

Modificación de propiedades térmicas de grasas y aceites vegetales empleando mezclas eutécticas para la obtención de materiales de cambio de fase

María Paula Carvajal Arciniegas y Nelcy Daniela Socha Rojas

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniera Química

Director

Viatcheslav V. Kafarov

Doctor en Ciencia Técnicas

Codirector

Víctor Alexis Lizcano González

Magister en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

Este trabajo lo dedicamos principalmente a Dios, por ser el inspirador y darnos fuerzas para continuar en este proceso de obtener uno de los anhelos más deseados. A nuestros padres por estar siempre con nosotras, por su entrega y por enseñarnos que, si caemos debemos levantarnos con más perseverancia, por su apoyo y ser las bases que nos ayudaron a llegar hasta aquí. Finalmente, a nuestra amistad que llegó en el momento justo para hacernos crecer y emprender este camino juntas.

Agradecimientos

Queremos expresar un sincero agradecimiento, a todas aquellas personas que hicieron parte de este proceso y que nos acompañaron a realizar este trabajo con éxito.

Gracias a nuestros familiares y amigos por su apoyo y su incondicionalidad en toda esta aventura, nuestro más grande y sincero agradecimiento al Dr. Sc. Viatcheslav V. Kafarov y al Ing. M. Sc. Víctor Alexis Lizcano Gonzáles principales colaboradores durante todo el proceso, quienes con su dirección, conocimiento, enseñanza y confianza permitieron el desarrollo satisfactorio de este trabajo.

A The Royal Society por el apoyo financiero a través del proyecto ICA\RI\191201 Enabling Harvesting of Solar Energy for Remote Applications in the Andes Region (LA- SOLAR ENHANCE).

A la vicerrectoría de investigación y extensión de la Universidad Industrial de Santander por financiar parte de las actividades a través del proyecto 3732 Estudio de la Convección Natural Durante La Fusión de Materiales de Cambio de Fase para el Almacenamiento de Energía Solar Térmica En Sistemas Carcasa-Serpentín.

Finalmente, gracias a la Universidad Industrial de Santander, por abrirnos las puertas de su alma mater, a la Escuela de Ingeniería Química y al laboratorio por permitirnos realizar todo este proceso investigativo.

Nelcy Daniela Socha R. y María Paula Carvajal A.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos.....	14
1.1. Objetivo General	14
1.2. Objetivos Específicos.....	14
2. Marco teórico y Estado del arte	15
3. Metodología Experimental.....	22
3.1. Fase 1	22
3.2. Fase 2	23
3.2.1. Condiciones de operación para Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	23
3.2.2. Condiciones de operación para el Análisis Termogravimétrico (TGA)	23
3.3. Fase 3	24
4. Resultados.....	24
4.1. Selección de los 4 materiales agroindustriales.....	24
4.1.1. Criterio de selección: Temperatura de fusión (Tf).....	24
4.1.2. Criterio de selección: Entalpía de fusión (Hf)	25
4.1.3. Criterio de selección: Datos de Mercado	25
4.2. Establecimiento de las proporciones de mezcla.....	26
4.3. Caracterización fisicoquímica y térmica de las propiedades de mezcla preparadas.....	27
4.3.1. Cálculo de las propiedades térmicas mediante DSC.....	28
4.3.1.1. Análisis temperatura de cristalización de EP y EH con ceras de abejas.....	28
4.3.1.2. Análisis temperatura de fusión de EP y EH con cera de abejas.....	29

4.3.1.3. Análisis entalpía de cristalización y fusión de EP y EH con cera de abejas.....	30
4.3.1.4. Análisis temperatura de cristalización EP y EH con parafina.	31
4.3.1.5. Análisis temperatura de fusión de EP y EH con parafina.	32
4.3.1.6. Análisis entalpía de cristalización y fusión de EP y EH con parafina.	33
4.3.1.7. Influencia de la proporción de mezcla sobre las propiedades térmicas.	35
4.3.2. Cálculo de la capacidad calorífica (Cp) mediante DSC.....	37
4.3.3. Cálculo de la energía almacenada y liberada de las muestras	38
4.3.4. Estudio de la estabilidad térmica mediante un análisis termogravimétrico (TGA)	42
5. Conclusiones	44
6. Recomendaciones	45
Referencias Bibliográficas	46
Apéndices.....	52

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 Propiedades térmicas de materiales con potencial para uso como PCM.....	16
Tabla 2 Cantidad exportada y precio de algunos materiales agroindustriales	17
Tabla 3 Ejemplos de mezclas eutécticas	20
Tabla 4 Materiales seleccionados para las mezclas eutécticas	25
Tabla 5 Proporciones de mezclas eutécticas	27
Tabla 6 Temperatura de cristalización para las mezclas EP/CA y EH/CA	28
Tabla 7 Temperatura de fusión para las mezclas EP/CA y EH/CA.....	29
Tabla 8 Entalpía de cristalización y fusión de las mezclas EP/CA Y EH/CA.....	30
Tabla 9 Temperatura de cristalización para las mezclas EP/PA y EH/PA	31
Tabla 10 Temperatura de fusión para las mezclas EP/PA y EH/PA.....	32
Tabla 11 Entalpía de cristalización y fusión para las mezclas EP/PA y EH/PA	33
Tabla 12 Capacidad calorífica de las mezclas EP/CA, EH/CA, EP/PA y EH/PA.....	38
Tabla 13 Energía almacenada y liberada para las mezclas EP/CA y EH/CA.....	40
Tabla 14 Energía almacenada y liberada para las mezclas EP/PA y EH/PA.....	41

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Diagrama composición-temperatura-entalpía para el sistema binario de EP/CA y EP/PA	35
Figura 2 Diagrama composición-temperatura-entalpía para el sistema binario de EH/CA y EH/PA	36
Figura 3 Curvas termogravimétricas de las mezclas eutécticas.....	42

Lista de Apéndices/Anexos

	pág.
Apéndice A Cotización cera de abejas y cera de carnauba.....	52
Apéndice B Análisis Heat Cold Heat (HCH)	53
Apéndice C Análisis termogravimétrico (TGA).....	63

Resumen

Título: Modificación de propiedades térmicas de grasas y aceites vegetales empleando mezclas eutécticas para la obtención de materiales de cambio de fase.

Autor: María Paula Carvajal Arciniegas y Nelcy Daniela Socha Rojas

Palabras Clave: Material de cambio de fase, propiedades térmicas, mezcla eutéctica binaria, almacenamiento de calor latente, almacenamiento de energía térmica, energía renovable.

Descripción: Actualmente, la forma más eficiente de almacenar energía térmica (TES) es como calor latente mediante materiales de cambio de fase, debido a su temperatura de fusión casi constante y alta densidad de almacenamiento de energía. En este estudio, se investigaron experimentalmente la preparación y el desarrollo de materiales de cambio de fase que permitan obtener una temperatura de fusión acorde con la necesidad energética y mejorar su tasa de transferencia de calor. Las mezclas estudiadas fueron realizadas con estearina de palma hidrogenada (EH), cera de abejas (CA), estearina de palma (EP) y parafina (PA) preparadas entre sí en diferentes fracciones másicas. Para la caracterización de las mezclas se tienen en cuenta dos tipos de estudios, el primero es una técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) que permite estudiar las propiedades térmicas y la segunda un análisis termogravimétrico (TGA) el cual estudia la degradación térmica de las mezclas. La prueba de estabilidad térmica indicó que todas las mezclas tienen un buen rendimiento térmico y los resultados DSC indicaron que la mezcla binaria eutéctica 20% EH y 80% CA, tiene propiedades deseables de temperatura de transición de fase dentro del rango establecido ($T_o = 41.98 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_f = 67.04 \text{ }^\circ\text{C}$) y alta capacidad de calor latente ($H_c = 249,82 \text{ kJ/kg}$, $H_f = 286,97 \text{ kJ/kg}$). Finalmente se pudo concluir que estas mezclas tienen potencial como materiales de cambio de fase (PCM) para su uso en almacenamiento de energía térmica.

Abstract

Title: Modification of thermal properties of vegetable fats and oils using eutectic mixtures to obtain phase change materials.

Author(s): María Paula Carvajal Arciniegas and Nelcy Daniela Socha Rojas

Key Words: Phase change material, thermal properties, binary eutectic mixture, latent heat storage, thermal energy storage, renewable energy.

Description: Currently, the most efficient way to store thermal energy (TES) is through the use of latent heat energy through phase change materials, due to their almost constant melting temperature and high energy storage density. In this study, the preparation and development of phase change materials that allow obtaining a melting temperature in accordance with the energy need and improving their heat transfer rate are experimentally investigated. The mixtures studied will be made with hydrogenated palm stearin (EH), beeswax (CA), palm stearin (EP) and paraffin (PA) prepared together in different mass fractions. For the characterization of the mixtures, two types of studies are taken into account, the first is a differential scanning calorimetry (DSC) technique that allows studying the thermal properties and the second a thermogravimetric analysis (TGA) which studies the thermal degradation of the mixes. The thermal stability test indicated that the eutectic mixture had a good thermal performance and the DSC results indicated that the binary eutectic mixture 20% EH and 80% CA, has desirable phase transition temperature properties within the established range ($T_o = 41.98 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_f = 67.04 \text{ }^\circ\text{C}$) and high latent heat capacity ($H_c = 249,82 \text{ kJ/kg}$, $H_f = 286,97 \text{ kJ/kg}$). Finally, it was possible to conclude that these mixtures have potential as phase change materials (PCM) for use in thermal energy storage.

Introducción

El aumento poblacional afecta considerablemente el consumo energético mundial. Se prevé un aumento de la población de 2000 millones de personas para el 2050 (Naciones Unidas , 2019), lo cual sumado a que la mayor parte de la producción de energía es obtenida a partir de recursos fósiles tales como el carbón, gas natural, petróleo y sus derivados tiene un impacto negativo sobre el medio ambiente (Pasquevich, 2016).

Los objetivos de desarrollo sostenible (ODS), han logrado significativos avances en la industria de la energía (Naciones Unidas, s.f.). La implementación de ODS's como por ejemplo energía asequible y no contaminante (7), ciudades y comunidades sostenibles (11) y acción por el clima (13), son una forma de mitigar impactos ambientales negativos implementando el uso de recursos renovables para suplir parte de la demanda energética, aprovechando las diversas fuentes como por ejemplo solar, eólica, hidráulica, geotérmica, entre otras. El aprovechamiento de la energía solar comprende energía solar fotovoltaica y energía solar térmica; siendo esta última comúnmente empleada para el suministro de agua caliente y la calefacción de espacios cerrados (Agencia Valenciana de la Energía , 2008).

Los sistemas solares térmicos (TES por sus siglas en inglés) captan la radiación solar y la transfieren en forma de calor a un fluido para su posterior aprovechamiento. Muchos de los TES emplean además un sistema de almacenamiento de calor, el cual puede ser calor sensible o calor latente (Sakhaei & Valipour, 2021). Para el almacenamiento de calor latente se requiere el uso de materiales de cambio de fase (PCM por sus siglas en inglés), los cuales deben tener algunas características como una temperatura de fusión adecuada para la aplicación, estabilidad química,

elevada conductividad térmica, poco o nulo sobre enfriamiento y bajo índice de expansión (Liu et al., 2021).

Muchas de estas propiedades se encuentran en materiales de origen agroindustrial, como por ejemplo en aceites y ceras vegetales; sin embargo, presentan algunas desventajas técnicas como variabilidad en las composiciones, baja conductividad térmica y un inadecuado punto de fusión para aplicaciones específicas; problema que puede solventarse empleando mezclas de diferentes materiales, conocida como mezcla eutéctica.

Las mezclas eutécticas, se obtienen al calentar dos o más sólidos en una proporción establecida que sufren un cambio de fase sólido-líquido a una temperatura determinada, donde su principal característica es que tiene un punto de fusión más bajo que el que poseen dichas sustancias por separado (Alonso et al., 2018). Dentro de las principales aplicaciones, se encuentran el almacenamiento de energía solar térmica, alternativa sostenible a los disolventes convencionales en química orgánica, calentamiento de aguas en casas, unidades residenciales, hoteles, piscinas, calefacción doméstica, entre otras (Chwieduk, 2016).

Recientemente, el centro de investigación para el desarrollo sostenible en industria y energía (CIDES) inauguró la estación experimental de conversión de radiación solar en energía térmica para la transición energética en zonas de alta montaña, en alianza con la Universidad de Northumbria del Reino Unido. Se realizará una prueba piloto en el Páramo de Santurbán, con el objetivo de determinar si a futuro se pueden diseñar sistemas grandes para suministro de agua en casas o para aplicaciones agroindustriales y comerciales (Dirección de Comunicaciones - Universidad Industrial de Santander, 2022).

Se propone por lo tanto en el presente trabajo la elaboración de materiales de cambio de fase a partir de productos y subproductos agroindustriales mediante mezclas eutécticas, para

evaluar el potencial de almacenamiento térmico de calor basado en sus propiedades térmicas, con miras a su uso como materiales de cambio de fase en sistemas solares térmicos.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Obtener materiales de cambio de fase mediante mezclas eutécticas de grasas y aceites vegetales subproducto de procesos agroindustriales.

1.2. Objetivos Específicos

Seleccionar subproductos agroindustriales con potencial para aplicaciones como materiales de cambio de fase, con base en propiedades físicas y térmicas y datos de mercado.

Estudiar la influencia de la proporción de mezcla sobre las propiedades térmicas para tres parejas de subproductos agroindustriales seleccionados.

Evaluar el desempeño térmico de los materiales de cambio de fase elaborados con miras a su implementación en sistemas solares térmicos.

2. Marco teórico y Estado del arte

Las actividades cotidianas necesitan un aporte de energía, esta energía puede presentarse de formas muy diferentes: energía eléctrica, cinética, potencial, en forma de calor, etc. (Agencia Valenciana de la Energía , 2008).

Las fuentes de energía se dividen en dos grandes grupos energías renovables y no renovables. Las fuentes de energía no renovables son las que no pueden crearse al mismo ritmo en que se consumen, mientras que las energías renovables se consideran inagotables, como por ejemplo la radiación solar (Agencia Valenciana de la Energía , 2008).

Existen varios tipos de energías renovables como la energía eólica, hidráulica, geotérmica y solar. Esta última es la captación de la radiación solar que se puede aprovechar para producir electricidad (solar fotovoltaico) o producir calor (solar térmico).

El aprovechamiento de la energía solar térmica se da mediante sistemas colectores solares los cuales calientan un fluido, transportando así el calor hacia un sistema de almacenamiento. Los sistemas de almacenamiento operan mediante calor sensible, calor latente y energía termoquímica (Lizana et al., 2017). El almacenamiento de calor sensible es aquel que se basa en el aumento o disminución de la temperatura del medio, mientras que el almacenamiento de calor latente consiste en el calor que se absorbe o libera cuando el material en cuestión experimenta un cambio de fase, a temperatura casi constante. El almacenamiento de energía termoquímica se basa en el uso de una fuente de energía para inducir una reacción química reversible y/o proceso de sorción (Lizana et al., 2017).

Considerando los tres tipos de almacenamiento térmico, en la industria se prefiere el almacenamiento de energía mediante calor latente para los sistemas solares térmicos de baja

temperatura, ya que se presenta una menor diferencia de temperatura entre el calor almacenado y el calor emitido y proporciona una densidad de almacenamiento mayor.

La selección de material de almacenamiento de calor como PCM en un sistema TES juega un papel importante desde el punto de vista de la eficiencia térmica, la viabilidad económica y la vida útil del sistema (Ansu et al., 2021). A continuación, en la tabla 1 se presentan algunos de los materiales con potencial para uso como PCM.

Tabla 1

Propiedades térmicas de materiales con potencial para uso como PCM

Material	T_F	E_F	Referencia
Ácido esteárico*	61	186.5	(Haillet et al., 2008; Kaygusuz & Sari, 2001)
Ácido mirístico*	58.5	182.6	(Sari, 2006; Yan et al., 2019)
Ácido láurico*	42.6	176.4	(Sari, 2006)
Ácido palmítico*	61.8	203.4	(Wan et al., 2019; Zhang et al., 2017)
Aceite de palma hidrogenado*	54	93.4	(Patterson, 2011)
Cera de abejas*	60.6	153.2	(Putra et al., 2019)
Cera de caña de azúcar*	70	68.9	(Tangsiriratana et al., 2019)
Cera de carnauba*	80	168.3	(Xia et al., 2016)
Cera de soya*	451	100.9	(Jeon et al., 2019)
Estearina de palma hidrogenada*	59.17	234.40	(Chinome & Sánchez, 2022)
Estearina de palma*	53.58	43.82	(Chinome & Sánchez, 2022)
Parafina**	57.57	172.01	(Chinome & Sánchez, 2022)
Urea**	133.3	243.2	(Diarce et al., 2016)
PEG6000***	55	190	(Sosa, 2012)
Pentadecano***	52	159	(Oliver et al., 2012)

L-Threitol**	88.690	238	(Palomo del Barrio et al., 2016)
Hexanamida**	100.29	130.15	(Ma et al., 2019)
Xilitol**	94	263	(Sosa, 2012)
Adonitol**	96.5	250	(Palomo del Barrio et al., 2016)
Cera de Candelilla*	79	-	(Barbosa et al., 2013)

Nota: * Origen vegetal. * Origen sintético. ** Origen petroquímico. Tf: Temperatura de fusión (°C), Ef: Entalpía de fusión (kJ/g).

De acuerdo a los materiales reportados en la tabla 1, se realizó un análisis de mercado teniendo en cuenta la cantidad de materia prima, su disponibilidad y precio. En la tabla 2, se presenta un listado de cantidad exportada y precios en Colombia entre el periodo enero/2021 a diciembre/2021 para algunos productos agroindustriales con posibilidad técnica de uso como PCM.

Tabla 2

Cantidad exportada y precio de algunos materiales agroindustriales

Material	Código Tarifario	Descripción de código tarifario	Cantidad [kg]	Precio [COP/kg]
Ácido esteárico	2915702100	Ácido esteárico, con pureza superior o igual al, 85 % (calculada en relación con el peso del producto seco).	4,944.64	\$ 42,935
Ácido palmítico	2915701000	Ácido palmítico, sus sales y sus ésteres.	3,027,577.08	\$ 95,724.42
Aceite de palma hidrogenado	1516200000	Grasas y aceites, vegetales y sus fracciones, parcial o totalmente hidrogenados, interesterificados, reesterificados o elaidinizados, incluso	1,307,002.57	\$ 27,289

		refinados, pero sin preparar de otro modo.			
Cera de abejas	1521901000	Cera de abejas o de otros insectos incluso refinada o coloreada	22.18	\$	35,000*
Cera de carnauba	1521101000	Cera de carnauba incluso refinada o coloreada.	25	\$	56,000*
Cera de soya	1521109000	Las demás ceras vegetales (excepto los triglicéridos incluso refinada o coloreada incluso refinada o coloreada).	7,010	\$	72,995.22
Estearina de palma hidrogenada	1511900000	Los demás aceites de palma y sus fracciones, incluso refinados, pero sin modificar químicamente.	81,594,437.19	\$	10,417
Estearina de palma	1511900000	Los demás aceites de palma y sus fracciones, incluso refinados, pero sin modificar químicamente.	81,594,437.19	\$	7,300
Parafina	2712200000	Parafina con un contenido de aceite inferior al 0.75% en peso.	20,002	\$	11,500.00
PEG6000	3907201000	Polietilenglicol.	32,817.84	\$	65,660.69

Nota: * Cotización cera de abejas y cera de carnauba [COP/kg], ver apéndice A. Adaptado de Sistema de Inteligencia Comercial por Legis S.A., disponible en LegisComex.com

El análisis basado en el código tarifario presenta algunos inconvenientes como: agrupar varias sustancias dentro de un mismo código, sumar las cantidades exportadas y promediar el costo de todas ellas. Sin embargo, se resaltan los grandes volúmenes de exportación de materiales como la estearina de palma y el bajo precio de la parafina y algunas de las ceras, convirtiéndolos en una materia prima promisoría para la producción de PCM en Colombia.

Para el óptimo almacenamiento energético, los PCM deben cumplir ciertas propiedades, desde el punto de vista térmico, físico, químico y económico (Liu et al., 2021):

- **Rendimiento térmico:** temperatura de cambio de fase adecuada para la aplicación, valor elevado de calor de fusión, alta conductividad térmica, buena estabilidad térmica y confiabilidad.
- **Rendimiento físico:** pequeño cambio de volumen durante la operación, bajo grado de sobre enfriamiento, alta tasa de nucleación, rápido crecimiento de cristales, no tóxico, no corrosivo, no inflamable, respetuoso con el medio ambiente y alta densidad de almacenamiento de calor.
- **Propiedades químicas:** buena compatibilidad química y reversibilidad de fase estable.
- **Desempeño económico:** disponibilidad y bajo costo.

Un adecuado desarrollo de un PCM eutéctico para sus diferentes aplicaciones es un gran desafío. Algunos de los materiales más estudiados son las parafinas que cuenta con una temperatura de fusión adecuada pero su principal inconveniente es su alto costo, por lo cual limita su uso potencial para el ahorro de energía (Luo et al., 2017). Los PCM de hidratos de sal están limitados debido al sobre enfriamiento y la separación de fases durante el ciclo (Saeed et al., 2017). Ahora bien, materiales como los ácidos grasos presentan beneficios como estabilidad térmica, factibilidad económica, poco o ningún sobre enfriamiento, menor cambio de volumen durante la transición de fase y no toxicidad y los ésteres metílicos tienen un alto calor latente, menor costo, estabilidad química, no corrosivos y no inflamables (Saeed et al., 2017). Sin embargo, las limitaciones de estos dos últimos es su baja conductividad térmica y sus temperaturas de fusión. En consecuencia, la preparación de mezclas eutécticas es adecuado para ajustar la temperatura de fusión de los PCM individuales al rango de comodidad.

Los PCM se pueden clasificar según su origen en orgánicos, inorgánicos o una mezcla de éstos. Dentro de las mezclas, se caracterizan aquellas de naturaleza eutéctica en donde cada componente se funde y solidifica de manera congruente, destacándose que la mezcla alcanza una temperatura de solidificación más baja que la de cada componente por separado (Sosa Pinto, 2012).

La ventaja de las mezclas sobre los PCM individuales, ya sean orgánicos o inorgánicos es que puede alcanzar cualquier valor deseado de calor latente y/o temperatura de fusión variando el porcentaje en peso de los dos materiales, para usarse posteriormente en aplicaciones de almacenamiento de energía térmica. La expansión de mezclas eutécticas binarias y ternarias como nuevos PCM para aplicaciones de almacenamiento de energía térmica de calefacción y refrigeración ha ganado un interés sustancial en los últimos años (Ansu et al., 2021). En la Tabla 3 se muestran algunos PCM desarrollados recientemente mediante mezclas eutécticas.

Se destacan dos tipos de compuestos para realizar las respectivas mezclas: ácidos grasos y azúcares, donde su proporción tiene un impacto importante en el punto de fusión y el calor latente.

Tabla 3

Ejemplos de mezclas eutécticas

Compuestos Eutécticos	Punto de fusión	Calor latente	Proporción de mezcla	Referencias
SA/HA	58	176.62	46.2:53.8	(Ma et al., 2019)
PEG6000/MA	59.07	171	40:60	(Ansu et al., 2021)
PEG6000/MA	60.3	178.05	50:50	(Ansu et al., 2021)
Xilitol/Sorbitol	76	196	50:50	(Palomo del Barrio et al., 2016)
Xilitol/Eritritol	82.9 ± 0.2	201.4± 1.4	75:25	(Shao et al., 2019)

Urea/Nitrato de Sodio	85	172	71.25:28.75	(Diarce et al., 2016)
Eritritol/Xilitol	87	263	33:67	(Palomo del Barrio et al., 2016)

Nota: Punto de fusión (°C), Calor latente (J/g), Proporción de mezcla (% en peso). Ácido

Mirístico (MA), Ácido Esteárico (SA), Hexanamida (HA), Polietilenglicol 6000 (PEG6000).

Dependiendo de los requerimientos en la industria, la proporción de la mezcla puede cambiar entre 10% y 90% en porcentaje másico y gradualmente ajustarse hasta obtener las propiedades deseadas.

Así mismo, se puede concluir que las mezclas eutécticas de azúcares presentan un punto de fusión y calor latente mayor que el que se obtiene en las mezclas de ácidos grasos, sin embargo, el menor precio de estos últimos los hace más atractivos para su implementación a gran escala.

Las propiedades térmicas y la estabilidad de la descomposición térmica, se estudia mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y un análisis Termogravimétrico (TGA), respectivamente.

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera un material, cuando se mantiene a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas (Suriñach et al., 1992, p.1).

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica importante, debido a su elevado grado de sensibilidad y a su rápida velocidad de análisis para la obtención de propiedades térmicas de un material. Además, actualmente se realizan estudios empleando amplios rangos de temperatura, que oscilan desde -200°C hasta aproximadamente los 800°C (Granados, 2015).

El Análisis Termogravimétrico (TGA) está definido como una técnica de caracterización térmica, que mide la masa de una muestra frente al tiempo o a la temperatura, cuando se calienta o se enfría en una atmósfera específica. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso, sin embargo, también es posible que haya una ganancia de peso en algunos casos (Granados, 2015).

Considerando lo anterior, con el presente trabajo se busca modificar las propiedades térmicas de grasas y aceites vegetales empleando mezclas eutécticas para la obtención de materiales de cambio de fase.

3. Metodología Experimental

El desarrollo del proyecto se divide en tres fases: selección de 4 grasas y/o aceites vegetales autóctonos con potencial para aplicaciones como materiales de cambio de fase, con base en propiedades físicas y térmicas, precio y disponibilidad en el mercado, estudio de la influencia de la proporción de mezcla sobre las propiedades térmicas para tres mezclas binarias de productos seleccionados y la evaluación del potencial de aplicación en sistemas de almacenamiento de energía solar térmica de los materiales de cambio de fase elaborados.

3.1. Fase 1

De acuerdo a la revisión bibliográfica de materiales usados como PCM (tabla 1), que se realizó en la base de datos aplicadas de la UIS, se usaron plataformas como legiscomex, ScienceDirect y Springer con palabras claves como cambio de fase, mezclas eutécticas, materiales agroindustriales y energías renovables. Así mismo, se elaboró un listado de los materiales encontrados, enfatizando en su temperatura de fusión como primer filtro. Posteriormente, se establecieron otros filtros como entalpía de fusión y datos de mercado como cantidad exportada y

precio, fundamentales para la selección de los 4 materiales con los cuales se establecieron las mezclas eutécticas binarias que se realizaron.

3.2. Fase 2

Una vez seleccionados los 4 materiales a emplear, se prepararon 5 proporciones de mezcla por cada mezcla binaria, con el fin de estudiar la influencia de la fracción másica en las propiedades térmicas. Finalmente, se realizó la caracterización fisicoquímica y térmica de las mezclas según la norma ASTM E794-06 (2018), la entalpía de fusión y de cristalización basados en (ASTM E793-06, 2018) y la capacidad calorífica mediante (ASTM E1269-11, 2018). Estas mezclas eutécticas fueron sometidas a 50 ciclos de fusión/cristalización y caracterizadas, mediante las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

3.2.1. Condiciones de operación para Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para el análisis de las propiedades térmicas de las muestras, se empleó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las condiciones de operación establecen una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 110°C (Se tomó esta temperatura como límite superior ya que garantiza la fusión de la muestra) para cada una de las proporciones de mezcla. Adicionalmente, los datos obtenidos fueron trabajados en el paquete de software TRIOS de TA Instruments, de donde se obtuvieron los datos de temperaturas y entalpías de fusión y cristalización, así como capacidad calorífica de sólido y de líquido.

3.2.2. Condiciones de operación para el Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad de la descomposición térmica se realizó mediante un análisis termogravimétrico (TGA). Las condiciones de operación establecen: un rango desde temperatura ambiente hasta 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y un flujo de nitrógeno

de 50 ml/min para cada una de las proporciones de mezcla. Se fijó 500 °C como límite superior ya que se garantiza la degradación total de las muestras.

3.3. Fase 3

Finalmente, se calculó la cantidad de energía almacenada y liberada con base en un rango de temperatura de trabajo desde 25°C hasta 85°C, teniendo en cuenta que este rango se reporta como adecuado en la mayoría de estudios de PCM orgánicos, para aplicaciones de calefacción y agua caliente sanitaria como sistemas solares térmicos (Xiao et al., 2020). Con este análisis se compararon las diferentes mezclas eutécticas y se escogió la de mejor rendimiento, para su uso como material de cambio de fase.

4. Resultados

4.1. Selección de los 4 materiales agroindustriales

4.1.1. Criterio de selección: Temperatura de fusión (T_f)

En la tabla 1, se aprecia un amplio rango de temperaturas de fusión, que va desde 42.6°C hasta 133.3°C. Se evidencian distintos tipos de materiales de origen vegetal, sintético y petroquímico. Finalmente, se consideraron los materiales con una temperatura de fusión entre 45°C y 95°C. Se determinó este rango como criterio de selección ya que permite calentar agua a una temperatura adecuada para su uso en sistemas de calefacción sin que se presente evaporación.

4.1.2. Criterio de selección: Entalpía de fusión (H_f)

De acuerdo con los datos registrados en la tabla 1, se observan valores de entalpía de fusión van desde 43.82 kJ kg^{-1} hasta 263 kJ kg^{-1} . No se tomó la entalpía de fusión como criterio eliminatorio ya que una menor capacidad específica de almacenamiento de calor puede ser compensada con una mayor cantidad de material, si este es de bajo costo. Por el contrario, un material con una elevada entalpía de fusión, pero con un valor económico elevado, podría no ser práctico para su implementación a gran escala.

4.1.3. Criterio de selección: Datos de Mercado

Finalmente, con el objetivo de seleccionar los cuatro materiales con mayor potencial para uso como PCM, se tuvieron en cuenta los datos registrados en la tabla 2 donde se aprecia la cantidad exportada y el precio.

Por tal motivo, los materiales escogidos para la práctica fueron: estearina de palma hidrogenada, estearina de palma, parafina y cera de abejas. Estos materiales son los de menor valor económico y con una temperatura de fusión adecuada para las aplicaciones de calefacción y suministro de agua caliente.

Tabla 4

Materiales seleccionados para las mezclas eutécticas

Material	T_F [°C]	E_F [kJ/g]	Cantidad [kg]	Precio [COP/kg]
Estearina de palma hidrogenada	59.17	234.40	81,594,437.19	\$ 10,417

Estearina de palma	53.58	43.82	81,594,437.19	\$	7,300
Parafina	57.57	172.01	20,002	\$	11,500
Cera de abejas	60.6	153.2	22,18	\$	35,000

Nota: Se presentan los materiales seleccionados para la realización de las mezclas eutécticas.

Es de destacar que se incluyó la parafina, la cual es de origen petroquímico debido a que los otros productos renovables identificados eran muy parecidos a los ya seleccionados o su producción en el país o precio los convertían en alternativas de poco interés para la presente investigación. Se optó por incluir a la parafina como material de referencia, lo que a su vez permitirá conocer si un reemplazo parcial de la parafina por otro de los materiales estudiados permite obtener un PCM con mejores características.

4.2. Establecimiento de las proporciones de mezcla

De acuerdo al inciso 4.1, se seleccionaron los 4 materiales más adecuados para potencial uso como PCM. Se desea estudiar la estearina de palma y la estearina de palma hidrogenada como principal material, por lo tanto, se realizaron dos mezclas por cada tipo de estearina, la primera completamente agroindustrial y la segunda con un reemplazo parcial de la parafina.

Las combinaciones se realizaron de la siguiente manera: estearina de palma (EP)/cera de abejas (CA), estearina de palma hidrogenada (EH)/cera de abejas (CA), estearina de palma (EP)/parafina (PA) y estearina de palma hidrogenada (EH)/parafina (PA). En la tabla 5 se muestran las proporciones de mezcla asignadas.

Tabla 5*Proporciones de mezclas eutécticas*

Componentes de la mezcla	20:80	35:65	50:50	65:35	80:20
Estearina de palma/Parafina	EP/PA (1)	EP/PA (2)	EP/PA (3)	EP/PA (4)	EP/PA (5)
Estearina de palma/Cera de abejas	EP/CA (1)	EP/CA (2)	EP/CA (3)	EP/CA (4)	EP/CA (5)
Estearina de palma hidrogenada/Parafina	EH/PA (1)	EH/PA (2)	EH/PA (3)	EH/PA (4)	EH/PA (5)
Estearina de palma hidrogenada/Cera de abejas	EH/CA (1)	EH/CA (2)	EH/CA (3)	EH/CA (4)	EH/CA (5)

Nota: Proporción de mezcla eutéctica (% en peso).

Se establecieron las proporciones 20:80, 35:65, 50:50, 65:35 y 80:20, para estudiar la influencia del porcentaje de mezcla sobre las propiedades térmicas. Se estableció este rango amplio ya que aunque la mayoría de trabajos previos reportan un comportamiento eutéctico alrededor de una proporción 50:50, algunos han identificado este fenómeno cuando se tiene un componente en mayor proporción.

4.3. Caracterización fisicoquímica y térmica de las propiedades de mezcla preparadas

Los materiales estearina de palma hidrogenada (EH), estearina de palma (EP), parafina (PA) y cera de abejas (CA), son muestras que se pueden adquirir en el mercado y fueron usados como componentes para la preparación de las mezclas eutécticas binarias establecidas.

4.3.1. Cálculo de las propiedades térmicas mediante DSC

A continuación, se realizará el análisis de los resultados obtenidos para cada tipo de mezcla establecida en la sección 4.2.

4.3.1.1. Análisis temperatura de cristalización de EP y EH con ceras de abejas.

Tabla 6

Temperatura de cristalización para las mezclas EP/CA y EH/CA

Muestra / Pico	1			2			3		
	T _o	T _{máx}	T _f	T _o	T _{máx}	T _f	T _o	T _{máx}	T _f
EP/CA - 1	60.46	58.46	29.16	29.16	28.08	9.08	-	-	-
EP/CA - 2	60.12	57.49	29.79	29.79	28.44	9.55	-	-	-
EP/CA - 3	58.94	56.39	30.68	30.68	29.36	8.56	-	-	-
EP/CA - 4	58.04	55.59	30.70	30.70	29.71	8.49	8.49	5.29	-6.25
EP/CA - 5	55.16	54.06	31.85	31.85	31.12	8.73	8.73	5.90	-6.26
EH/CA - 1	61.16	58.13	42.43	42.43	36.59	23.62	-	-	-
EH/CA - 2	60.20	57.95	40.04	40.04	38.84	25.61	-	-	-
EH/CA - 3	58.77	57.32	41.57	41.57	40.03	25.69	-	-	-
EH/CA - 4	53.16	50.19	31.12	31.12	29.60	10.57	10.57	5.44	-5.13
EH/CA - 5	51.96	49.13	44.66	44.66	41.33	28.39	-	-	-

Nota: T_o, temperatura inicial (°C). T_{máx}, temperatura máxima (°C). T_f, temperatura final (°C). Se presentan los análisis de temperatura de cristalización con un registro máximo de 3 picos.

En la tabla 6, se registran las temperaturas de cristalización de las mezclas de estearina de palma con cera de abejas (EP/CA) y estearina de palma hidrogenada con cera de abejas (EH/CA).

Se puede analizar, que las mezclas estudiadas no presentan una variación considerable en el punto máximo ($T_{m\acute{a}x} - 1$). Sin embargo, EP/CA-1 presenta la mayor temperatura de cristalización 58.46°C . Además, se puede observar que se presentan al menos dos picos de temperatura en cada muestra (ver Apéndice B). Finalmente, la mayor temperatura de cristalización relacionada con el pico más marcado, se da en la proporción de mezcla 1 (20:80) tanto para EP/CA como EH/CA.

4.3.1.2. Análisis temperatura de fusión de EP y EH con cera de abejas.

Tabla 7

Temperatura de fusión para las mezclas EP/CA y EH/CA

Muestra / Pico	1			2		
	T_o	$T_{m\acute{a}x}$	T_f	T_o	$T_{m\acute{a}x}$	T_f
EP/CA - 1	30.78	44.55	47.93	47.93	62.59	65.47
EP/CA - 2	29.62	45.07	50.82	50.82	61.98	64.58
EP/CA - 3	28.62	50.14	53.21	53.21	60.81	63.91
EP/CA - 4	28.45	50.33	53.00	53.00	60.39	62.91
EP/CA - 5	28.40	51.55	54.08	54.08	57.99	60.67
EH/CA - 1	41.98	51.15	54.20	54.20	63.57	67.04
EH/CA - 2	44.73	54.15	55.48	55.48	62.26	65.35
EH/CA - 3	46.52	51.41	62.99	-	-	-
EH/CA - 4	28.18	45.45	48.07	48.07	53.51	57.30
EH/CA - 5	49.09	57.45	60.58	-	-	-

Nota: T_o , temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$). $T_{m\acute{a}x}$, temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$). T_f , temperatura final ($^{\circ}\text{C}$). Se presentan los análisis de temperatura de fusión con un registro máximo de 2 picos.

De acuerdo a los datos registrados en la tabla 7, la temperatura de fusión más alta de la estearina de palma y la estearina de palma hidrogenada con cera de abejas, es de 62.59°C y 63.57°C, respectivamente. Además, como en el análisis anterior, se puede apreciar que dichas temperaturas corresponden a la proporción de mezcla 1 (20:80), siendo la mezcla EH/CA-1 la de mejor temperatura de fusión; superando a EP/CA-1 por 0.98°C.

4.3.1.3. Análisis entalpía de cristalización y fusión de EP y EH con cera de abejas.

Tabla 8

Entalpía de cristalización y fusión de las mezclas EP/CA Y EH/CA

Muestra/Pico	Cristalización				Fusión		
	H ₁	H ₂	H ₃	H _{total}	H ₁	H ₂	H _{total}
EP/CA - 1	184.58	27.28	-	211.86	69.92	140.78	210.70
EP/CA - 2	141.72	31.16	-	172.88	79.42	87.49	166.91
EP/CA - 3	112.79	40.76	-	153.55	102.82	63.11	165.93
EP/CA - 4	99.46	46.89	17.03	146.35	109.87	48.45	158.32
EP/CA - 5	60.01	56.81	23.60	116.82	126.80	20.50	147.30
EH/CA - 1	186.07	63.75	-	249.82	109.88	130.53	240.41
EH/CA - 2	142.95	102.59	-	245.54	133.89	73.46	207.35
EH/CA - 3	91.96	127.46	-	219.42	205.66	-	205.66
EH/CA - 4	146.14	50.24	13.31	196.38	142.22	72.48	214.70
EH/CA - 5	137.56	79.17	-	216.73	220.20	-	220.20

Nota: H₁, H₂ y H₃ entalpía correspondiente a cada pico (kJ/kg). H_{total}, entalpía total (kJ/kg). Se presentan los resultados de entalpía de fusión y cristalización, después del análisis DSC.

En la tabla 8, se registra la entalpía total de las mezclas eutécticas EP/CA y EH/CA, teniendo en cuenta aquellas entalpías dentro del rango de temperatura de estudio establecido. Por lo tanto, la entalpía de cristalización correspondiente al pico 3 de las mezclas EP/CA-4, EP/CA-5 y EH/CA-4, no son considerados en el análisis para el cálculo de la entalpía total.

Nuevamente, se puede observar que las muestras correspondientes a la proporciones de mezcla 1 (20:80), registran la mayor entalpía de cristalización y fusión; 211.856 kJ/kg y 210.702 kJ/kg para EP/CA-1 y 249.822 kJ/kg y 240.41 kJ/kg para EH/CA-1, siendo esta última mezcla considerablemente mayor a la mezcla con estearina de palma.

4.3.1.4. Análisis temperatura de cristalización EP y EH con parafina.

Tabla 9

Temperatura de cristalización para las mezclas EP/PA y EH/PA

Muestra / Pico	1			2			3		
	T _o	T _{máx}	T _f	T _o	T _{máx}	T _f	T _o	T _{máx}	T _f
EP/PA - 1	54.49	50.61	11.20	-	-	-	-	-	-
EP/PA - 2	46.30	45.64	31.91	31.91	30.76	9.81	9.81	5.36	-5.59
EP/PA - 3	51.63	49.48	31.41	31.41	30.06	8.83	8.83	6.07	-4.62
EP/PA - 4	49.12	47.78	31.28	31.28	30.15	9.43	9.43	5.62	-5.59
EP/PA - 5	46.30	45.54	32.07	32.07	30.76	9.41	9.41	5.36	-5.73
EH/PA - 1	55.71	51.81	39.83	39.83	38.13	25.19	-	-	-
EH/PA - 2	55.49	51.71	40.56	40.56	38.25	25.21	-	-	-
EH/PA - 3	54.00	51.35	41.19	41.19	39.09	25.02	-	-	-
EH/PA - 4	50.32	48.32	41.61	41.61	39.18	27.18	-	-	-

EH/PA - 5 45.13 39.72 28.27 - - - - - -

Nota: T_o , temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$). $T_{\text{máx}}$, temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$). T_f , temperatura final ($^{\circ}\text{C}$). Se presentan los análisis de temperatura de cristalización, con un registro máximo de 3 picos para las mezclas con componente parafina.

De acuerdo a la tabla 9, se pueden observar que existen al menos 2 picos de cristalización. Para la temperatura máxima se tiene en cuenta, el pico con mayor relevancia (1) y se puede observar que la temperatura disminuye a medida que aumenta la proporción de estearina de palma y estearina de palma hidrogenada.

Finalmente, analizando los datos obtenidos la mayor temperatura de cristalización en la mezcla EP/PA-1 y EH/PA-1 es 50.61°C y 51.81°C , respectivamente. Siendo esta última la mezcla eutéctica binaria con mayor temperatura.

4.3.1.5. Análisis temperatura de fusión de EP y EH con parafina.

Tabla 10

Temperatura de fusión para las mezclas EP/PA y EH/PA

Muestra / Pico	1			2		
	T_o	$T_{\text{máx}}$	T_f	T_o	$T_{\text{máx}}$	T_f
EP/PA - 1	24.73	55.74	59.37	-	-	-
EP/PA - 2	26.07	46.56	51.75	-	-	-
EP/PA - 3	24.84	45.55	54.87	-	-	-
EP/PA - 4	25.8	46.32	52.92	-	-	-
EP/PA - 5	26.2	46.54	51.75	-	-	-
EH/PA - 1	29.79	51.26	53.22	53.22	56.46	59.75

EH/PA - 2	39.56	52.48	60.13	-	-	-
EH/PA - 3	43.16	53.56	58.16	-	-	-
EH/PA - 4	45.22	53.58	58.26	-	-	-
EH/PA - 5	47.21	57.4	60.27	-	-	-

Nota: T_o , temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$). $T_{\text{máx}}$, temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$). T_f , temperatura final ($^{\circ}\text{C}$). Se presentan los análisis de temperatura de fusión, con un registro máximo de 2 picos para las mezclas con componente parafina.

Se observa que la mezcla EP/PA presenta un solo pico de fusión. La mayor temperatura corresponde a la mezcla EP/PA-1 con un valor de 55.74°C y a medida que aumenta la proporción de EP, la temperatura de fusión disminuye.

Además, al utilizar estearina de palma por estearina de palma hidrogenada, presenta un comportamiento inverso a la mezcla EP/PA, es decir, a mayor proporción de EH, mayor temperatura. Por lo tanto, la mezcla EH/PA-5 tiene la mayor temperatura de fusión con un valor de 57.4°C .

4.3.1.6. Análisis entalpía de cristalización y fusión de EP y EH con parafina.

Tabla 11

Entalpía de cristalización y fusión para las mezclas EP/PA y EH/PA

Muestra/Pico	Cristalización				Fusión		
	H ₁	H ₂	H ₃	H _{total}	H ₁	H ₂	H _{total}
EP/PA - 1	259.56	-	-	259.56	268.93	-	268.93
EP/PA - 2	34.45	69.93	25.02	104.38	153.21	-	153.21

EP/PA - 3	114.10	60.59	18.06	174.69	205.31	-	205.31
EP/PA - 4	65.32	61.06	19.44	126.37	159.01	-	159.01
EP/PA - 5	104.39	69.73	24.44	174.12	145.58	-	145.58
EH/PA - 1	194.19	92.78	-	286.97	168.68	111.14	279.82
EH/PA - 2	176.88	109.90	-	286.78	233.89	-	233.89
EH/PA - 3	191.39	75.16	-	266.55	239.07	-	239.07
EH/PA - 4	146.21	84.88	-	231.09	235.21	-	235.21
EH/PA - 5	215.54	-	-	215.54	217.80	-	217.80

Nota: H₁, H₂ y H₃ entalpía correspondiente a cada pico (kJ/kg). H_{total}, entalpía total (kJ/kg). Se presentan los resultados de entalpía de fusión y cristalización, después del análisis DSC.

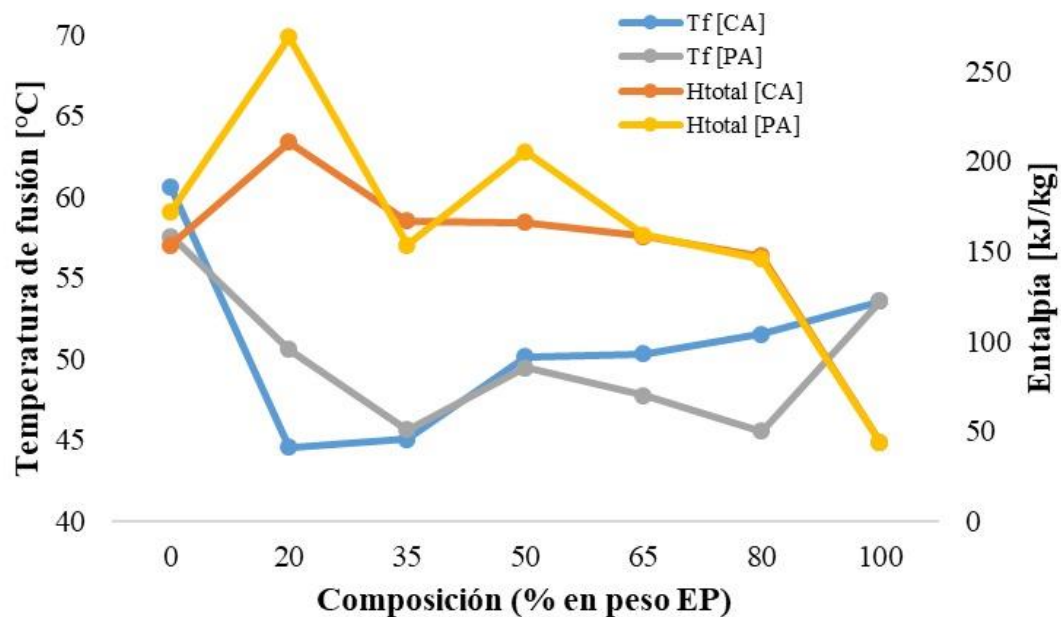
Para la mezcla EP/PA, se observa en la tabla 11 que en 4 de las 5 muestras se registran 3 valores de entalpía de cristalización, siendo uno y dos más relevantes para el cálculo de la entalpía total, debido a que H₃ está fuera del rango de temperatura estudiado. Así mismo, la mayor entalpía de cristalización y fusión, está registrada para la mezcla EP/PA-1 con valores de 259.56kJ/kg y 268.93kJ/kg, respectivamente.

Además, en las mezclas correspondientes a EH/PA se observa un comportamiento inversamente proporcional entre la entalpía y la proporción de estearina de palma hidrogenada, es decir, la mayor entalpía de cristalización y fusión corresponden a la mezcla EH/PA-1 con valores de 286.969kJ/kg y 279.82kJ/kg, respectivamente. Finalmente, se puede observar que las entalpías para la mezcla EH/PA, considerablemente mayores respecto a las mezcla EP/PA.

4.3.1.7. Influencia de la proporción de mezcla sobre las propiedades térmicas. Los efecto de las proporciones de mezcla sobre la temperatura y entalpía de fusión sobre las mezclas eutécticas binarias se muestran en la figura para EP/CA y EP/PA y en la figura 2 para EH/CA y EH/PA.

Figura 1

Diagrama composición-temperatura-entalpía para el sistema binario de EP/CA y EP/PA



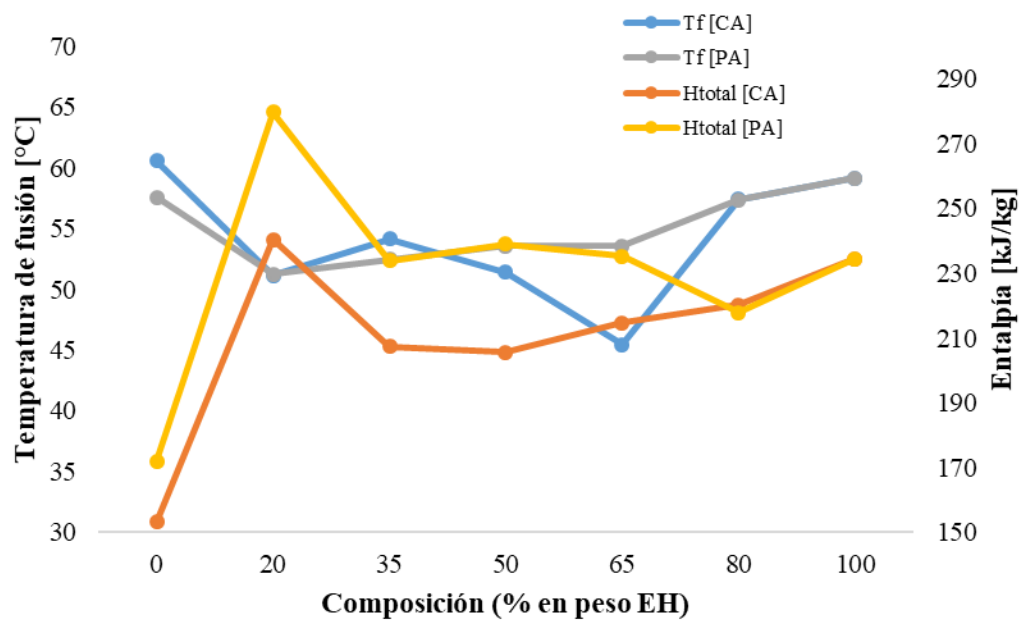
Nota: Efecto de las proporciones de mezcla (% en peso) sobre las temperaturas y entalpías de fusión de las mezclas eutécticas binarias EP/CA y EP/PA.

Las temperaturas de fusión de las mezclas eutécticas EP/CA y EP/PA, no superan la temperatura de fusión de las sustancias puras. La relación de mezcla eutéctica que obtiene la

temperatura de fusión más baja, es la de 20% EP y 80% CA con un valor de 44.55°C. Además, se puede evidenciar la mayor de entalpía pertenece a la mezcla binaria eutéctica 20% EP y 80% PA.

Figura 2

Diagrama composición-temperatura-entalpía para el sistema binario de EH/CA y EH/PA



Nota: Efecto de las proporciones de mezcla (% en peso) sobre las temperaturas y entalpías de fusión de las mezclas eutécticas binarias EH/CA y EH/PA.

La mayor entalpía de fusión de las mezclas eutécticas binarias EH/CA y EH/PA, se observa en la proporción de mezcla 20:80 con un valor de 140.41 kJ/kg y 279.82 kJ/kg, respectivamente. Además, las temperaturas de fusión nuevamente se mantienen dentro del rango de temperatura de las sustancias puras.

4.3.2. Cálculo de la capacidad calorífica (C_p) mediante DSC

Para el cálculo del C_p , se tuvo en cuenta la temperatura y la capacidad calorífica de la norma (ASTM E1269-11, 2018) junto con los análisis del flujo de calor de la muestra de capsula vacía y zafiro, como se muestra en la ecuación 1.

$$C_p = \left(\frac{F_m - F_c}{F_z - F_c} \right) * (C_p, \text{norma}) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

F_m : flujo de calor de la muestra (W/g).

F_c : el flujo de calor de la capsula vacía (mW).

F_z : flujo de calor de zafiro (W/g).

$C_{p,norma}$: capacidad calorífica de la norma (J/W*g) mediante la (ASTM E1269-11, 2018).

C_p : capacidad calorífica de la mezcla eutéctica (kJ/kg*K).

A continuación, se realiza un ejemplo del procedimiento matemático para el cálculo del C_p de la muestra EP/CA-1.

$$C_p = \left(\frac{(-0.3132) - (-1.145)}{(-0.2178) - (-1.145)} \right) * (0.6846) = 0.6142 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} * \text{K}} \right]$$

Este procedimiento, se realizó para cada una de las mezclas estudiadas y los resultados se reportan en la tabla 12.

Tabla 12*Capacidad calorífica de las mezclas EP/CA, EH/CA, EP/PA y EH/PA*

Muestra	Cp sólido	Cp líquido	Muestra	Cp sólido	Cp líquido
EP/CA-1	0.64	0.68	EH/CA-1	0.62	0.72
EP/CA-2	0.60	0.63	EH/CA-2	0.60	0.69
EP/CA-3	0.59	0.64	EH/CA-3	0.57	0.65
EP/CA-4	0.56	0.67	EH/CA-4	0.68	0.71
EP/CA-5	0.56	0.69	EH/CA-5	0.59	0.67
EP/PA-1	0.62	0.66	EH/PA-1	0.63	0.67
EP/PA-2	0.56	0.67	EH/PA-2	0.61	0.64
EP/PA-3	0.42	0.65	EH/PA-3	0.65	0.69
EP/PA-4	0.61	0.68	EH/PA-4	0.64	0.69
EP/PA-5	0.55	0.66	EH/PA-5	0.66	0.67

Nota: Cp sólido, Cp líquido (kJ/kg*K).

De acuerdo con los datos obtenidos del análisis DSC, se analizó que la capacidad calorífica en estado sólido no muestra cambios significativos en su respectivo rango de temperatura en cada una de las muestras, por esta razón, en la tabla 12 se reportó el Cp sólido con mayor valor. Por otro lado, para la elección del Cp líquido se tuvo en cuenta, la temperatura máxima de trabajo para este estudio.

4.3.3. Cálculo de la energía almacenada y liberada de las muestras

La energía almacenada y liberada de un material, depende de la capacidad calorífica de la muestra en estudio, por lo tanto, la energía almacenada por un cuerpo entre dos temperaturas inicial (T_0) y (T_2) y final (T_1) y (T_3) del proceso de calentamiento, se expresa mediante la ecuación 2

(Esteban Saiz, 1991), donde la primera y tercera expresión representan el calor sensible de la muestra y la segunda expresión el calor latente.

$$E = \int_{T_0}^{T_1} m * C_p, \text{sólido} dT + m * H + \int_{T_2}^{T_3} m * C_p, \text{líquido} dT \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

m: masa de la muestra (kg).

Cp sólido: capacidad calorífica en estado sólido (kJ/kg*K).

Cp líquido: capacidad calorífica en estado líquido (kJ/kg*K).

Hf: entalpía de fusión para el cálculo de la energía almacenada (kJ/kg).

Hc: entalpía de cristalización para el cálculo de la energía liberada (kJ/kg).

E: energía almacenada/liberada (kJ).

A continuación, se realiza un ejemplo del procedimiento matemático para el cálculo de la energía almacenada de la muestra EP/CA-1.

$$E = \int_{298}^{303} (1) * (0.639) dT + (1) * (210,702) + \int_{338}^{358} (1) * (0.678) dT$$

$$E = 227.631 [kJ]$$

Este procedimiento, se realizó para cada una de las mezclas estudiadas y los resultados se reportan en la tabla 13 para EP/CA y EH/CA y la tabla 14 para EP/PA y EH/PA.

Tabla 13*Energía almacenada y liberada para las mezclas EP/CA y EH/CA*

Muestra	Hcristalización	Hfusión	Energía almacenada	Energía liberada
EP/CA-1	210.70	211.86	231.31	227.63
EP/CA-2	166.91	172.88	191.34	182.55
EP/CA-3	165.93	153.55	173.66	181.54
EP/CA-4	158.32	146.35	167.66	175.05
EP/CA-5	147.30	116.82	141.30	165.96
EH/CA-1	249.82	286.97	313.94	263.92
EH/CA-2	245.54	286.78	312.58	232.70
EH/CA-3	219.42	266.55	294.86	232.22
EH/CA-4	196.38	231.09	258.13	236.56
EH/CA-5	216.73	215.54	248.75	250.79

Nota: Hcristalización y Hfusión (kJ/kg). Energía almacenada y liberada (kJ).

De acuerdo con la tabla 13, se puede observar que la energía almacenada y liberada, es mayor cuando está en menor proporción EP y EH, es decir, en la mezcla EP/CA-1 con una energía almacenada de 227.63 kJ y liberada de 231.31 kJ; y EH/CA-1 con una energía almacenada de 263.92 kJ y liberada de 313.94 kJ. Así mismo, se evidencia que con la EH la energía es mayor que con la EP.

Tabla 14*Energía almacenada y liberada para las mezclas EP/PA y EH/PA*

Muestra	Hcristalización	Hfusión	Energía almacenada	Energía liberada
EP/PA-1	259.56	268.93	289.61	282.72
EP/PA-2	104.38	153.21	178.68	134.24
EP/PA-3	174.69	205.31	227.75	199.08
EP/PA-4	126.37	159.01	184.91	154.76
EP/PA-5	174.12	145.58	171.00	131.02
EH/PA-1	286.97	279.82	299.67	313.94
EH/PA-2	286.78	233.89	258.55	312.58
EH/PA-3	266.55	239.07	269.34	294.86
EH/PA-4	231.09	235.21	266.47	258.13
EH/PA-5	215.54	217.80	248.98	248.75

Nota: Hcristalización y Hfusión (kJ/kg). Energía liberada y almacenada (kJ).

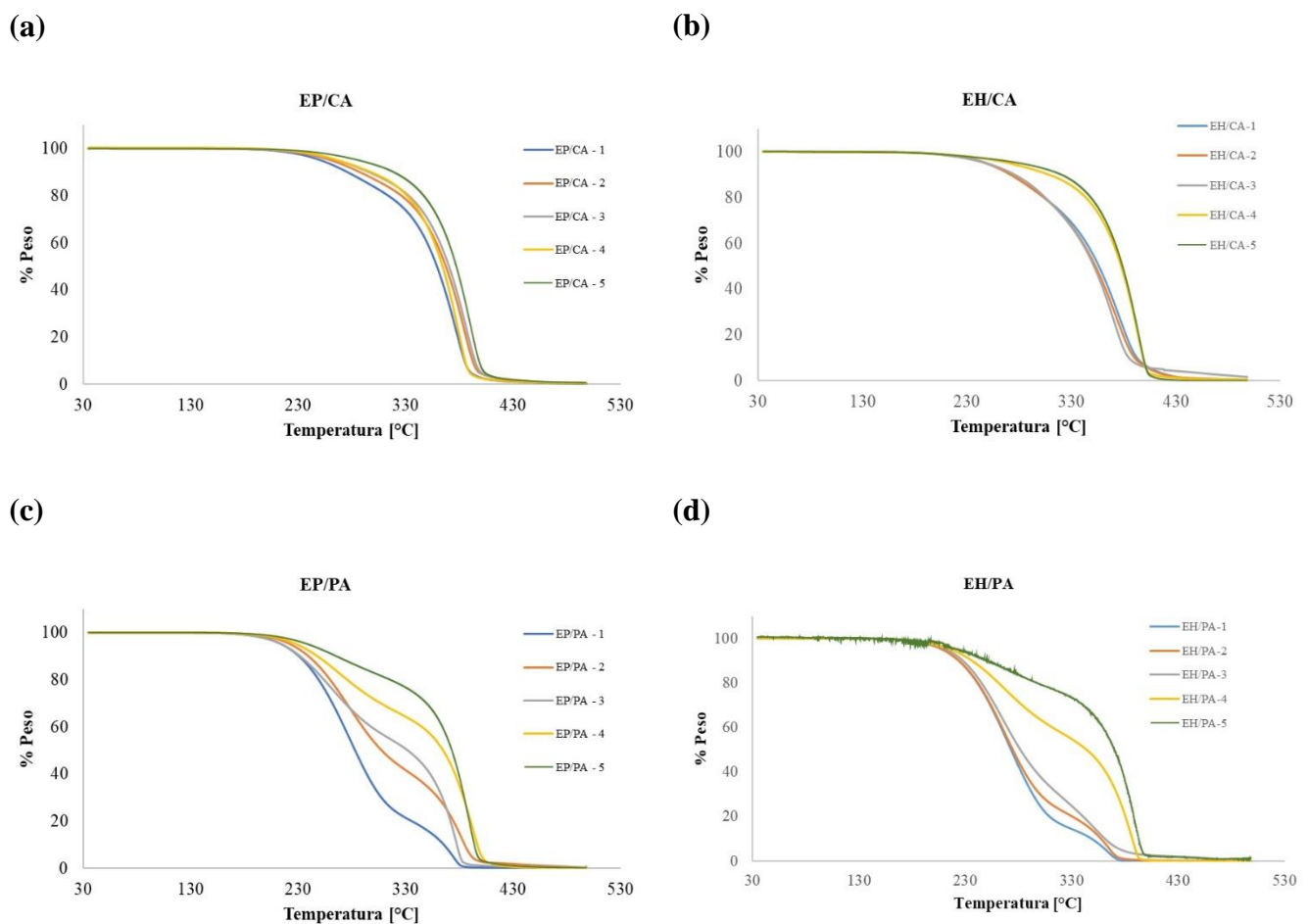
Finalmente, para las mezclas EP/PA y EH/PA se observa nuevamente que la proporción de mezcla con la cual se obtienen mejores resultados para la energía almacenada y liberada, es aquella donde la parafina está en mayor proporción. Por lo tanto, se registran los valores de energía almacenada y liberada para la mezcla EP/PA-1 289,61 kJ y 282,72 kJ, respectivamente; y para la mezcla EH/PA-1 la energía almacenada tiene un valor de 299,67 kJ y la energía liberada es de 313,94 kJ. Además, nuevamente se puede observar que las energías reportadas con la EH son más altas que con la EP.

4.3.4. Estudio de la estabilidad térmica mediante un análisis termogravimétrico (TGA)

La figura 3 muestra las curvas termogravimétricas TG, para las muestras de EP/CA, EH/CA, EP/PA y EH/PA.

Figura 3

Curvas termogravimétricas de las mezclas eutécticas



Nota: curvas termogravimétricas de (a) estearina de palma/cera de abejas; (b) estearina de palma hidrogenada/cera de abejas; (c) estearina de palma/parafina; (d) estearina de palma hidrogenada/parafina.

Como se muestra en la figura 3, se observa que no hay degradación térmica antes de los 173°C, lo que indica que las mezclas eutécticas comienzan a evaporarse lentamente a partir de esa temperatura. Además, como se observa en la figura 3 las mezclas EP/CA-5, EH/CA-5, EP/PA-5 y EH/PA-5, existe una tendencia de mayor estabilidad térmica en aquellas muestras que tienen mayor proporción de estearina de palma y estearina de palma hidrogenada (80%), sin importar que el otro componente de mezcla eutéctica sea cera de abejas (CA) o parafina (PA).

El rango de temperatura desde 332.17°C a 401.72°C en la figura 3.a y de 313.67°C a 403.46°C en la figura 3.b, son las áreas principales de pérdida de masa. Además, se observa que la degradación térmica es uniforme, es decir, solo se aprecia una caída (ver apéndice C). Por otro lado, el rango de temperatura desde 215.31°C a 402.78°C en la figura 3.c y de 204.29°C a 396.75°C en la figura 3.d, son las áreas principales de pérdida de masa. Finalmente, se observa que la degradación térmica no es uniforme, es decir, se aprecian más de una caída (ver apéndice C).

5. Conclusiones

El estudio caracterizó cuatro tipos de mezclas eutécticas de EP/CA, EH/CA, EP/PA y EH/PA como PCM potencial para aplicaciones de almacenamiento de energía térmica. Se puede concluir del análisis DSC que las mezclas eutécticas son PCM prometedores para el almacenamiento térmico.

El análisis termogravimétrico demostró, que los cuatro tipos de mezclas eutécticas realizadas presentaron estabilidad térmica, debido a que no existe degradación térmica antes de la temperatura máxima de trabajo correspondiente a los 100°C.

Se encontró que la mezcla binaria que consiste en una relación molar de 20% EH y 80% CA es un PCM adecuado para el almacenamiento de energía térmica, particularmente debido a: 1) Entalpías relativamente altas ($H_c = 249.82$ kJ/kg, $H_f = 286.97$ kJ/kg). 2) Temperaturas de fusión adecuadas que están dentro del rango de temperatura ($T_o = 41.98$ °C, $T_f = 67.04$ °C). 3) Los PCM individuales utilizados para preparar la mezcla eutéctica (EH y CA) son PCM que están disponibles y de fácil acceso en el mercado, para aplicaciones de almacenamiento de energía térmica. Debido a esto, se determinó que, un reemplazo total utilizando materiales agroindustriales mediante mezclas eutécticas, reporta resultados promisorios para su utilización como PCM. Sin embargo, las características obtenidas en la mezcla EH/PA-1 muestran que usando una sustitución parcial de la parafina también se obtienen resultados apropiados para su utilización como PCM.

Finalmente, la utilización efectiva de estas mezclas eutécticas depende del desarrollo de un sistema de almacenamiento de energía térmica moderno, eficiente y económico, diseñado de acuerdo con las condiciones climáticas apropiadas y hacer este proyecto viable ambientalmente.

6. Recomendaciones

Considerando que no se reportan estudios de estabilidad térmica para la estearina de palma y estearina de palma hidrogenada, se recomienda realizar más ciclos de fusión del material y realizar su respectiva caracterización.

Referencias Bibliográficas

- Agencia Valenciana de la Energía . (2008). *Guía práctica de energía solar térmica*. Valencia.
- Alonso, D., Baeza, A., Chinchilla, R., Gómez, C., Guillena, G., Maset, X., . . . Saavedra, B. (5 de Marzo de 2018). Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. *Real Sociedad Española de Química*, 114(2), 79 - 87.
- Ansu, A. K., Sharma, R. K., & Singh, P. (2021). Development and Testing of Binary Organic Eutectic Mixture for Thermal Energy Storage. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*, 787 - 794. doi:http://dx.doi.org/10.1007/978-981-16-0159-0_69
- Barbosa Rocha, J. C., Nucci Mascarenhas, M. C., Barrera Arellano, D., Ricardo Guerreiro, L. M., & Cunha, R. L. (Enero de 2013). Thermal and rheological properties of organogels formed by sugarcane or candelilla wax in soybean oil. *Food Research International*, 50, 318 - 323. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.10.043>
- Chinome Chinome, A. G., & Sánchez Sepúlveda, M. A. (2022). *Evaluación del potencial de la estearina de palma hidrogenada para su uso como material de cambio de fase*. Bucaramanga.
- Chwieduk, D. (2016). Active solar space heating. *Advances in Solar Heating and Cooling*, 151 - 202. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100301-5.00008-4>
- Diarce, G., Corro-Martínez, E., Campos-Celador, Á., García-Romero, A., & Sala, J. (2016). The sodium nitrate–urea eutectic binary mixture as a phase change material for medium temperature thermal energy storage. Part II: Accelerated thermal cycling test and water

uptake behavior of the material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 1076 - 1083. doi:10.1016/j.solmat.2016.04.020

Dirección de Comunicaciones - Universidad Industrial de Santander. (26 de Julio de 2022). *Alianza UIS y Universidad de Northumbria de Inglaterra trae grandes beneficios para zonas de alta montaña en Colombia*. Obtenido de <https://uis.edu.co/alianza-uis-y-universidad-de-northumbria-de-inglaterra-trae-grandes-beneficios-para-zonas-de-alta-montana-en-colombia/>

Esteban Saiz, J. L. (Noviembre de 1991). Análisis sobre el almacenamiento térmico en la edificación. *Informes de la construcción*, 433(416).

Granados Cristancho, Y. A. (2015). *Importancia De Los Ensayos TGA y DSC en el Estudio de las Propiedades Térmicas de Mezclas Asfálticas*. Bogotá: Universidad Distrital Francisco José De Caldas.

Haillot, D., Py, X., Goetz, V., & Benabdelkarim, M. (Junio de 2008). Storage composites for the optimisation of solar water heating systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 86, 612 - 617. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.01.007>

Jeon, J., Park, J., Wi, S., Yang, S., Kim, S., & Ok, Y. (Mayo de 2019). Latent heat storage biocomposites of phase change material-biochar as feasible eco-friendly building materials. *Environmental Research*, 172(0013-9351), 637 - 648. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.01.058>

Kaygusuz, K., & Sari, A. (2001). Thermal Energy Storage System Using Some Fatty Acids as Latent Heat Energy Storage Materials. *Energy Sources*, 23, 275 - 285. Obtenido de <https://doi.org/10.1080/00908310151134004>

- Liu, Y., Zheng, J., Deng, Y., Wu, F., & Wang, H. (2021). *Effect of functional modification of porous medium on phase change behavior and heat storage characteristics of form-stable composite phase change materials: A critical review* (Vols. 44 - Parte B). Storage, Journal of Energy. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2021.103637>
- Lizana, J., Chacartegui, R., Barrios Padura, Á., & Valverde, J. (2017). Caracterización de materiales de almacenamiento de energía térmica para aplicaciones en edificación. *Actas del 3er Congreso Internacional de Construcción Sostenible y Soluciones Eco-Eficientes*, (pág. 17). Sevilla.
- Luo, Z., Zhang, H., Gao, X., Xu, T., Fang, Y., & Zhang, Z. (Julio de 2017). Fabrication and characterization of form-stable capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/nano-SiO₂ composite phase change material. *Energy and Buildings*, 147, 41 - 46. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.04.005>
- Ma, G., Zhang, Y., Jing, Y., Jia, Y., & Sun, J. (2019). A novel low-temperature phase change material based on stearic acid and hexanamide eutectic mixture for thermal energy storage. *Chemical Physics Letters*, 714, 166 - 171. doi:10.1016/j.cplett.2018.11.003
- Naciones Unidas . (17 de junio de 2019). *Noticias ONU Mirada global historias humanas*. Obtenido de <https://news.un.org/es/story/2019/06/1457891>
- Naciones Unidas. (s.f.). *Objetivos de Desarrollo Sostenible*. Obtenido de <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>
- Oliver, A., Neila, F., & García-Santos, A. (20 de Marzo de 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*, 62, 131 - 140. doi:10.3989/mc.2012.58010

- Palomo del Barrio, E., Cadoret, R., Daranlot, J., & Achchaq, F. (2016). New sugar alcohols mixtures for long-term thermal energy storage applications at temperatures between 70 °C and 100 °C. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 454 - 468. doi:10.1016/j.solmat.2016.06.048
- Pasquevich, D. M. (2016). *La creciente demanda mundial de energía frente a los riesgos ambientales*. Buenos Aires: Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias .
- Patterson, H. (2011). Hydrogenation Methods. (G. List, & J. King, Edits.) *Hydrogenation of Fats and Oils (Second Edition)*, 189 - 278. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/B978-1-893997-93-6.50014-2>
- Putra, N., Rawi, S., Amin, M., Kusriani, E., Kosasih, E. A., & Indra Mahlia, T. M. (Febrero de 2019). Preparation of beeswax/multi-walled carbon nanotubes as novel shape-stable nanocomposite phase-change material for thermal energy storage. *Journal of Energy Storage*, 21, 32 - 39. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.11.007>
- Saeed, R., Schlegel, J., Castano, C., Sawafta, R., & Kuturu, V. (Octubre de 2017). Preparation and thermal performance of methyl palmitate and lauric acid eutectic mixture as phase change material (PCM). *Journal of Energy Storage*, 13, 418 - 424. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.08.005>
- Sakhaei, S., & Valipour, M. (Agosto de 2021). Thermal behavior of a flat plate solar collector with simultaneous use of helically heat collecting tubes and phase change materials. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 46. doi:10.1016/j.seta.2021.101279
- Sari, A. (Junio de 2006). Eutectic mixtures of some fatty acids for latent heat storage: Thermal properties and thermal reliability with respect to thermal cycling. *Energy Conversion and*


- Management*, 47, 1207 - 1221. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.07.005>
- Shao, X.-F., Yang, S., Wang, C., Yang, Y.-J., Wang, W.-J., Zeng, Y., & Fan, L.-W. (2019). Screening of sugar alcohols and their binary eutectic mixtures as phase change materials for low-to-medium temperature thermal energy storage. (II): Isothermal melting and crystallization behaviors. *Energy*, 572 - 583. doi:10.1016/j.energy.2019.05.109
- Sosa Pinto, H. L. (2012). *Aplicaciones del PCM (Phase Change Materials) en un ciclo de acondicionamiento del aire en el trópico colombiano*. Santiago de Cali: Universidad del Valle.
- Suriñach, S., Baro, M., Bordas, S., Clavaguera, N., & Clavaguera-Mora, M. (1992). *La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales*. Departamento de física. Barcelona: Universidad Autónoma de Barcelona.
- Tangsiriratana, E., Skolpap, W., Patterson, R., & Sriprapha, K. (19 de Agosto de 2019). Thermal properties and behavior of microencapsulated sugarcane wax phase change material. *Heliyon*, 5(8). Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02184>
- Wan, Y.-C., Chen, Y., Cui, Z.-x., Ding, H., Gao, S.-f., Han, Z., & Gao, J.-k. (08 de Agosto de 2019). A promising form-stable phase change material prepared using cost effective pinecone biochar as the matrix of palmitic acid for thermal energy storage. *Scientific Reports*, 9(11535). Obtenido de <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47877-z>
- Xia, M., Yuan, Y., Zhao, X., Cao, X., & Tang, Z. (01 de Agosto de 2016). Cold storage condensation heat recovery system with a novel composite phase change material. *Applied Energy*, 175, 259 - 268. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.001>

- Xiao, Q., Cao, J., Zhang, Y., Li Li, Xu, T., & Yuan, W. (15 de 03 de 2020). The application of solar-to-thermal conversion phase change material in novel solar water heating system. *Solar Energy*, *199*, 484 - 490. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.054>
- Yan, Q., Liu, C., & Zhang, J. (22 de Marzo de 2019). Experimental study on thermal conductivity of composite phase change material of fatty acid and paraffin. *Materials Research Express*, *6*(6). Obtenido de <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0d5e>
- Zhang, X., Huang, Z., Yin, Z., Zhang, W., Huang, Y., Liu, Y., . . . Min, X. (1 de Noviembre de 2017). Form stable composite phase change materials from palmitic-lauric acid eutectic mixture and carbonized abandoned rice: Preparation, characterization, and thermal conductivity enhancement. *Energy and Buildings*, *154*, 46 - 54. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.08.057>

Apéndices

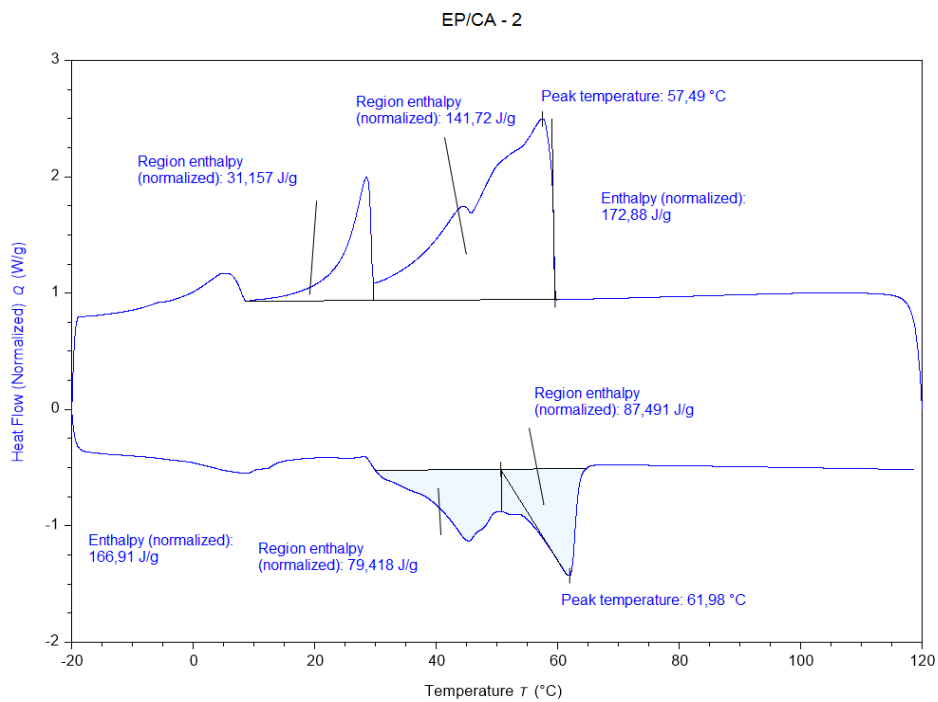
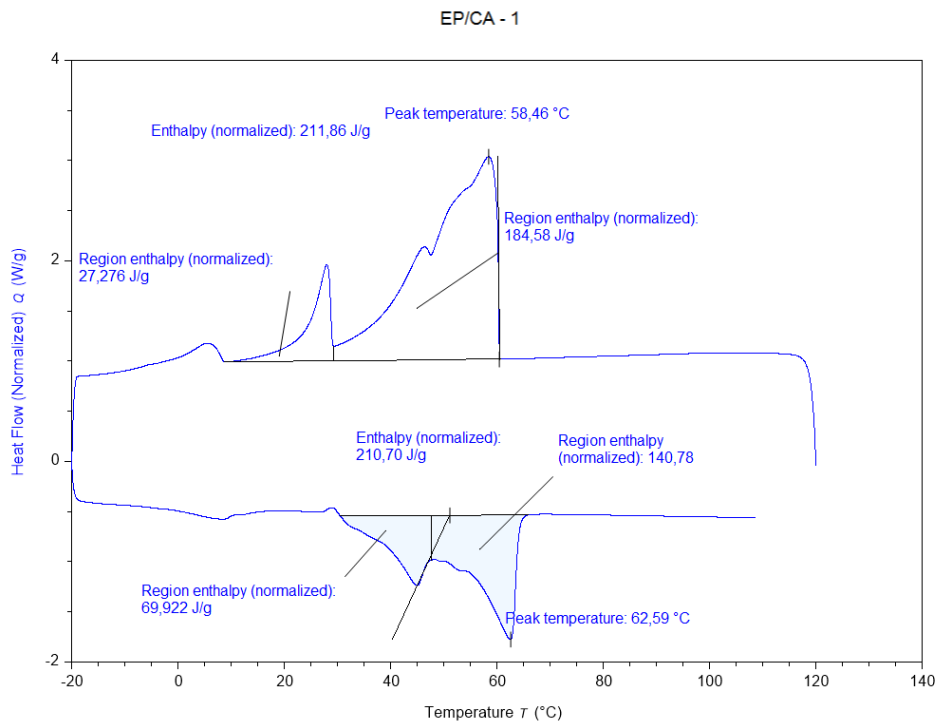
Apéndice A

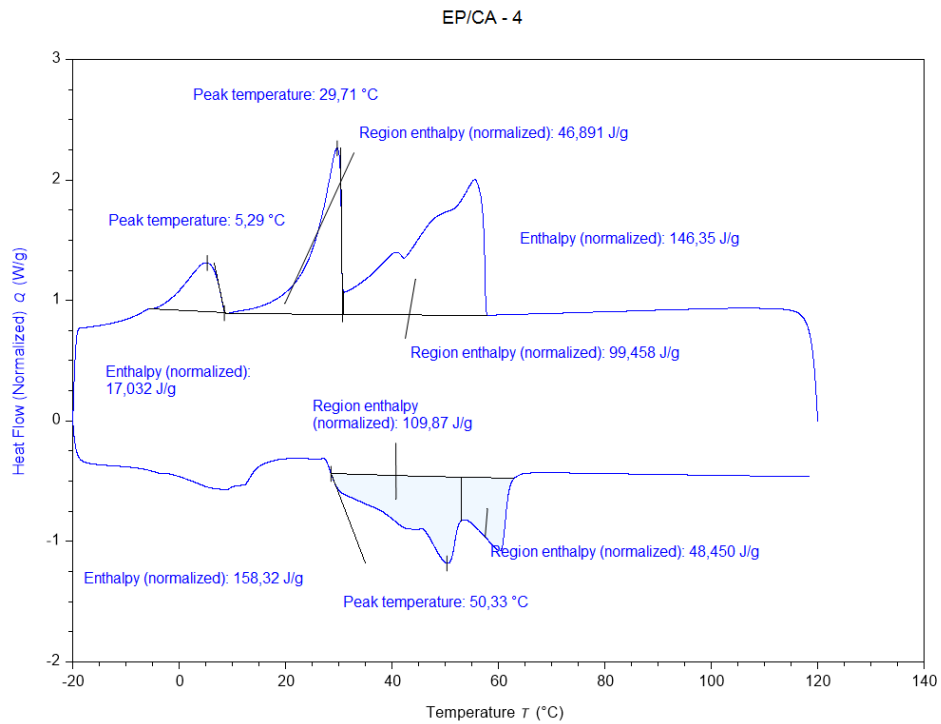
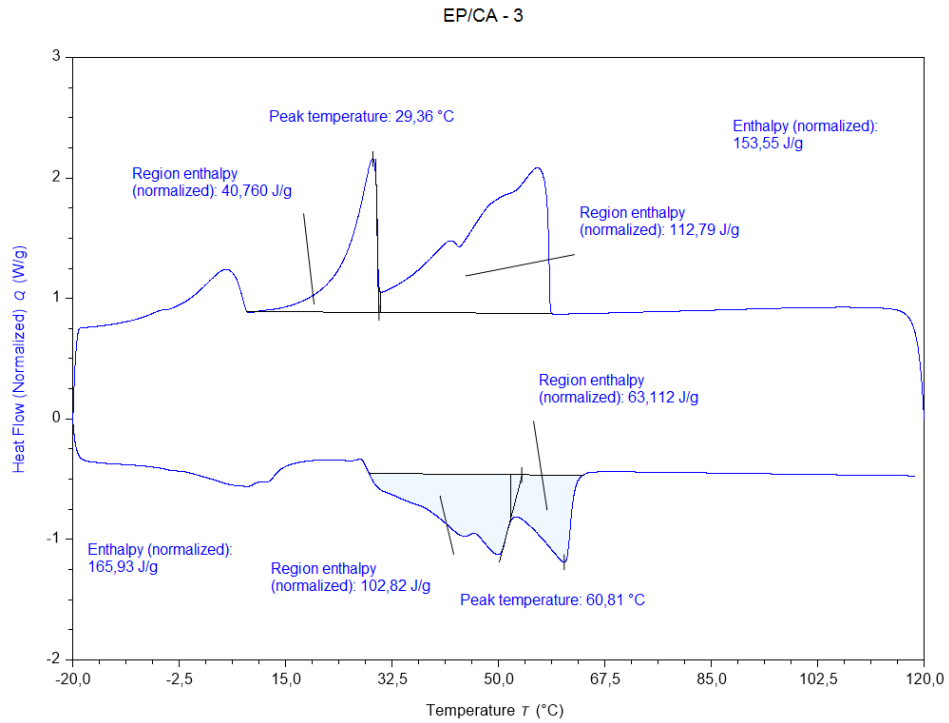
Cotización cera de abejas y cera de carnauba

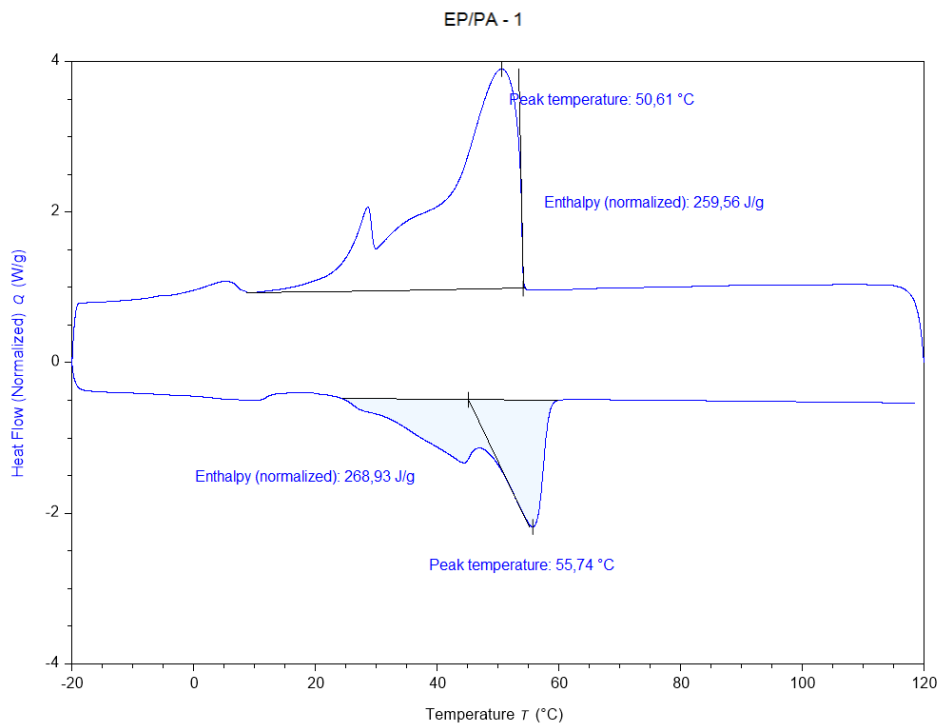
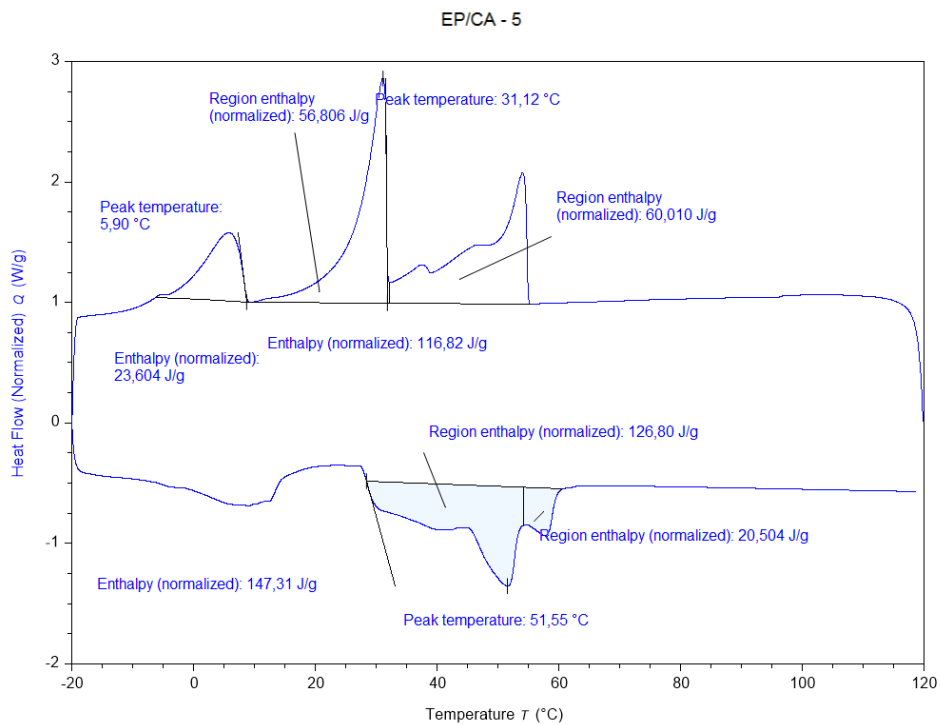
Señores:		PBX: (601) 8418389						
Atn:		Telefono: (+57) 3115946612						
PAIS - CIUDAD COLOMBIA		e-mail: laura.pena@hunimar.com		NIT 900.324.597-0				
		Bogotá D.C. - Colombia		Cotización No. 4025				
VALIDEZ DE LA OFERTA		ASESORA	FECHA	MONEDA		FORMA DE PAGO		
3 DÍAS		LAURA PEÑA	02-sep-22	COP		CONTADO		
KG / LT	PRESENTACIÓN	PRODUCTO	DISPONIBILIDAD DE ENTREGA	CANTIDAD	PRECIO POR KG	PRECIO TOTAL	IVA	TOTAL
KG	SACO X 25	CERA DE ABEJAS AMARILLA	INMEDIATA	50	\$ 35.000	\$ 1.750.000	\$ 332.500	\$ 2.082.500
KG	SACO X 25	CERA CARNAUBA	INMEDIATA	50	\$ 56.000	\$ 2.800.000	\$ 532.000	\$ 3.332.000
						\$ -	\$ -	\$ -
						\$ -	\$ -	\$ -
						\$ -	\$ -	\$ -
						\$ -	\$ -	\$ -
						\$ -	\$ -	\$ -
							TOTAL	\$ 5.414.500
LAURA PEÑA HUNIMAR S.A.S								

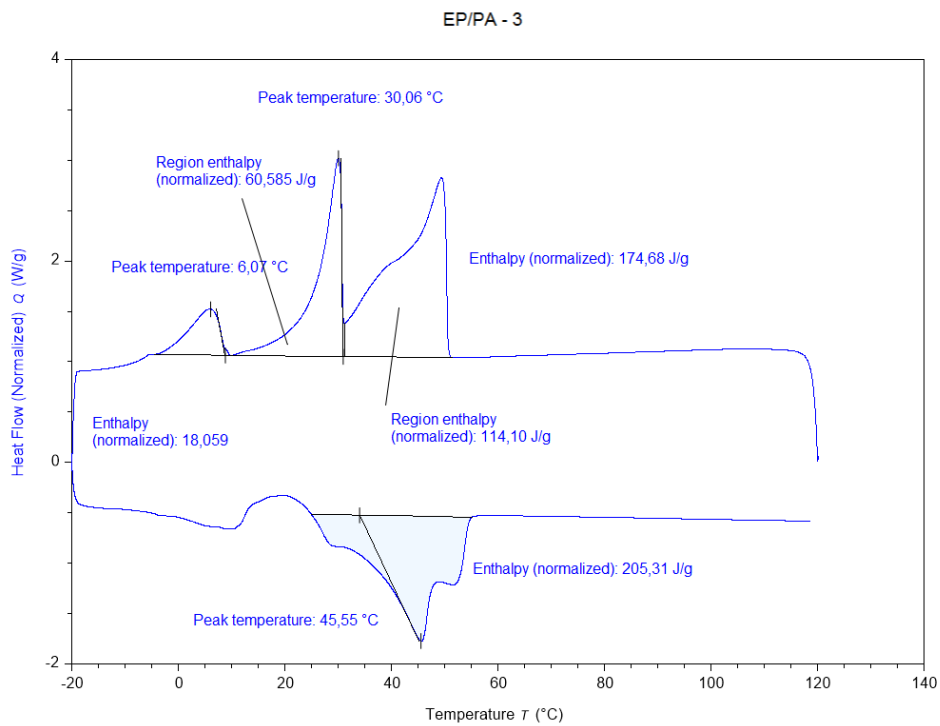
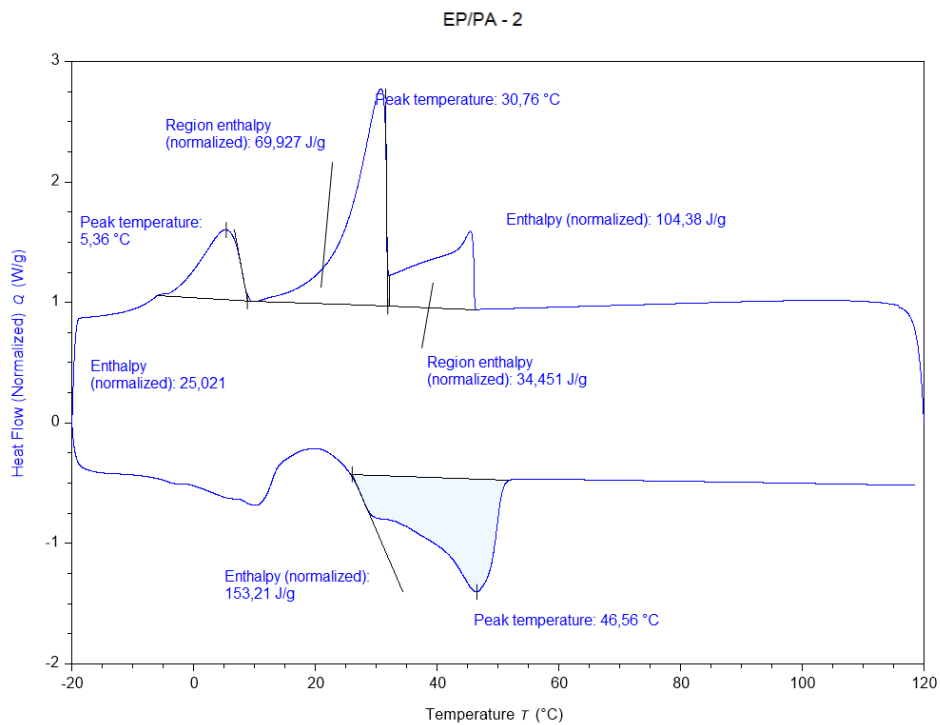
Apéndice B

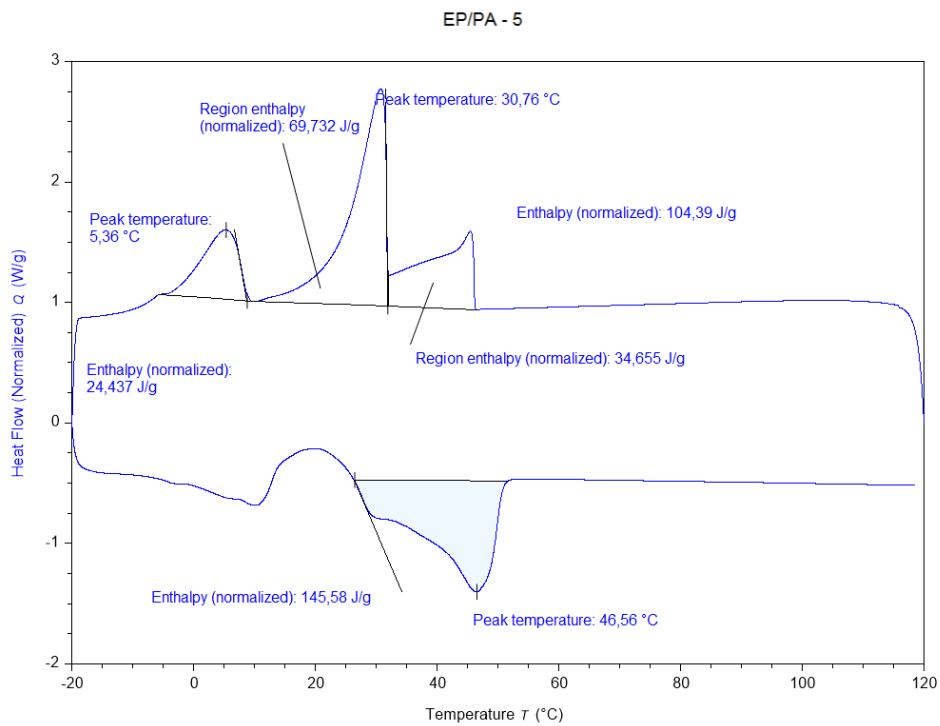
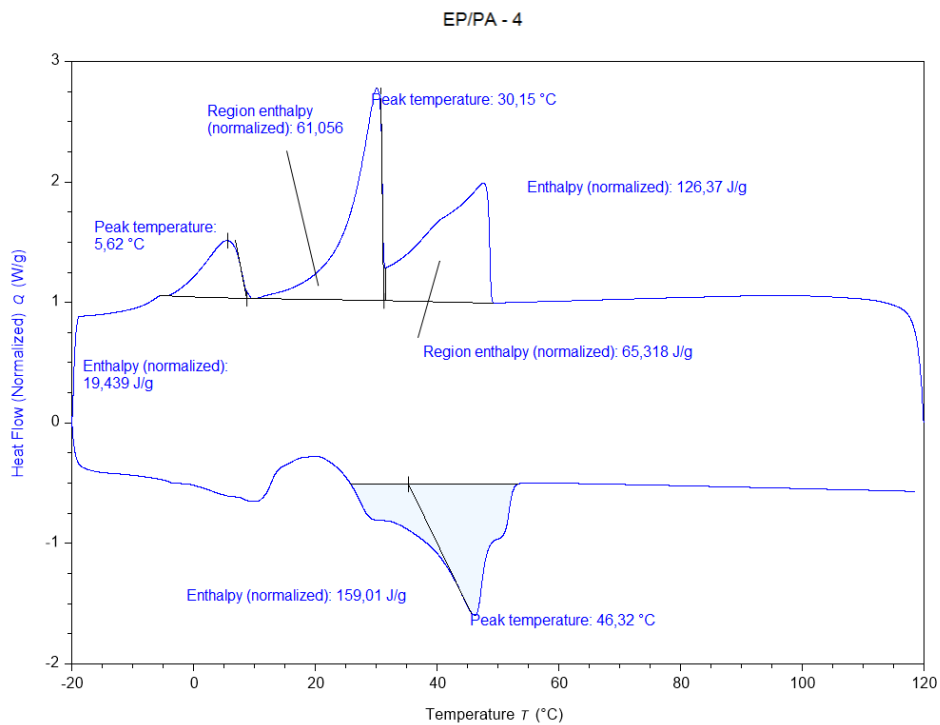
Análisis Heat Cold Heat (HCH)

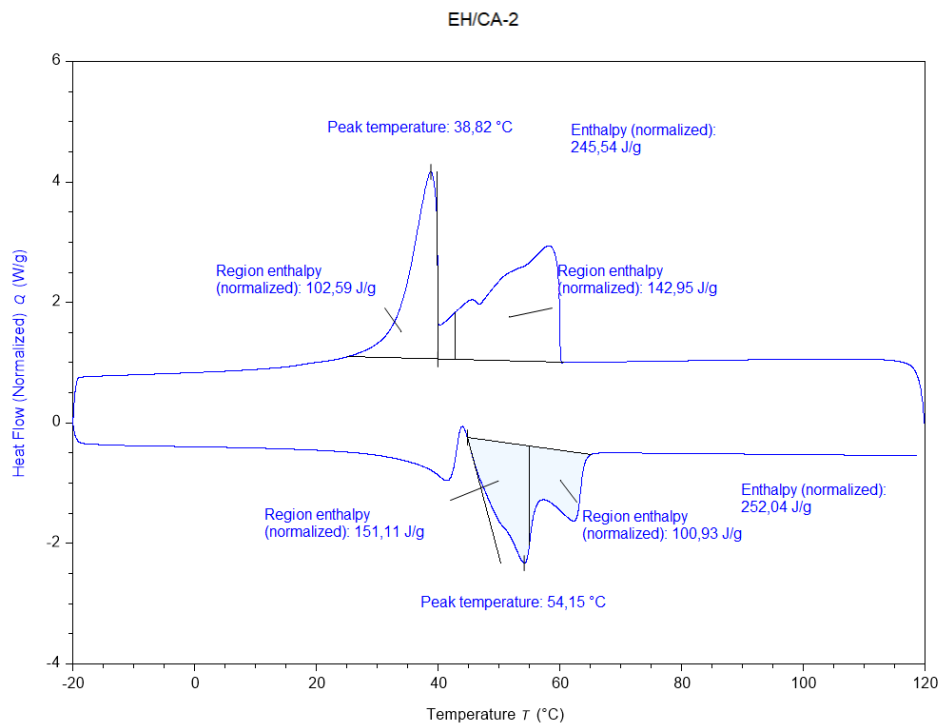
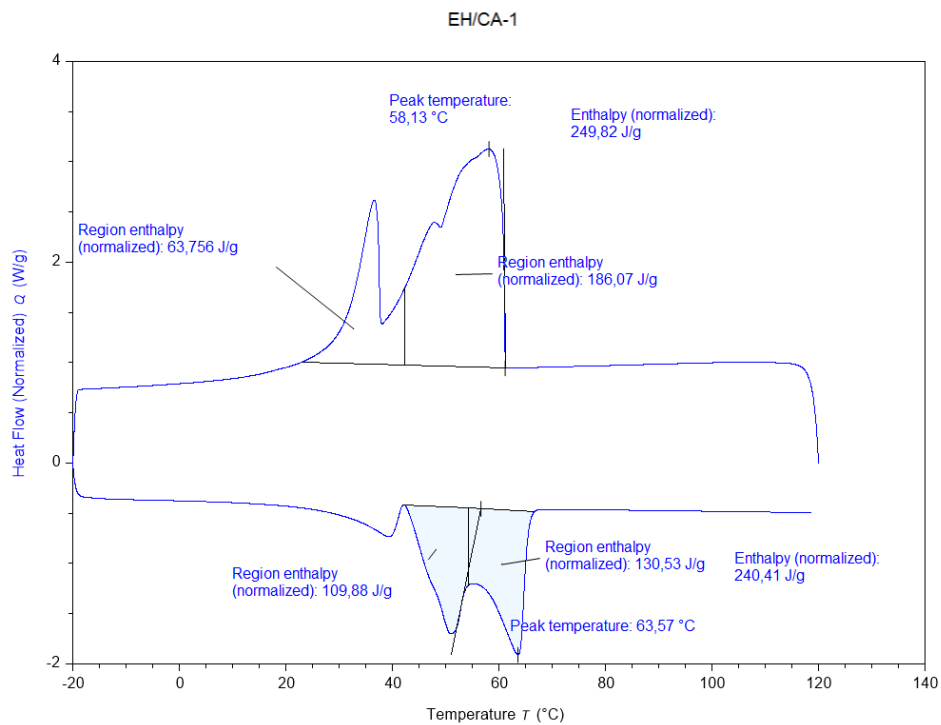


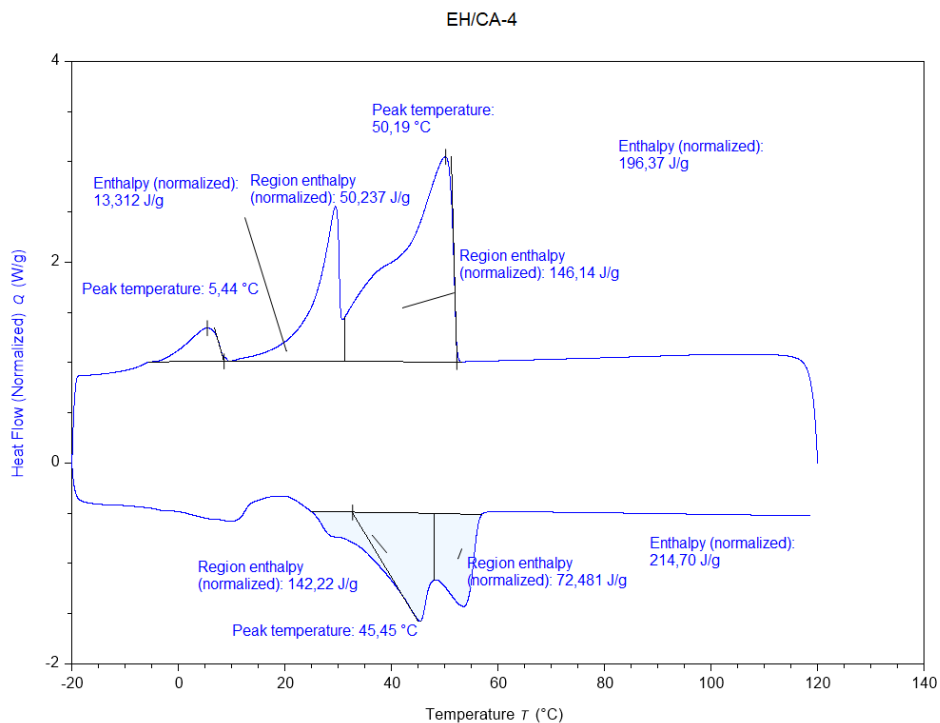
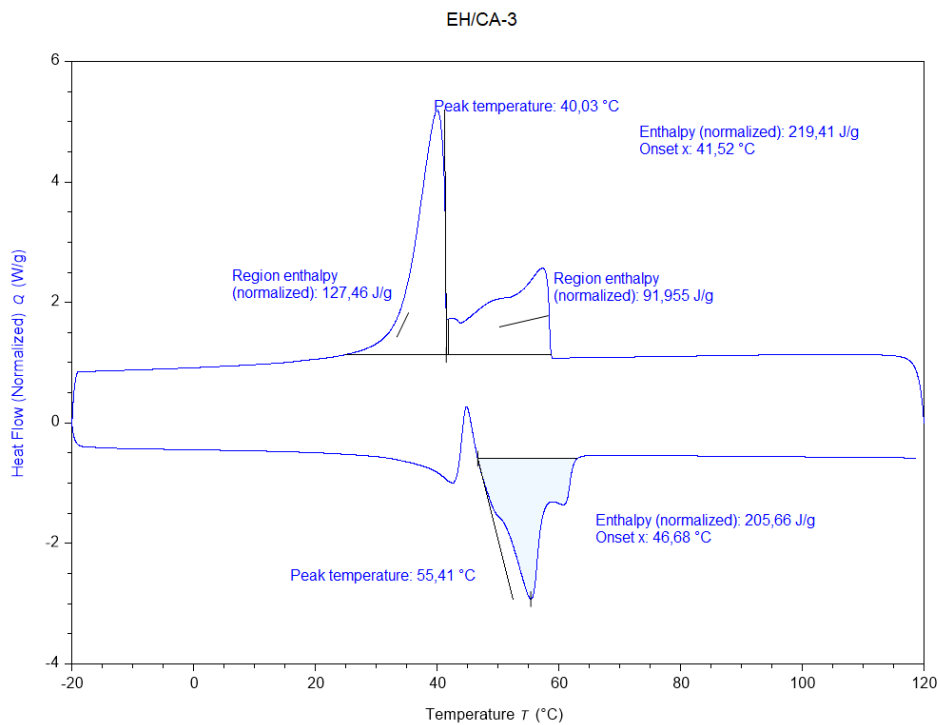


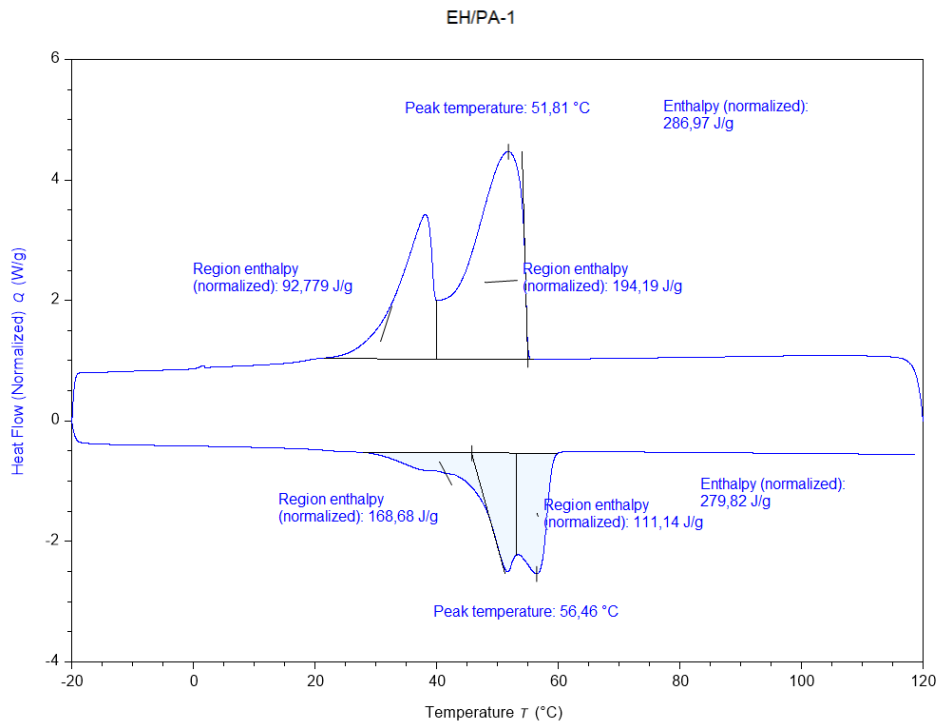
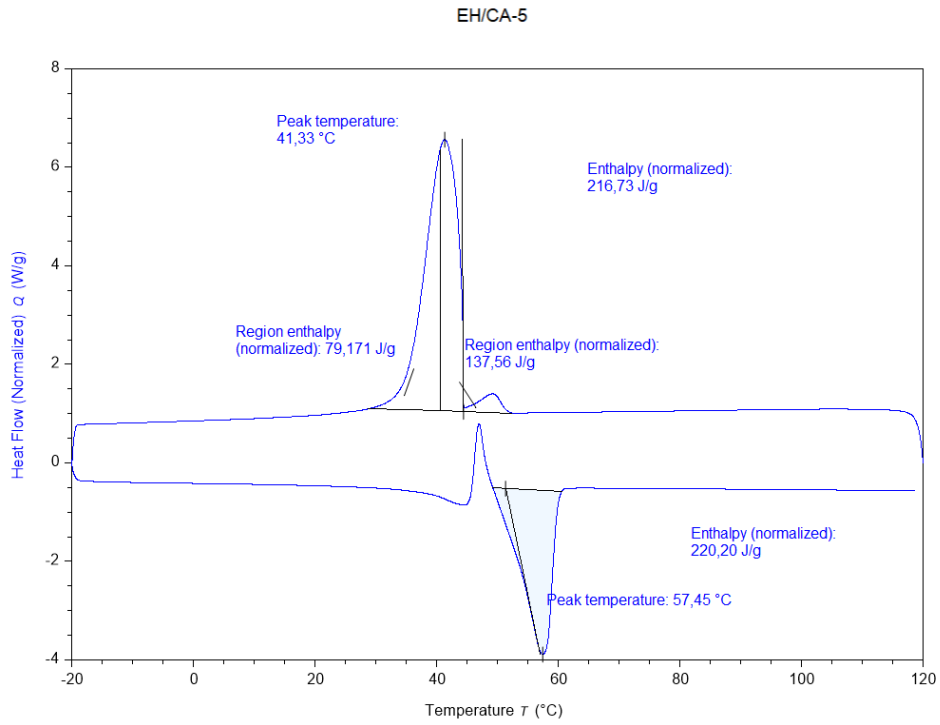


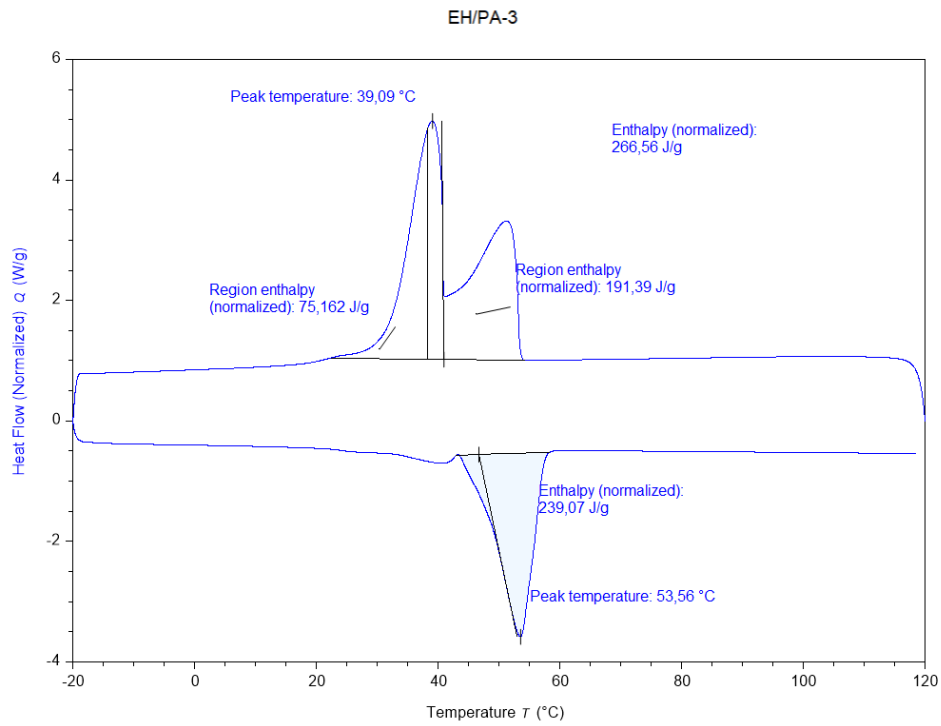
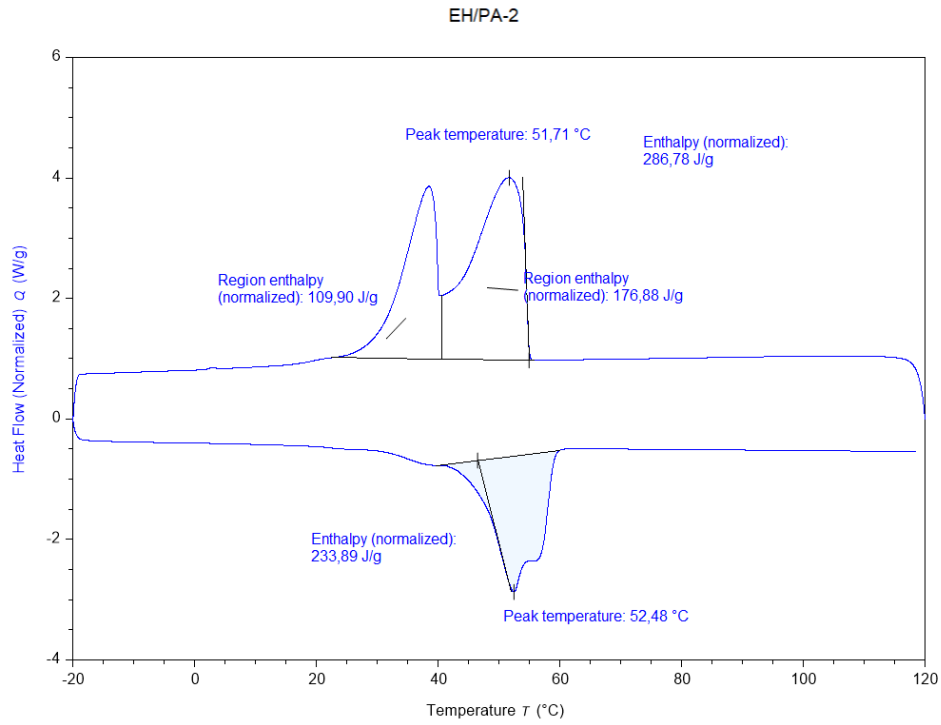


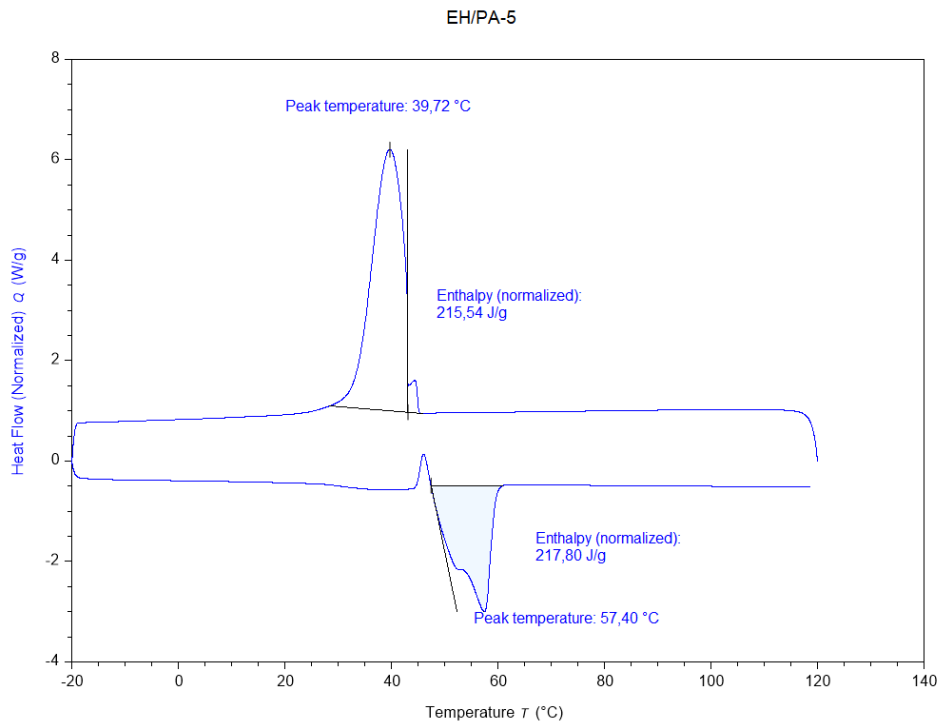
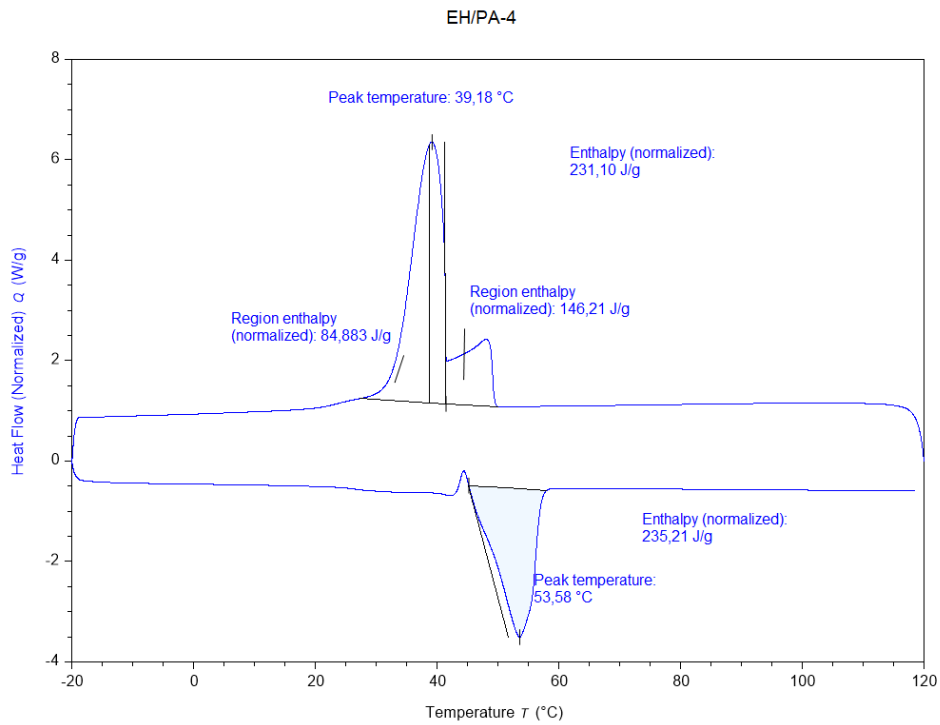






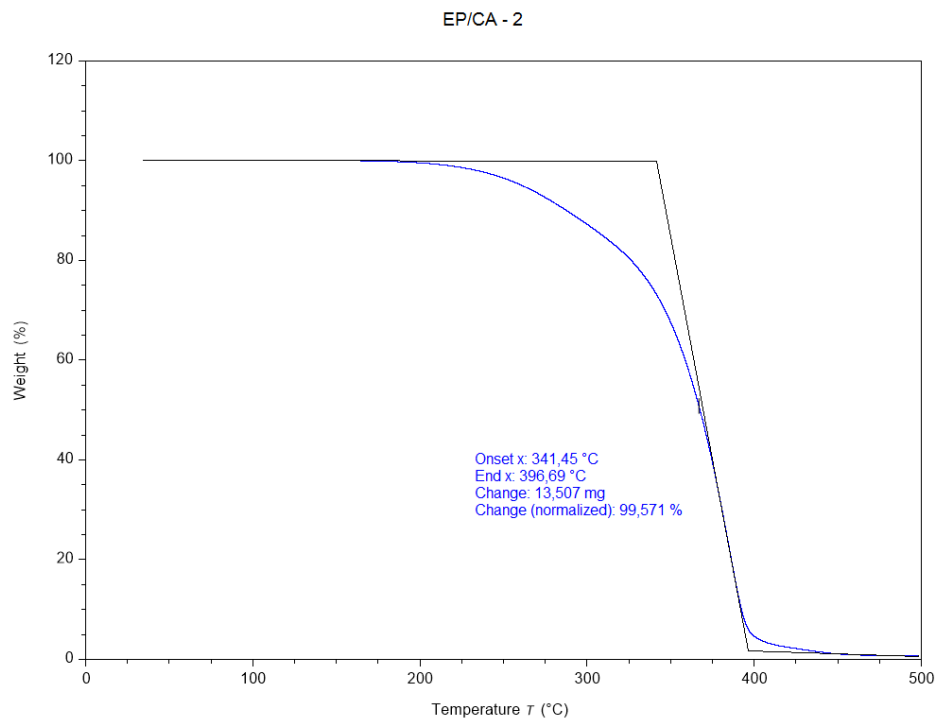
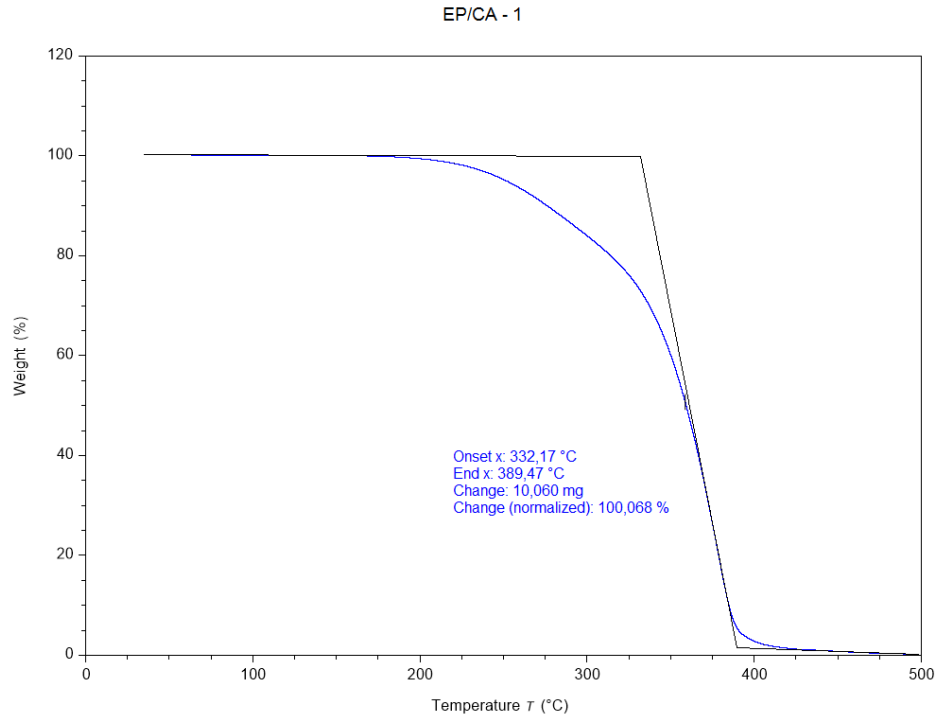




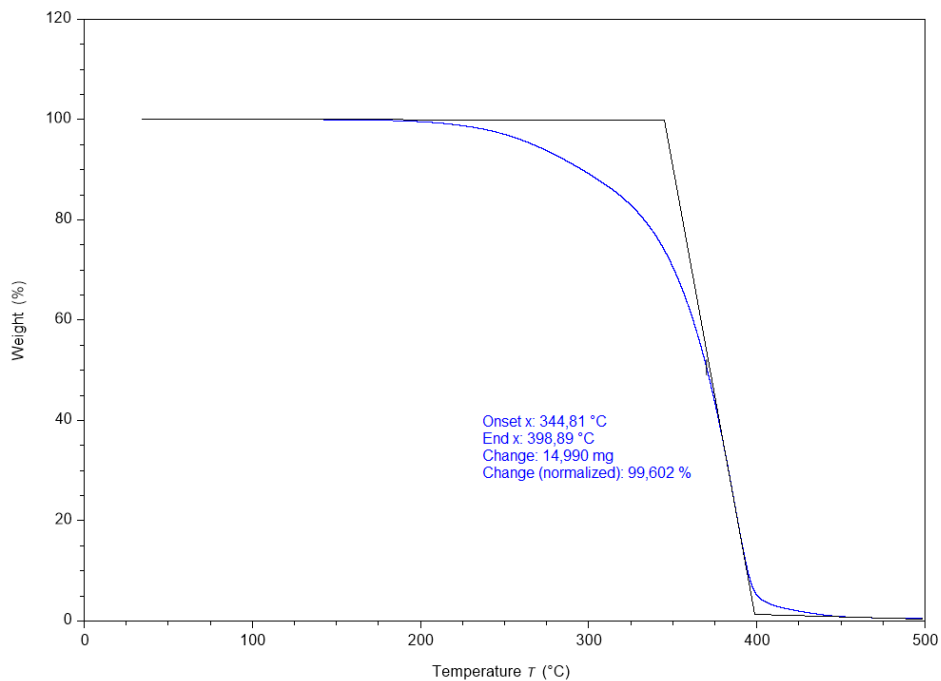


Apéndice C

Análisis termogravimétrico (TGA)



EP/CA - 3



EP/CA - 4

