
| | (kg) | |
| Coraza TiO ₂ | 1,85 | |
| PCM SA-PA | 1,78 | |
| SA-PA/TiO ₂ | 3,63 | |

Tabla IV. 12. Cantidad en masa del PCM en UAETm

Para el cálculo del calor específico (cp) del ácido esteárico en estado líquido, y el cp del ácido palmítico en estado sólido y líquido, se utilizaron las correlaciones propuestas por Hasan Ec.IV.22 a Ec.IV.24. Mientras que para el estado sólido del ácido esteárico se utilizó 1,67kJ/kg (Hasan & Sayigh, 1994).

Para el calor latente del PCM SA-PA/TiO₂ se utilizó el valor de la Tabla III.2:

| líquido: | $cp_{SA} = 1,79 + 0,008.$ T | Ec.IV.22. |
|----------|------------------------------|-----------|
| iiquiuo: | $cp_{SA} = 1,79 \pm 0,008.1$ | EC.1V.22 |

líquido:
$$cp_{PA} = 1,9 + 0,007.$$
 T Ec.IV.23.

sólido:
$$cp_{PA} = 1,6 + 0,005.T$$
 Ec.IV.24.

Donde T es la temperatura de medición en escala Kelvin.



Como el valor del cp varía con la temperatura, para transferencia de energía térmica mediante calor sensible, se calculó el cp medio de cada sustancia (\overline{cp}_i) y de cada estado de agregación, utilizando la correlación correspondiente.

Por otro lado, el calor específico para una mezcla de sustancias puras, \overline{cp}_{m_liq} y \overline{cp}_{m_sol} (calor específico medio en el estado líquido y calor específico medio en el estado sólido) se obtuvo mediante la Ec.IV.25:

$$\sum x_i. \overline{cp}_i = \overline{cp}_m$$
 Ec.IV.25.

Donde x_i representa la fracción %p/p de cada componente, y \overline{cp}_m el calor específico medio de la mezcla.

Por lo cual:

$$\overline{cp}_{m_liq_SAPA/TiO2} = 2,37 \frac{kJ}{kg.°C}$$
$$\overline{cp}_{m_sol_SAPA/TiO2} = 1,69 \frac{kJ}{kg.°C}$$

Para el cálculo del cp de la coraza del PCM (TiO₂), se tuvo en cuenta la Regla de Kopp, donde la capacidad calorífica de un compuesto es aproximadamente igual a la suma de la capacidad calorífica de los elementos que lo constituyen (Hougen, Watson, & Ragatz, 1980) (Felder & Rousseau, 2005).

$$cp = \sum n. cp_i$$
 Ec.IV.26.

$$cp_{TiO_2} = (6,2+2.4,0) \frac{cal}{mol.K} = 14,2 \frac{cal}{mol.K} = 0,74 \frac{kJ}{kg.°C}$$

Reemplazando los valores de las propiedades térmicas obtenidas anteriormente en la Ec.IV.21:



$$Q_{PCM_enc} = 1,85 \ kg. \ 0,74 \ kJ/kg. \ ^{\circ}C. \ (80 - 40)^{\circ}C$$
$$+ 1,78 \ kg. \ 2,37. \ kJ/kg. \ ^{\circ}C \ (80 - 61,84)$$

+1,78 *kg*. 187,4 *kJ/kg* + 1,78 *kg*. 1,69. *kJ/kg*. °*C* (61,84 – 40)

$$Q_{PCM_{enc}} = 530,64 \, kJ$$

Y resolviendo la Ec.IV.21, la cantidad total de energía almacenada del sistema es:

$$Q_{total_UAETm} = Q_{PCM_{enc}} + Q_{agua} = 14546, 64 \, kJ$$

Despejando el tiempo dado por la siguiente ecuación:

$$Q_{total} = \dot{Q}_{total}.dt$$

$$dt = \frac{Q_{total}}{\dot{Q}_{total}} = \frac{14546,64 \, kJ}{0,18498 \, kJ/s} = 78619 \, s$$

$$t = 78639 \ s = 21,84 \ h$$

En este caso, el tiempo de enfriamiento del agua en el termotanque modelo conteniendo PCM sería de 21,84 horas.

IV.6.5. Eficiencia energética de la UAETm vs. termotanque

Los valores obtenidos de los cálculos realizados se muestran en la Tabla IV.13.

| Equipo | Q W | Almacenamiento kJ | Tiempo h |
|-------------|---------------|----------------------|--------------------|
| UAETm | 184,98 | 14541,87 | 21,8 |
| Termotanque | 198,57 | 13991,37 | 19,6 |

Tabla IV. 13. Comparación de los resultados.



Utilizando la misma expresión para le eficiencia térmica de la Ec.IV.18, la cantidad de energía almacenada en exceso obtenido por la UAETm es:

$$\eta = \frac{Q_{UAET_m} - Q_{Termo}}{Q_{Termo}} = \frac{(14546,64 - 13991,37) \text{ kJ}}{13991,37kJ}.\ 100\% = 3,9\%$$

Es decir que, de acuerdo con los cálculos realizados, la energía térmica almacenada en la UAET con PCM se incrementaría un 4 %, correspondiente a almacenar un exceso de 550,5 kJ respecto del termotanque comercial. Además, considerando la eficiencia como ahorro energético, se puede establecer que la potencia ahorrada es:

$$\dot{Q} = 0,05. \, \dot{Q}_{Termo} = 0,04.\,198,57W = 9,93 \, W$$

Y en valores de consumo en horas:

$$Q = 0,00993 \, kW. \, 1h = 9,93x 10^{-3} kWh$$

Lo que significa que el ahorro energético en un día de irradiación, podría alcanzar los 9,93x10⁻³ kWh, lo que representaría 0,3 kWh al mes y 3,575 kWh de ahorro energético anualmente.

Considerando el tiempo de enfriamiento, el porcentaje de disponibilidad de uso de agua caliente utilizando la UAETm, utilizando la Ec.IV.19, se incrementa en casi un 12 % por sobre el termotanque comercial:

% Tiempo de enfriamiento =
$$\frac{21,83 hr - 19,6 hr}{19,6 hr}$$
. 100% = 11,4 %



IV.7. Conclusiones

En este Capítulo se analizó la eficiencia térmica de la UAET prototipo, comparando la cantidad de energía almacenada en la UAET que contenía PCM (encapsulado o sin encapsular), con la cantidad de energía almacenada por la UAET blanco (que contenía solamente agua).

Experimentalmente los prototipos arrojaron resultados satisfactorios, observándose un aumento en el tiempo de enfriamiento del 10,62 % en la UAET SA-PA/TiO₂, respecto del blanco. Por otra parte, la eficiencia energética fue un 12,85 % mayor en la UAET SA-PA/TiO₂, también respecto del blanco.

Por otra parte, se observó una disminución del 70% en la resistencia térmica del PCM encapsulado, comparado con el PCM sin encapsular y el agua tardó un 18 % más de tiempo en enfriarse desde 80 °C hasta 40 °C, cuando el PCM encapsulado estuvo presente en el sistema.

Para las comparaciones a un tamaño de escala real, los resultados también fueron satisfactorios. De acuerdo con los resultados obtenidos podría obtenerse un 4 % de ahorro energético de la UAETm respecto de un termotanque comercial. En el caso del termotanque que contenía PCM, el agua tardaría 2,23 horas más en llegar a 40 °C que en el termotanque comercial.



Referencias bibliográficas del Capítulo IV

- Arriaga López, V. A., & Cea Portiño, F. O. (2019). Propuesta de mejoramiento térmico con placas de corcho aglomerado para vivienda ubicada en la comuna de Coronel. Chile.
- Bergamo, J., Rossi, E., Maffi, J., De Angelis, L., & Errea, M. (2020). Preparation and characterization of nanoencapsulated synthetic soybean oil derivative-an abundant and environmentally friendly phase change material-heat transfer analysis and applications. Sustainable Energy Technologies and Assessments(41), 1-11. doi:https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100794
- Çengel, Y. (2007). Transferencia de calor y masa. Un enfoque práctico. DF México: Mc Grawl Hill.
- García, C. (2006). *Termodinámica técnica* (6ta ed.). Buenos Aires, Argentina: Alsina.
- Hasan, A., & Sayigh, A. (1994). Some fatty acuds as phase-change thermal energy storage materials. *Renewable Energy, 4*(1), 99-76.
- Keller, T., & Hakansson, I. (2010). *Estimation of reference bulk density from soil particle sizr distribution and soil organic matter content.* Suiza: Geoderma.
- Kern, D. (1999). Process heat transfer (1ra ed.). Mexico: McGraw Hill.
- Perry, R., & Green, D. (2001). *Manual del Ingeniero Químico* (Vol. II). México: McGraw-Hill.
- Rheem. (s.f.). *http://www.rheem.com.ar.* Obtenido de http://www.rheem.com.ar/productos/termotanques-electricos
- Rohsenow, W., Hartnett, J., & Cho, Y. (1998). *Handbook of Heat Transfer* (3th ed.). USA: Mc Graw hill.
- Zalba, B., Marín, J., Cabeza, L., & Meheling, H. (2003). Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*(23), 251-283.



CONCLUSIONES GENERALES

El presente trabajo propone el uso de derivados del aceite de soja, que provienen de una fuente abundante, renovable y ambientalmente amigable, como materiales de cambio de fase. En particular, los experimentos se llevaron a cabo con una mezcla de los ácidos palmítico y esteárico comerciales en proporción 89:11 (%p/p), que es la proporción que se obtendría, en promedio, por hidrólisis de aceite de soja seguida de hidrogenación. Para realizar los estudios térmicos, se diseñó y construyó un dispositivo que simula un termotanque de agua comercial.

En el marco introductorio de este trabajo, se destacó la importancia de los materiales de cambio de fase y su uso para almacenamiento de energía térmica, destacando el interés que han despertado en el ámbito científico (Cap. I) en los últimos años, posiblemente traccionado por la necesidad de alcanzar la sustentabilidad energética a nivel mundial.

Con el fin de mejorar el coeficiente de transferencia de calor y la estabilidad del PCM, la mezcla de ácidos grasos se encapsuló utilizando dos cubiertas diferentes, dióxido de titanio y dióxido de silicio. Los mejores resultados se observaron al realizar el encapsulamiento con dióxido de titanio.

Se diseño un prototipo de termotanque que permitió construir dos unidades de almacenamiento de agua caliente (UAET), con cilindros concéntricos que permitieron alojar en el cilindro interno el PCM y en el espacio anular el agua, para realizar los estudios de almacenamiento de energía térmica. Estos prototipos fueron fabricados con acero inoxidable AISI 304 y recubiertos por lana de vidrio como aislante para minimizar las pérdidas del flujo de energía térmica. Los experimentos realizados con estos dispositivos (Cap. IV) permitieron comparar sistemas que contenían PCM, respecto de un sistema que se denominó blanco sin PCM.

Las UAET fabricadas permitieron alojar una masa de 15 g de PCM (Cap. III) y un volumen de 68,47cm³ de agua en el espacio anular.


Conclusiones generales

El análisis de las curvas de enfriamiento permitió determinar que el encapsulamiento disminuía en un 70 % la resistencia térmica del PCM.

Además, la energía térmica almacenada en el dispositivo con PCM nanoencapsulado fue un 10,6% mayor, respecto del blanco, y el tiempo total de enfriamiento del agua (desde 80 hasta 40°C) se incrementó alrededor del 18% debido a la presencia del PCM.

Finalmente, se realizaron comparaciones a un tamaño de escala real de termotanques con y sin nanocápsulas de PCM, concluyendo que la presencia de las nanocápsulas permitiría un ahorro del 4% de energía en los sistemas comparados.

