

MATERIALES DE CAMBIO DE FASE Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Por Dr. C. Francisco Antonio Horta Rangel^{1*}, Nelly Sarai Ramos Reyes² y Dr. C. Arnaldo González Arias³

¹ Universidad de Guanajuato

* <https://orcid.org/0000-0002-0939-2317>

² Investigador independiente

³ Facultad de Física, Universidad de La Habana

<https://orcid.org/0000-0003-3530-1156>

E-mail: arnaldo@fisica.uh.cu, agonzalezarias@gmail.com

Resumen

Se presentó una breve revisión de las características principales de los materiales de cambio de fase (PCM), muy utilizados hoy día para mejorar la eficiencia de dispositivos que emplean la energía solar y se resumieron las principales características del método más utilizado en la literatura para el estudio de sus propiedades térmicas: la calorimetría diferencial de barrido (DSC) en sus dos vertientes principales: mediante flujo de calor (*Heat Flux DSC*) y por compensación de potencia (*Power Compensated DSC*). Los ejemplos de investigaciones contemporáneas muestran cómo su aplicación permite determinar con rapidez y precisión las variaciones en la temperatura de fusión T_f y la entalpía de fusión ΔH_f en los diferentes materiales PCM y el efecto de aditivos o el reciclaje térmico en los alrededores del punto de fusión. Se ratifica la importancia de estudiar tales materiales para determinar su empleo más simple, eficiente y con gastos mínimos de mantenimiento en las diversas fuentes de energía solar

Palabras clave: material de cambio de fase, calorimetría diferencial de barrido, temperatura de fusión, entalpía de cambio de fase.

PHASE CHANGE MATERIALS AND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

Abstract

A brief review of the main characteristics of phase change materials (PCM), widely used today to improve the efficiency of devices that use solar energy, was presented and the main characteristics of the most widely used method in the literature for the study of their thermal properties were summarised: differential scanning calorimetry (DSC) in its two main aspects: Heat Flux DSC (Heat Flux DSC) and Power Compensated DSC (Power Compensated DSC). Examples of contemporary research show how its application allows to quickly and accurately determine the variations in melting temperature T_f and enthalpy of fusion ΔH_f in different PCM materials and the effect of additives or thermal recycling in the vicinity of the melting point. It confirms the importance of studying such materials to determine their simplest, most efficient and low-maintenance use in the various solar energy sources.

Keywords: phase change material, differential scanning calorimetry, melting temperature, phase change enthalpy.

Introducción

Los materiales de cambio de fase o PCM (del inglés Phase Change Materials) se usan cada vez más, en la actualidad, como coadyuvantes para mejorar la eficiencia de diversos dispositivos que emplean la energía solar, así como para muchas otras aplicaciones. Son sustancias orgánicas e inorgánicas, simples o complejas, que se utilizan como reguladores de temperatura en muy diversas aplicaciones. Todos poseen la característica esencial de tener un punto de fusión T_f cercano a la temperatura que se desea regular, junto a un alto valor de la entalpía de fusión ΔH_f . La técnica primordial utilizada para su estudio es la calorimetría diferencial de barrido DSC (del inglés *Differential Scanning Calorimetry*). Por esta causa, se asumió como objetivo de este reporte: Resumir, de forma breve y accesible al lector no familiarizado con estos temas, el estado actual de las investigaciones, así como las principales características de la DSC.

II. Materiales PCM

Hoy día los materiales PCM se emplean en aplicaciones muy diversas para plantas solares, sistemas térmicos espaciales, ropa de invierno, vehículos, viviendas, dispositivos electrónicos, enfriamiento de computadoras y bombas de calor – usadas tanto para enfriar como para calentar viviendas y edificios.

La figura 1 muestra un esquema de un sistema de calefacción solar, entre los muchos existentes, que utiliza un material PCM para almacenar energía. El material se funde cuando hay suficiente calor y solidifica al atenuarse la luz solar, entregando la energía almacenada previamente y extendiendo la eficiencia del dispositivo a los intervalos en que no hay luz.

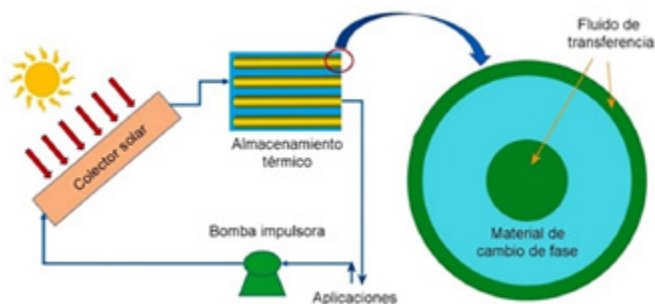


Fig. 1. Sistema de calefacción solar de eficiencia, mejorada con PCM. En este caso la T_f del material es cercana a la temperatura ambiente.

Durante la fusión el PCM absorbe calor del medio ambiente (el calor de cambio de fase). Al solidificar cede el calor absorbido previamente. En ambos casos la temperatura del PCM no varía (figura 2). A veces se emplea el término *calor latente* para designar la energía cedida o absorbida durante el cambio de fase, para diferenciar esa energía del calor sensible, que hace variar la temperatura de la sustancia sin que cambie su estado de agregación o cristalización.

La temperatura de interés puede variar entre 5 y 90 °C para su aplicación en edificios, llega a 40-250 °C en procesos industriales típicos y a 600 °C en las plantas eléctricas solares (Gamisch S. *et al.*, 2023). Un factor a tomar en cuenta en algunos casos, sobre todo si el PCM está en contacto con la atmósfera, es su posible degradación con el paso del tiempo; la degradación puede ocasionar cambios tanto en T_f como en ΔH_f , sobre todo si el material PCM está compuesto por

una mezcla de varias sustancias (Alferez M. P. *et al.*, 2021; Neumann H. *et al.* 2019).

La figura 3 muestra algunos tipos de sustancias PCM utilizadas en diversos intervalos de temperatura, junto con los correspondientes valores ΔH_f . En las tablas 1 y 2 se muestran las características de algunas que se usan en la actualidad o que se han reportado con buenas posibilidades de uso. En la tabla 1, C_p es el calor específico de la sustancia alrededor del punto de fusión.

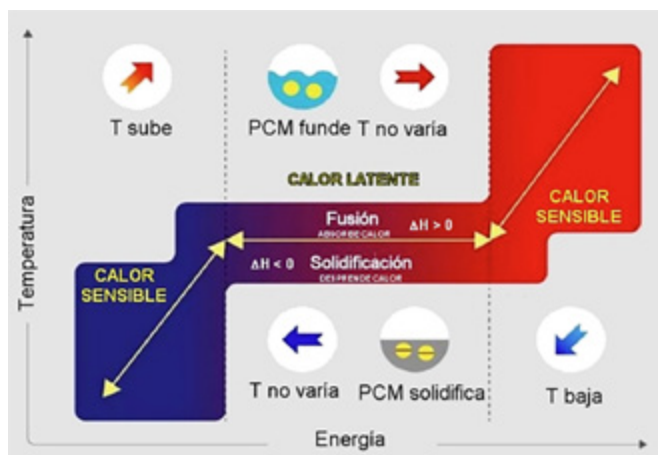


Fig. 2. Comportamiento de un material PCM al variar la temperatura. La temperatura de fusión se escoge de acuerdo con la temperatura que se desea regular.

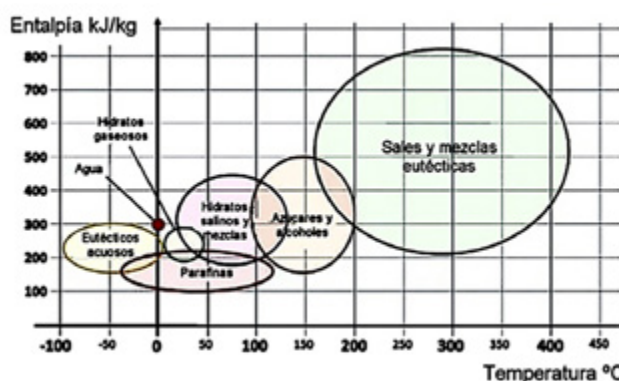


Fig. 3. Intervalos de temperatura de trabajo de diversas sustancias PCM.

Tabla 1. Propiedades de sustancias inorgánicas con potencialidad PCM

Material	Tipo	T_f (°C)	ΔH_f (kJ/kg)	C_p (kJ/kg·K)
KFH_2O	Hidrato salino	18,5	231	1,84 (s), 2,39 (l)
$Mn(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$	Hidrato salino	25,8	125,9	----
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	Hidrato salino	29,7	171	1,45 (s)
$CaCl_2 \cdot 6H_2O + MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (2:1)	Eutéctico	25	127	----
48% $CaCl_2$ + 4.3% $NaCl$ + 0.4% KCl + 47.3% H_2O	Eutéctico	26,8	188	----

Tabla 2. Propiedades térmicas de sustancias orgánicas PCM

Material	T_f (°C)	ΔH_f (kJ/kg)
Parafina C_{16} - C_{18}	20-22	152
Parafina C_{13} - C_{24}	22-24	189
Parafina C_{18}	28	244
Butil estearato	19	140
1-Dodecanol	26	200
n-Octadecano	28	200
Vinil estearato	27-29	122
Dimetil sabacato	21	1,20-135
Poliglicol E600	22	127.2
45/55 caprico + ácido laurico	21	143
Propil palmitato Octadecil	19	186
3-mencaptopropilato	21	143

III. Calorimetría diferencial de barrido

El método por excelencia para investigar las propiedades térmicas de los PCM es la DSC, que exhibe dos vertientes principales: la calorimetría mediante flujo de calor (*Heat Flux DSC*) (figura 4) y la calorimetría por compensación de potencia (*Power Compensated DSC*) (Ghanbari E. *et al.* 2023; Kodre KV, *et al.* 2014; Müller L. *et al.* 2020).

Diversas investigaciones contemporáneas muestran cómo la DSC, en cualquiera de sus variantes, permite determinar con precisión las variaciones en la temperatura de fusión T_f y la entalpía de fusión ΔH_f de los PCM, tanto en materiales puros como en mezclas. También permite estudiar con facilidad y precisión otras particularidades como el efecto de aditivos o el reciclaje térmico en los alrededores del punto de fusión. Por estas razones resulta oportuno revisar brevemente las principales características de ambas vertientes.

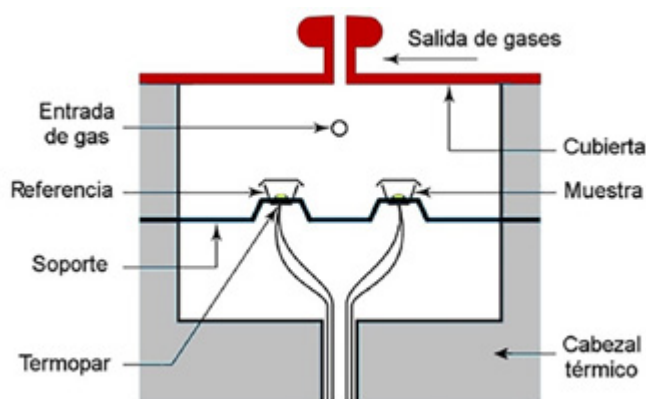


Fig. 4. DSC mediante flujo de calor (HF DSC).

El sistema mediante flujo de calor consiste, esencialmente, en el empleo de un equipo de análisis térmico diferencial calibrado para hacer lecturas de flujo de calor con precisión en función del área de los picos. El cabezal térmico se calienta a rapidez constante dentro de un horno y la diferencia de temperaturas entre muestra y referencia se mide continuamente, mediante termopares o termómetros de resistencia. El área de los picos es proporcional al calor evolucionado durante cualquier proceso; midiendo esas áreas con precisión es posible determinar los calores evolucionados en forma cuantitativa (figura 5).



Fig. 5. Picos que pueden aparecer en el termograma a partir de una muestra analizada mediante HF DSC. El equipo se puede calibrar de manera que el área encerrada por los picos sea proporcional al calor evolucionado en cada proceso.

En el método de compensación de potencia lo que se mide es la potencia adicional que se debe añadir para mantener muestra y referencia a la misma temperatura durante el calentamiento a rapidez constante. Esto se logra mediante resistencias calefactoras adicionales colocadas en la muestra, que registran continuamente la potencia añadida mediante un sistema electrónico adecuado, que va conectado a los sensores de temperatura (figura 6).

El ΔH_f se calcula por medios electrónicos a partir de la potencia en exceso añadida a la muestra durante el proceso de fusión, para mantener el incremento constante de temperatura que tiene lugar en la referencia. En el método de compensación de potencia es usual registrar los picos endotérmicos hacia la parte positiva del gráfico, pues se registra la potencia entregada.

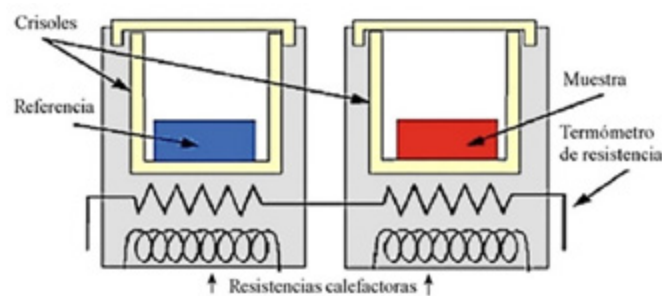


Fig. 6. DSC por compensación de potencia (PC DSC).

IV. Ejemplos de investigaciones

Además de determinar T_f y ΔH_f en sustancias simples, la DSC se ha utilizado para estudiar materiales porosos (conocidos como materiales de forma estabilizada, ss-PCM) (Zhang, S. *et al.*, 2021) en temas relacionados con la construcción de edificios (Ikutegbe, C.A. & Farid, M.M., 2020), para el estudio de la estabilidad térmica de baterías (Luo, J. *et al.*, 2022), en métodos de encapsulación (Huang, Y. *et al.*, 2023) y en el estudio de mezclas, composites y nanopartículas como potenciadores para mejorar las propiedades de los PCM (Tariq, S.L. *et al.*, 2020).

Ha aportado resultados en relación con los sistemas de almacenaje de energía solar, pues regularmente, siguen apareciendo nuevos materiales con posibilidades de ser utilizados en estos sistemas. Sirva de ejemplo un artículo reciente, publicado en la Royal Society of Chemistry (Zhang, Q. *et al.*, 2023), que muestra los resultados del estudio de la mezcla eutéctica formada a partir de sulfato de magnesio $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y del sulfato doble de aluminio y amonio $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, con $T_f = 76,4^\circ\text{C}$ y $\Delta H_f = 189,4 \text{ J/g}$.

Para mejorar el sobreenfriamiento de la mezcla se estudiaron como aditivos, los agentes de nucleación sulfato doble de potasio aluminio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio y fluoruro de calcio y como agentes espesantes, el alginato de sodio y almidón soluble. La figura 7 muestra una de las diversas curvas DSC obtenidas.

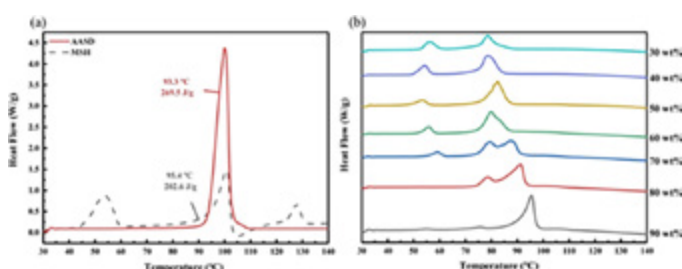


Fig. 7. A la izquierda, curvas DSC de los sulfatos puros: AASD, sulfato doble de aluminio y amonio; MSH, sulfato de magnesio. A la derecha, mezcla de ambos a partir del sulfato doble.

Los autores concluyen que la proporción 55/45 % es la que ofrece mejores resultados, con un sobreenfriamiento de casi 12°C en relación con la sal doble. El cambio de fase tiene lugar a los $76,4^\circ\text{C}$, con un ΔH_f de $189,4 \text{ J/g}$. Fue posible obtener sobreenfriamientos superiores usando aditivos, pero a costa de una reducción del ΔH_f y de una disminución del sobreenfriamiento, al efectuar estudios de reciclaje térmico durante 50 ciclos.

V. Conclusiones

Los materiales PCM representan una forma de mejorar notablemente la eficiencia de diversas fuentes de energía solar mediante métodos relativamente simples y que requieren gastos mínimos de mantenimiento. En la actualidad, el método por excelencia para investigar estos materiales es la calorimetría diferencial de barrido, que permite determinar con gran precisión las variaciones en la temperatura y entalpía de fusión, el efecto de aditivos para mejorar las

propiedades e, incluso, cómo el reciclaje térmico afecta las propiedades de estos materiales.

VI. Referencias bibliográficas

- Alferez Luna, M.P.; Neumann, H. & Gschwander S. (2021). Stability Study of Erythritol as Phase Change Material for Medium Temperature Thermal Applications. *Appl. Sci.* 11 (12), 5448. <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/12/5448>
- Gamisch S. *et al.* (2023). Thermal Storage: From Low-to-High-Temperature Systems. *Energy Technol.* 11 2300544. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ente.202300544>
- Ghanbari E.; Picken, S.J.; van Esch, J.H. (2023). Analysis of differential scanning calorimetry (DSC): determining the transition temperatures, and enthalpy and heat capacity changes in multicomponent systems by analytical model fitting. *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12356-1>
- Huang, Y.; Stonehouse, A. & Abeykoon, C. (2023). Encapsulation methods for phase change materials – A critical review. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 200, 123458. https://www.researchgate.net/publication/364758323_Encapsulation_methods_for_phase_change_materials_-_A_critical_review
- Ikutegbe C.A. and Farid M.M. (2020). Application of phase change material foam composites in the built environment: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 131 110008. https://www.researchgate.net/publication/342758567_Application_of_phase_change_material_foam_composites_in_the_built_environment_A_critical_review
- Kodre KV; Attarde, S.R.; Yendhe, P.R.; Patil, R.Y. & Barge, V.U. (2014). Differential Scanning Calorimetry: A Review. *Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis*. 3(3). <https://www.iomcworld.org/articles/differential-scanning-calorimetry.pdf>
- Luo, J.; Zou, D.; Wang, Y.; Wang, S & Huang, L. (2022). Battery thermal management systems (BTMs) based on phase change material (PCM): A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal* 430(1) 132741. https://www.researchgate.net/publication/354952381_Battery_thermal_management_systems_BTMs_based_on_phase_change_material_PCM_A_comprehensive_review
- Müller, L; Rubio Pérez, G. Bach, A.; Muñoz Rujas N.; Aguilar, F. & Worlitschek, J. (2020). Consistent DSC and TGA Methodology as Basis for the Measurement and Comparison of Thermo-Physical Properties of Phase Change Materials. *Materials* 13 4486. <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/20/4486>
- Neumann H; Burger, D; Taftanazi, Y. & Luna, M.P.A. (2019). Thermal stability enhancement of d-mannitol for latent heat storage applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 200 109913. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092702481930234X>
- Tariq, S.L.; Ali, H.M.; Akram, M.A. & Janjua, M.M. (2020). Nanoparticles enhanced phase change materials (NePCM)-A recent review. *Applied Thermal Engineering* 176 115305. https://www.researchgate.net/publication/340795389_Nanoparticles_enhanced_Phase_Change_Materials_NePCMs-A_Recent_Review

Zhang, Q; Li, Y; Song, J.; Zhang, X.L.; Wu, X; Liu, C. & Li, Y. (2023). Study on preparation and thermal properties of new inorganic eutectic binary composite phase change materials. *RSC Adv.* 13 16837. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/ra/d3ra01118f>

Zhang, S.; Feng, D.; Shi, L.; Wang, L.; Jin, Y & Tian, L. (2021). A review of phase change heat transfer in shape-stabilized phase change materials (ssPCMs) based on porous supports for thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 135 110127. <https://research.nottingham.edu.cn/en/publications/a-review-of-phase-change-heat-transfer-in-shape-stabilized-phase->

Conflicto de intereses: Los autores no declaran conflicto de intereses vinculados a la investigación presentada.

Contribución de los autores

Conceptualización, Curación de Datos, Análisis Formal, Investigación, Metodología: Francisco Antonio Horta Rangel, Nelly Sarai Ramos Reyes y Arnaldo González Arias.

Supervisión, Redacción – borrador original: Arnaldo González Arias.

Redacción – revisión y edición: Francisco Antonio Horta Rangel, Nelly Sarai Ramos Reyes y Arnaldo González Arias.

Recibido: 30 abril de 2024

Aceptado: 25 de mayo de 2024