

TESIS DOCTORAL



**UNIVERSIDAD
DE BURGOS**

Investigación sobre el equilibrio de fases de nuevos materiales y
fluidos renovables para usos energéticos mediante técnicas
experimentales

GABRIEL RUBIO PÉREZ

DIRECTORES:

Dr. Fernando Aguilar Romero

Dra. Natalia Muñoz Rujas

Burgos, 2023



UNIVERSIDAD DE BURGOS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELECTROMECÁNICA

Dr. FERNANDO AGUILAR ROMERO y Dra. NATALIA MUÑOZ RUJAS, Profesores Titulares de Universidad del Área de Máquinas y Motores Térmicos del Departamento de Ingeniería Electromecánica, de la Universidad de Burgos,

CERTIFICAN QUE

La presente memoria "*Investigación sobre el equilibrio de fases de nuevos materiales y fluidos renovables para usos energéticos mediante técnicas experimentales*" ha sido realizada por D. GABRIEL RUBIO PÉREZ bajo nuestra dirección dentro del Programa de Doctorado de Investigación en Ingeniería Termodinámica de Fluidos (interuniversitario) de la Universidad de Burgos y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor por la Universidad de Burgos. Esta memoria cuenta con nuestro informe favorable.

Y para que conste y en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Burgos a 19 de Mayo de 2023.

Fdo.: Fernando Aguilar Romero

Fdo: Natalia Muñoz Rujas

Dedicatoria

A Tomás y Sara

Gracias por enseñarme
el arte de vivir
y a vivir con arte

No cansarse nunca de estar empezando siempre

VENERABLE P. TOMÁS MORALES, S.J.

Agradecimientos

Si estoy hoy escribiendo estas palabras, es solo gracias a todos aquellos que me habéis ayudado a recorrer este camino. Me gustaría daros profundamente las gracias.

Gracias a ti, Natalia, por ser mi compañera incansable en esta larga travesía. Me siento muy privilegiado de poder tenerte no solo como compañera, sino como mentora y amiga. Sin ti, esto no habría sido posible, y sabes que no estoy diciendo más que la verdad.

Gracias a ti, Fernando, por seguir a mi lado, apostando por mí. Estoy convencido de que tu corazón es tan grande como tus deseos de tener una buena conversación. Por más años juntos de fructífero trabajo.

Gracias a vosotros, Mohamed, Raúl y Eduardo. Por las buenas conversaciones de laboratorio, por los buenos viajes compartidos y por las buenas lecciones de vida aprendidas. A pesar de la distancia, os llevo siempre muy cerca del corazón.

Gracias a ti, Luisa, por recibirme, acogerme y darme semejante oportunidad. Sabías que somos un grupo pequeño, pero apostaste por mí. Siempre existe la posibilidad de hacerlo mejor, pero espero haber sido capaz de hacerte sentir, aunque sea un poco, que todo esto ha merecido la pena.

Gracias a vosotros, Jörg, Anastasia, Lukas, Rebecca, Oliver, Janine y todo el equipo de Suiza. No solo crecí a nivel profesional con vosotros: fue toda una experiencia de maduración vital. Espero profundamente que nuestra colaboración y amistad perdure con los años

Gracias a vosotras, Inés, Camila, Adela, Rebeca, Marc y todo el equipo de Barcelona, por acogerme con semejante generosidad. Ofrecí lo poco que puedo dar y vosotras os disteis por entero. Todo un privilegio para mí. Por más años de fructífera colaboración.

Gracias a ti, Maira, por tu paso discreto pero crucial por mi tesis. Jamás pensé que nuestros caminos se cruzarían, pero la vida lo ha querido así, y estoy profundamente agradecido. Aprovechémoslo para recorrer camino juntos. Esto no ha hecho más que empezar.

Gracias a vosotros, Naira, Sara, Marta, Miriam, Sofía, Marina, María, Gabri, Aarón, Carlos, Miguel, Paco, Cristian y Michael. He redescubierto vuestra amistad en mis momentos más bajos, y ha sido un regalo de inmenso valor. Espero poder corresponder a todo lo que me dais.

Gracias a vosotros, Dani y Belén, Diego, Pablo, Diego y Mauri. Han sido años difíciles y me habéis ayudado a dar cada uno de los pasos con vuestra amistad, cercanía y confianza. No podría tener amigos mejores.

Gracias a vosotros, Jesús Carlos, Rafa y Blanca Rosa. Una etapa más de mi vida, y ahí seguís, a mi lado. Sabéis que sois tesoros para mí. Sigo dando gracias a Dios cada día por ponerlos en mi vida.

Gracias a vosotros, hermanos de Cruzada, Milicia, Juan Pablo II y todo el Movimiento Santa María. Las cosas grandes solo se hacen con el apoyo de la familia, y tengo el privilegio de poder llamarlos mi familia espiritual. No hay regalo semejante.

Gracias a vosotros, por supuesto, papá y mamá. Habéis aguantado mis risas y mis penas, mis gozos y mis enfados, y siempre con inmensa paciencia y amor incondicional. En estos cinco años hemos crecido en cercanía, si acaso eso es posible, y a todos los niveles. No cambiaría nada de lo sucedido si por ello nos queremos más y mejor. Os quiero, mucho.

Y gracias a ti, Padre, por permitirme vivir semejante experiencia. Tú has guiado mis pasos hasta aquí: pongo mis próximos pasos también en tus manos. Solo tú conoces los esfuerzos dedicados y los frutos que de esta Tesis surgirán. Ayúdame a vivir lo que sueñas para mí con profunda paz.

Creo, Señor, pero aumenta mi fe.

El desarrollo de esta Tesis se enmarca en las actividades realizadas por la Red Española de Almacenamiento de Energía Térmica (RedTES), que ha sido financiada de nuevo recientemente para los próximos años (ayuda RED2022-134219-T) por la Agencia Estatal de Investigación mediante las ayudas 2022 a “Redes de Investigación” en el marco del Programa Estatal para Impulsar la Investigación Científico-Técnica y su Transferencia, del Plan Estatal de Investigación Científica, Técnica y de Innovación 2021-2023. Quiero agradecer profundamente a la RedTES toda la ayuda que me han brindado sus miembros, tanto material como humana, sin la cual el desarrollo de esta Tesis no habría sido posible.

También quiero agradecer al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades la financiación obtenida estos años mediante una beca de Formación del Profesorado Universitario (FPU), convocatoria 2018, que me ha permitido llevar a cabo todo el trabajo realizado estos años.

Índice

INTRODUCCIÓN	1
INTRODUCCIÓN	2
ACTIVIDADES REALIZADAS DURANTE EL DESARROLLO DE LA TESIS DOCTORAL	2
ESTRUCTURA DE LA PRESENTE MEMORIA	4
INTRODUCTION	7
INTRODUCTION	8
ACTIVITIES CARRIED OUT DURING THE DEVELOPMENT OF THE DOCTORAL THESIS	8
STRUCTURE OF THIS REPORT	10
1. HIPÓTESIS DE PARTIDA Y OBJETIVOS	13
1. CONTEXTO ENERGÉTICO GLOBAL	14
2. EL PAPEL DEL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	14
3. EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA TÉRMICA.....	15
4. MATERIALES DE CAMBIO DE FASE	16
5. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	18
6. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DOCUMENTADAS.....	18
7. REFERENCIAS	19
1. STARTING HYPOTHESIS AND OBJECTIVES.....	25
1. GLOBAL ENERGY CONTEXT	26
2. THE ROLE OF ENERGY STORAGE	26
3. THERMAL ENERGY STORAGE	27
4. PHASE CHANGE MATERIALS	28
5. OBJECTIVES OF THE DOCTORAL THESIS	29
6. REPORTED EXPERIMENTAL TECHNIQUES	30
7. REFERENCES	30
2. FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS DEL EQUILIBRIO DE FASES SÓLIDO-LÍQUIDO	35
1. CONDICIONES PARA EL EQUILIBRIO.....	36
1. LA REGLA DE FASES	38
2. CONDICIONES DE ESTABILIDAD	39
3. FUNDAMENTOS DE LA REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS DIAGRAMAS DE FASE DE SISTEMAS DE UN SOLO COMPONENTE.....	41
3.1. <i>Polimorfismo en sistemas de un solo componente.....</i>	<i>44</i>
4. FUNDAMENTOS DE LA REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS DIAGRAMAS DE FASE DE SISTEMAS DE DOS COMPONENTES	46
4.1. <i>Sistemas con un punto eutéctico simple.....</i>	<i>51</i>
4.2. <i>Sistemas con un compuesto de fusión congruente.....</i>	<i>56</i>
4.3. <i>Sistemas con un compuesto de fusión incongruente.....</i>	<i>58</i>
4.4. <i>El fenómeno del sub-cooling</i>	<i>60</i>
4.5. <i>Polimorfismo en sistemas de dos componentes.....</i>	<i>61</i>
5. REFERENCIAS	63
3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO ISÓBARO DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE (PCMS)	65
1. INTRODUCCIÓN	66

2.	TÉCNICA EXPERIMENTAL DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	66
3.	DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	70
3.1.	<i>Equipos empleados</i>	70
3.1.1.	NETZSCH DSC 214 Polyma (Burgos, España)	70
3.1.2.	Mettler Toledo DSC823e y DSC3+ (Lucerna, Suiza)	72
3.1.3.	Mettler Toledo DSC822e 3+ (Barcelona, España).....	73
3.2.	<i>Procedimiento de calibración del equipo</i>	74
3.3.	<i>Procedimiento experimental de medida con un equipo DSC</i>	75
3.3.1.	Pasos preliminares	76
3.3.2.	Preparación de las muestras	76
3.3.3.	Programa de temperaturas	77
3.3.4.	Realización de las medidas.....	77
3.3.5.	Análisis de resultados.....	78
4.	DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL CALOR ESPECÍFICO MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	79
4.1.	<i>Método dinámico</i>	81
4.2.	<i>Método isostep</i>	82
4.3.	<i>Método de áreas</i>	82
5.	DESARROLLO DE LOS DIAGRAMAS DE FASE DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE (PCM)	83
5.1.	<i>Preparación de muestras</i>	85
5.2.	<i>Programa de temperaturas</i>	86
5.3.	<i>Análisis de resultados</i>	86
5.4.	<i>Graficado del diagrama de fase</i>	87
6.	DESARROLLO DE LOS DIAGRAMAS DE TAMMANN DE LOS MATERIALES DE CAMBIO DE FASE (PCM)	88
6.1.	<i>Análisis de resultados</i>	88
6.2.	<i>Graficado del diagrama de Tammann</i>	89
7.	DESARROLLO DE LOS DIAGRAMAS DINÁMICOS TEMPERATURA-TIEMPO-TRANSFORMACIÓN (DTTT) DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE (PCM).....	90
7.1.	<i>Programa de temperaturas</i>	93
7.2.	<i>Análisis de resultados</i>	95
7.3.	<i>Representación de los diagramas DTTT</i>	95
8.	AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.....	96
8.1.	<i>Modelos predictivos</i>	96
8.2.	<i>Ecuaciones de ajuste</i>	97
8.3.	<i>Modelos de ajuste</i>	99
8.3.1.	Modelo de Wilson.....	99
8.3.2.	Modelo NRTL.....	100
9.	REFERENCIAS	101

4. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE LOS MATERIALES DE CAMBIO DE FASE (PCMS). ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO..... 105

1.	INTRODUCCIÓN	106
2.	TÉCNICA EXPERIMENTAL DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	106
3.	DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	108
3.1.	<i>Equipo empleado</i>	108
3.2.	<i>Procedimiento de calibración del equipo</i>	110
3.3.	<i>Procedimiento experimental de medida con un equipo TGA</i>	110
3.3.1.	Pasos preliminares	110
3.3.2.	Medida en blanco	111
3.3.3.	Preparación de muestras	111
3.3.4.	Programa de temperaturas	112
3.3.5.	Realización de las medidas.....	113
3.3.6.	Análisis de resultados.....	113
4.	REFERENCIAS	115

5. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DENSIDAD Y LA VISCOSIDAD A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE LOS MATERIALES DE CAMBIO DE FASE (PCMS) 117

1.	INTRODUCCIÓN	118
----	--------------------	-----

2.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE MEDIDA DE DENSIDAD Y VISCOSIDAD	120
2.1.	<i>Técnicas de medida experimentales de la densidad</i>	120
2.1.1.	Medida de la densidad mediante tubo en U vibrante.....	121
2.2.	<i>Técnicas de medida experimentales de la viscosidad</i>	123
2.2.1.	Medida de la viscosidad mediante viscosímetro de rotación. Viscosímetro Stabinger.....	124
2.2.2.	Medida de la viscosidad mediante viscosímetro de rotación. Viscosímetro de plato y cono	126
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE MEDIDA DE LA DENSIDAD Y LA VISCOSIDAD A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.....	127
3.1.	<i>Equipo empleado para la medida de la densidad y la viscosidad: viscosímetro Stabinger</i> 127	
3.1.1.	Procedimiento de calibración del equipo Stabinger	128
3.1.2.	Procedimiento experimental de medida con el equipo Stabinger	130
3.2.	<i>Equipo empleado para la medida de la viscosidad: viscosímetro de plato y cono</i>	133
3.2.1.	Procedimiento de calibración del viscosímetro de plato y cono.....	134
3.2.2.	Procedimiento experimental de medida con el viscosímetro de plato y cono	135
4.	AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.....	137
4.1.	<i>Ajuste de los datos de densidad</i>	137
4.2.	<i>Ajuste de los datos de viscosidad</i>	137
5.	REFERENCIAS	138
6. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LOS MATERIALES DE CAMBIO DE FASE (PCMS)		141
1.	INTRODUCCIÓN	142
2.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	143
2.1.	<i>Medida de la conductividad térmica mediante la técnica del hilo caliente (THW)</i>	144
2.2.	<i>Medida de la conductividad térmica mediante la técnica del puente caliente (THB)</i>	147
3.	DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	149
3.1.	<i>Equipo empleado: conductímetro de hilo caliente KD2 Pro</i>	149
3.1.1.	Procedimiento de medida con el conductímetro de hilo caliente KD2 Pro	150
3.2.	<i>Equipo empleado: conductímetro de puente caliente THB 100</i>	152
3.2.1.	Procedimiento de medida con el conductímetro de puente caliente THB 100.....	153
4.	REFERENCIAS	156
7. PRODUCCIÓN Y ESTUDIO DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE MEJORADOS CON NANOPARTÍCULAS (NEPCM)		159
1.	INTRODUCCIÓN	160
2.	PRODUCCIÓN DE PCMS MEJORADOS CON NANOPARTÍCULAS (NEPCM).....	161
3.	TÉCNICA DE MEDIDA: CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	162
4.	TÉCNICA DE MEDIDA: CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE HILO CALIENTE (THW)	162
5.	TÉCNICA DE MEDIDA: ESPECTROMETRÍA POR INFRARROJOS (FTIR)	163
6.	REFERENCIAS	165
8. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE TEMPERATURA Y ENTALPIA DE FUSIÓN MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....		167
1.	JUSTIFICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA	168
2.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) A PRESIÓN ATMOSFÉRICA ...	170
3.	REFERENCIAS	174
9. RESULTADOS GRÁFICOS EXPERIMENTALES DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) ...		177
1.	EQUIPOS Y MATERIALES	178
2.	RESULTADOS GRÁFICOS EXPERIMENTALES DE DIAGRAMAS DE FASE Y DIAGRAMAS DE TAMMANN	178
2.1.	<i>Estearato de etilo con ácido cáprico</i>	179
2.2.	<i>Miristato de etilo con ácido cáprico</i>	183
2.3.	<i>Miristato de etilo con ácido láurico</i>	187
2.4.	<i>Miristato de etilo con ácido undecílico</i>	191
3.	RESULTADOS GRÁFICOS EXPERIMENTALES DE DIAGRAMAS DINÁMICOS DE TEMPERATURA-TIEMPO-TRANSFORMACIÓN (DTTT).....	195
3.1.	<i>Diagrama DTTT de la mezcla AL+AP $x = 0$</i>	196
3.2.	<i>Diagrama DTTT de la mezcla AL+AP $x = 0.16$</i>	198

3.3.	<i>Diagrama DTTT de la mezcla AL+AP x = 0.25</i>	200
4.	REFERENCIAS	202
10.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ESTABILIDAD TÉRMICA MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	205
1.	JUSTIFICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA	206
2.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) A PRESIÓN ATMOSFÉRICA	207
3.	REFERENCIAS	212
11.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DENSIDAD, EXPANSIVIDAD ISOBÁRICA Y VISCOSIDAD DINÁMICA Y CINEMÁTICA	215
1.	EQUIPOS Y MATERIALES	216
2.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DENSIDAD A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.....	216
2.1.	<i>Resultados experimentales del coeficiente de expansividad isobárica a presión atmosférica</i> 221	
3.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE VISCOSIDAD A PRESIÓN ATMOSFÉRICA	222
3.1.	<i>Resultados experimentales de viscosidad dinámica mediante el empleo del viscosímetro Stabinger</i>	222
3.2.	<i>Resultados experimentales de viscosidad dinámica mediante el empleo del viscosímetro de plato y cono</i>	225
3.3.	<i>Resultados experimentales de viscosidad cinemática mediante el empleo del viscosímetro Stabinger</i>	228
4.	REFERENCIAS	230
12.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA MEDIANTE CONDUCTIVÍMETRO DE PUENTE CALIENTE (THB)	231
1.	MATERIALES	232
2.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	232
3.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DIFUSIVIDAD TÉRMICA	233
13.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE EVALUACIÓN DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE MEJORADOS CON NANOPARTÍCULAS (NEPCM)	237
1.	CONTEXTO DEL TRABAJO REALIZADO	238
2.	MATERIALES EMPLEADOS	238
3.	PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES.....	239
4.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	241
5.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	245
6.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ESPECTROMETRÍA POR INFRARROJOS (FTIR).....	247
7.	REFERENCIAS	251
14.	CONCLUSIONES	253
14.	CONCLUSIONS	257
ANEXO 1	261
ANEXO 2	305
ANEXO 3	345
ANEXO 4	355
ANEXO 5	359
ANEXO 6	363

Introducción

Introducción

La actual emergencia climática sigue determinando la forma de proceder de organizaciones tanto europeas como internacionales, como el Horizonte Europa o la Agencia Internacional de Energía (IEA). Gracias a ello, se sigue destinando una cantidad de financiación importante a la mejora de las energías renovables, lo que permite a la comunidad científica dedicar sus esfuerzos a reducir sus ineficiencias y mejorar sus prestaciones. Todo esto, siempre con el objetivo en mente de llegar a crear sistemas de producción de energía limpios que contribuyan al cuidado del medio ambiente.

Además de las energías renovables, otras tecnologías han experimentado también un impulso importante, como ha sucedido con el almacenamiento de energía, que se ha tornado necesario para solventar algunos de los problemas de las energías renovables, como su producción discontinua desacoplada de la demanda. De entre los diferentes tipos de almacenamiento, el almacenamiento térmico ha ganado protagonismo, sobre todo vinculado al uso de energías como la fotovoltaica.

La forma más frecuente de almacenamiento térmico se basa en el calor latente de los materiales, es decir, el calor vinculado a su cambio de estado. Esta es la razón por la que los materiales empleados se llaman materiales de cambio de fase (PCMs de sus siglas en inglés, *phase change materials*). Son muchos los materiales que se pueden emplear como PCMs, siendo, entre los orgánicos, los más populares los ácidos grasos. Los ésteres de ácidos grasos, por su parte, presentan muchas de las ventajas de los ácidos grasos, pero son estudiados en mucha menor medida.

Debido a la importancia que tiene una correcta caracterización de los materiales empleados en el almacenamiento térmico, surge esta Tesis Doctoral con el objetivo de hacer un compendio de las técnicas comúnmente más empleadas en el estudio de los PCMs. Aquí, se detallan sus fundamentos teóricos, se proponen metodologías de medidas rigurosas y se aportan resultados actualmente no reportados en la literatura.

De todos los materiales, se pone el foco en las mezclas binarias de ácidos grasos con ésteres de ácidos grasos, además de en algunas propiedades de los ésteres puros e, incluso, la generación y evaluación de nuevos PCMs mejorados con nanopartículas.

Actividades realizadas durante el desarrollo de la Tesis Doctoral

Al inicio de la Tesis Doctoral solicité las ayudas de Formación del Profesorado Universitario (FPU) ofrecidas por el Ministerio de Universidades, en la convocatoria del año 2018. Se me concedió oficialmente un año más tarde, por lo que he disfrutado de la ayuda durante un periodo de cuatro años, desde septiembre de 2019 hasta julio de 2023. Esto me ha permitido poder realizar las investigaciones pertinentes para el desarrollo de esta Tesis Doctoral estando contratado como Personal Docente Investigador (PDI) por la Universidad de Burgos durante los cuatro últimos años. Durante este tiempo he realizado todo el trabajo aquí descrito, tanto experimental como de redacción y búsqueda bibliográfica, el cual ha sido presentado en varios congresos internacionales y

ha permitido la publicación de varios artículos científicos en revistas de alto impacto, incluyendo algunos actualmente en revisión.

Además de la ayuda económica percibida, esta ayuda me ha permitido colaborar en tareas docentes como profesor de apoyo en asignaturas como Ingeniería Fluidomecánica o Ingeniería Térmica, tanto en inglés como en español, en los grados de Ingeniería de Organización Industrial, Ingeniería Electrónica Industrial y Automática y el doble Grado en Ingeniería Mecánica y en Ingeniería Electrónica Industrial y Automática. También como labor docente he cotutelado un trabajo fin de grado (TFG) y un trabajo fin de máster (TFM).

Durante el primer año de Tesis he realizado una estancia de investigación de tres meses (de julio a septiembre de 2019) en el Competence Center Thermal Energy Storage (CCTES) de la Hochschule Luzern (HSLU) en Lucerna, Suiza, centro internacional de referencia en cuanto a investigación sobre almacenamiento térmico se refiere. Allí he tenido la oportunidad de abrirme al ámbito internacional, profundizando en el manejo de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y aprendiendo a emplear nuevas técnicas como el Análisis Termogravimétrico (TGA), el conductivímetro de puente caliente (THB) y el viscosímetro de plato y cono. Fruto de esta colaboración se ha realizado una publicación conjunta sobre metodologías para DSC y TGA.

Durante los tres primeros años de la tesis he llevado a cabo las acciones formativas doctorales propuestas por la Universidad de Burgos. Además, de forma paralela, he colaborado en iniciativas de formación a jóvenes alumnos de bachillerato dentro del Programa “Bachillerato de investigación y excelencia, BIE”, promovido por la Junta de Castilla y León, mediante charlas y cursos prácticos en la Universidad, como forma de adquirir habilidad en el desempeño de las labores docentes.

En mayo de 2019 participé en el Training School titulado “*Materials for Thermal Energy Storage – Materials Selection, Optimization & Characterization*”, organizado por el grupo DIOPMA de la Universitat de Barcelona, donde pude profundizar en el manejo de técnicas experimentales de caracterización de PCMs de la mano de grandes expertos en el tema.

Durante el cuarto año de tesis (de julio a octubre de 2021) he realizado una segunda estancia de investigación en el grupo DIOPMA de la Universitat de Barcelona, centro español de referencia internacional en el ámbito del estudio de los materiales de cambio de fase y el almacenamiento de energía térmica. Esta estancia se enmarca entre las actividades de comunicación entre grupos de investigación de la Red Española de Almacenamiento de Energía Térmica Red-TES (RED2018-102431-T). Allí he aprendido a preparar materiales de cambio de fase mejorados con nanopartículas además de nuevas técnicas de caracterización, como el conductivímetro de hilo caliente (THW) o la espectroscopía por infrarrojos (FTIR).

Durante tres años consecutivos (2020, 2021 y 2022) he asistido a la edición anual del *Swiss Symposium Thermal Energy Storage*, organizado por la Hochschule Luzern en Lucerna, Suiza, donde se tratan y comparten los últimos avances y descubrimientos en

cuanto a almacenamiento de energía térmica se refiere. Además, he participado en las dos primeras ediciones del *Summer School* (2020 y 2022) organizado en conjunto por la Hochschule Luzern y la Università degli Studi di Padova, donde he conocido y colaborado con jóvenes investigadores de todo el mundo en torno al almacenamiento de energía térmica.

A lo largo de la Tesis Doctoral, además, se han realizado diversas labores en el ámbito de la cooperación internacional, como una charla formativa en la Université Abdelmalek Essaadi de Tetuán, Marruecos, en noviembre del año 2021 y el apoyo al equipo técnico de un proyecto que busca fomentar el emprendimiento entre los jóvenes de Bolivia mediante la creación de potabilizadoras portátiles, económicas y sencillas de fabricar, desde enero del año 2022 hasta el día de hoy.

Estructura de la presente memoria

La memoria de la presente Tesis se estructura en 14 Capítulos y 6 Anexos, incluyendo cada uno de los cuales la información mencionada a continuación:

- En el Capítulo 1, Hipótesis de partida y objetivos, se describe el contexto energético actual y el importante papel que el almacenamiento energético desempeña en él, sobre todo el basado en calor latente mediante el empleo de materiales de cambio de fase (PCMs). Se indican, además, los principales objetivos de la tesis.
- En el Capítulo 2, *Fundamentos termodinámicos del equilibrio de fases sólido-líquido*, se desarrollan los planteamientos y ecuaciones necesarias para comprender correctamente el equilibrio de fases sólido-líquido de mezclas binarias, explicando en detalle la generación de los diagramas de fase encontrados en el presente Trabajo.
- En el Capítulo 3, *Determinación experimental del equilibrio sólido-líquido isóbaro de materiales de cambio de fase (PCMs)*, se explica el fundamento teórico del funcionamiento de los equipos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), se describen los equipos de este tipo empleados y se detalla la metodología de manejo y medida de estos equipos, tanto para la medida de la entalpía y la temperatura de cambio de estado como para el calor específico, los diagramas de fase, los diagramas de Tammann y un tipo nuevo de gráficos propuestos aquí por primera vez, llamados *diagramas dinámicos temperatura-tiempo-transformación* (DTTT). Se recogen también las ecuaciones necesarias para la aplicación del modelo teórico de disolución ideal y para el ajuste de datos experimentales mediante la ecuación de Van Laar, el modelo de Wilson y el modelo NRTL.
- En el Capítulo 4, *Determinación experimental de la estabilidad térmica de los materiales de cambio de fase (PCMs). Análisis termogravimétrico*, se describe la técnica del Análisis Termogravimétrico (TGA), incluyendo los fundamentos

teóricos, la metodología de medida y el análisis de resultados, además del equipo empleado en el presente Trabajo.

- En el Capítulo 5, *Determinación experimental de la densidad y la viscosidad a presión atmosférica de los materiales de cambio de fase (PCMs)*, se describen las técnicas de medida de densidad mediante tubo en U vibrante y de medida de la viscosidad mediante viscosímetro Stabinger y viscosímetro de plato y cono. Además, se explican los equipos de medida utilizados en el presente Trabajo, sus correspondientes metodologías de medida y se detallan los ajustes de datos experimentales de densidad mediante la ecuación de Tamman-Tait y de viscosidad mediante la ecuación de Andrade.
- En el Capítulo 6, *Determinación experimental de la conductividad térmica de los materiales de cambio de fase (PCMs)*, se describen las técnicas de medida de la conductividad térmica empleadas en este Trabajo: conductímetro de hilo caliente (THW) y de puente caliente (THB), incluyendo las metodologías de medida correspondientes y los modelos de los equipos de medida empleados.
- En el Capítulo 7, *Producción y estudio de materiales de cambio de fase mejorados con nanopartículas (NEPCM)*, se describe el proceso de generación de materiales de cambio de fase mejorados con nanopartículas paso a paso, además de explicar la técnica complementaria empleada de espectroscopía por infrarrojos (FTIR).
- En el Capítulo 8, *Resultados experimentales de temperatura y entalpía de fusión mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*, se presentan los resultados experimentales obtenidos de medida de la temperatura y entalpía de fusión de varios materiales de cambio de fase y se comparan con artículos científicos de referencia.
- En el Capítulo 9, *Resultados gráficos experimentales de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*, se recogen los gráficos generados a partir de los resultados experimentales de medida de mezclas binarias de un éster con un ácido graso: los diagramas de fase, diagramas de Tammann y diagramas DTTT.
- En el capítulo 10, *Resultados experimentales de estabilidad térmica mediante Análisis Termogravimétrico (TGA)*, se muestran los resultados obtenidos tras la medida mediante la técnica del Análisis Termogravimétrico (TGA) de varios materiales de cambio de fase, incluyendo la comparación con artículos de referencia.
- En el Capítulo 11, *Resultados experimentales de densidad, expansividad isobárica y viscosidad dinámica y cinemática*, se incluyen los resultados experimentales de todas las propiedades mencionadas, incluyendo los ajustes de los datos experimentales.
- En el Capítulo 12, *Resultados experimentales de conductividad térmica mediante conductímetro de puente caliente (THB)*, se recogen los resultados

experimentales obtenidos de conductividad y difusividad térmica de varios materiales de cambio de fase mediante la técnica del conductivímetro de puente caliente (THB).

- En el Capítulo 13, *Resultados experimentales de evaluación de materiales de cambio de fase mejorados con nanopartículas (NEPCM)*, se recogen los resultados experimentales de todas las técnicas mediante las cuales se han evaluado los materiales de cambio de fase mejorados con nanopartículas estudiados, esto es, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), conductividad térmica mediante hilo caliente (THW) y espectroscopía por infrarrojos (FTIR).
- En el Capítulo 14, *Conclusiones*, se recogen las principales conclusiones a las que se ha llegado tras el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

Los Anexos, por su parte, incluyen los siguientes documentos:

- En el Anexo 1 se recogen los artículos científicos ya publicados que incluyen resultados experimentales generados durante el desarrollo de la Tesis Doctoral.
- En el Anexo 2 se recogen todas las contribuciones a congresos en los que se han presentado resultados obtenidos en el presente Trabajo.
- En el Anexo 3 se incluye el contrato predoctoral con la Universidad de Burgos de la cual he disfrutado durante el desarrollo de la Tesis Doctoral.
- En el Anexo 4 se incluye el certificado de participación en la estancia de trabajo internacional con el Hochschule Luzern (HSLU) de Lucerna, Suiza.
- En el Anexo 5 se incluye el certificado de participación en la estancia de trabajo con el grupo DIOPMA de la Universitat de Barcelona (UB).
- En el Anexo 6 se incluye el certificado de participación en actividades formativas en la Université Abdelmalek Essaadi de Tetuán, Marruecos.

Introduction

Introduction

The current climate emergency continues to shape the approach of both European and international organizations, such as Horizon Europe and the International Energy Agency (IEA). As a result, a significant amount of funding continues to be allocated to the improvement of renewable energies, allowing the scientific community to devote its efforts to reducing their inefficiencies and improving their performance. All of this, always with the goal in mind of creating clean energy production systems that contribute to the protection of the environment.

In addition to renewable energies, other technologies have also experienced an important boost, such as energy storage, which has become necessary to solve some of the problems of renewable energies, such as their discontinuous production decoupled from demand. Among the different types of storage, thermal storage has gained prominence, especially linked to the use of energies such as photovoltaics.

The most common form of thermal storage is based on the latent heat of the materials, i.e., the heat linked to their change of state. This is why the materials used are called phase change materials (PCMs). There are many materials that can be used as PCMs, the most popular among the organic ones being fatty acids. Fatty acid esters, on the other hand, have many of the advantages of fatty acids, but are studied to a much lesser extent.

Due to the importance of a correct characterization of the materials used in thermal energy storage, this Doctoral Thesis aims to summarize the most used techniques in the study and characterization of PCMs. Here, their theoretical foundations are detailed, rigorous measurement methodologies are proposed, and results currently not reported in the literature are provided.

Of all the materials, the focus is on binary mixtures of fatty acids with fatty acid esters, in addition to some properties of pure esters and even the generation and evaluation of new nano enhanced PCMs.

Activities carried out during the development of the Doctoral Thesis

At the beginning of the Doctoral Thesis, I applied for the FPU grants offered by the Ministerio de Universidades, from the Spanish Government, in the 2018 call. I was officially granted a year later, so I have enjoyed the grant for a period of four years, from September 2019 to July 2023. This has allowed me to carry out the research for the development of this Doctoral Thesis being hired as Research Teaching Staff (PDI) by the Universidad de Burgos during the last four years. During this time, I have done all the work reported here, both experimentation, and writing and literature search, work that has been presented in several international conferences and has allowed the publication of several scientific articles in high impact journals, including some currently under review.

In addition to the financial support received, the FPU grant has allowed me to collaborate in teaching tasks as a support teacher in subjects such as Fluid Mechanical Engineering or Thermal Engineering, both in English and Spanish, in the degrees of Industrial Organization Engineering, Industrial Electronics and Automation Engineering and the double degree in Mechanical Engineering and Industrial Electronics and Automation Engineering. I have also co-supervised an undergraduate thesis and a master's thesis.

During the first year of my Doctoral Thesis, I have done a three-month research stay (from July to September 2019) at the Competence Center Thermal Energy Storage (CCTES) of the Hochschule Luzern (HSLU) in Lucerne, Switzerland, an international reference center for research on thermal energy storage. There I have had the opportunity to open myself to the international environment, deepening in the handling of the differential scanning calorimetry (DSC) technique and learning to use new ones such as thermogravimetric analysis (TGA), transient hot bridge conductivimeter (THB) and the plate and cone viscosimeter. As a result of this collaboration, a joint publication on methodologies for DSC and TGA has been already published.

During the first three years of the Thesis, I have carried out the doctoral training activities proposed by the Universidad of Burgos. At the same time, I have collaborated in training initiatives to young high school students through lectures and workshops at the University, to improve my skills in the performance of teaching tasks, as part of the program "*Bachillerato de investigación y excelencia, BIE*", promoted by the *Junta de Castilla y León*.

In May 2019 I participated in the Training School entitled "*Materials for Thermal Energy Storage - Materials Selection, Optimization & Characterization*", organized by the DIOPMA group of the Universitat de Barcelona, where I could deepen in the handling of experimental techniques for PCMs characterization learning from great experts in the field.

During the fourth year of my thesis (from July to October 2021) I have attended a second research stay at the DIOPMA group of the Universitat de Barcelona, a Spanish center of international reference in the field of phase change materials and thermal energy storage. This stay is part of the communication activities between research groups of the Spanish Network for Thermal Energy Storage Red-TES (RED2018-102431-T). There I learned how to prepare nanoparticle-enhanced phase change materials as well as new characterization techniques, such as the transient hot-wire thermal conductivity (THW) or infrared spectroscopy (FTIR).

For three consecutive years (2020, 2021 and 2022) I have attended the annual edition of the Swiss Symposium Thermal Energy Storage, organized by the Hochschule Luzern in Lucerne, Switzerland, where the latest international advances and discoveries in thermal energy storage are discussed and shared. In addition, I have participated in the first two editions of the Summer School (2020 and 2022) organized jointly by the Hochschule Luzern and the Università degli Studi di Padova, where I have met and collaborated with young researchers from all over the world on the topic of thermal energy storage.

Throughout the Doctoral Thesis, in addition, several tasks have been carried out in the field of international cooperation, such as a training talk at the Abdelmalek Essaadi University in Tetouan, Morocco, in November 2021, and the support to the technical team of a project that seeks to promote entrepreneurship among young people in Bolivia through the creation of portable, economic, simple water purifiers to manufacture, from January 2022 to this day.

Structure of this report

The report of the present Thesis is structured in 14 Chapters and 6 Annexes, each of which includes the following information:

- Chapter 1, *Starting hypothesis and objectives*, describes the current energy context and the important role that energy storage plays in it, especially that based on latent heat using phase change materials (PCMs). The main objectives of the thesis are also indicated.
- In Chapter 2, *Thermodynamic Fundamentals of Solid-Liquid Phase Equilibrium*, the approach and equations necessary to correctly understand the solid-liquid phase equilibrium of binary mixtures are developed, explaining in detail the generation of the phase diagrams found in this work.
- Chapter 3, *Experimental determination of the isobaric solid-liquid equilibrium of Phase Change Materials (PCMs)*, explains the theoretical basis for the operation of differential scanning calorimetry (DSC) equipment, describes the equipment of this type that have been used, and details the methodology for handling and measuring with this equipment properties such as both phase change temperature and enthalpy, specific heat, phase diagrams, Tammann diagrams and a new type of graphs proposed here for the first time, called *dynamic temperature-time-transformation* (DTTT) diagrams. The needed equations for the application of the theoretical model of ideal dissolution and for the fitting of experimental data by means of the Van Laar equation, the Wilson model and the NRTL model are also included.
- In Chapter 4, *Experimental determination of the thermal stability of Phase Change Materials (PCMs). Thermogravimetric analysis*, describes the technique of Thermogravimetric Analysis (TGA), including the theoretical fundamentals, the measurement methodology and the analysis of results, as well as the specific equipment used in this work.
- In Chapter 5, *Experimental determination of density and viscosity at atmospheric pressure of Phase Change Materials (PCMs)*, the techniques of density measurement by vibrating U-tube and viscosity measurement by Stabinger viscosimeter and plate and cone viscosimeter are described. In addition, the measurement equipment used in this work and their corresponding

measurement methodologies are explained, as well as the experimental data adjustments of density by means of the Tammann-Tait equation and viscosity data adjustment by means of the Andrade equation.

- Chapter 6, *Experimental determination of the thermal conductivity of Phase Change Materials (PCMs)*, describes the thermal conductivity measurement techniques used in this work: transient hot-wire (THW) and transient hot bridge (THB) conductivimeters, including the corresponding measurement methodologies.
- Chapter 7, *Production and study of Nano-Enhanced Phase Change Materials (NEPCM)*, describes the step-by-step process of generating nanoparticle-enhanced phase change materials and explains the complementary infrared spectroscopy (FTIR) technique used.
- In Chapter 8, *Experimental results of phase change temperature and enthalpy by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, experimental results obtained from the measurement of the melting temperature and enthalpy of various phase change materials are presented and compared with scientific reference articles.
- Chapter 9, *Experimental graphical results by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, contains the graphs generated from the experimental results of measuring binary mixtures of an ester with a fatty acid: phase diagrams, Tammann diagrams and DTTT diagrams.
- Chapter 10, *Experimental results of thermal stability by means of Thermogravimetric Analysis (TGA)*, shows the results obtained after measurement by the Thermogravimetric Analysis (TGA) technique of several phase change materials, including comparison with reference articles.
- Chapter 11, *Experimental results for density, isobaric expansivity, and dynamic and kinematic viscosity*, includes experimental results for all these properties, including fits to the experimental data.
- Chapter 12, *Experimental results of thermal conductivity by means of the Transient Hot Bridge conductivimeter (THB)*, contains the experimental results obtained for thermal conductivity and thermal diffusivity of various phase change materials using the Transient Hot Bridge conductivimeter (THB).
- Chapter 13, *Experimental results of evaluation of Nano-Enhanced Phase Change Materials (NEPCM)*, contains the experimental results of all the techniques by which the NEPCMs studied have been evaluated, i.e., Differential Scanning Calorimetry (DSC), Transient Hot-Wire thermal conductivity (THW) and infrared spectroscopy (FTIR).

- Chapter 14, *Conclusions*, contains the main conclusions reached after the development of this Doctoral Thesis.

Concerning the Annexes, the following documents are included:

- Annex 1 lists the scientific articles already published that include experimental results generated during the development of this Doctoral Thesis.
- Annex 2 lists all the contributions to congresses where results obtained in this Doctoral Thesis have been presented.
- Annex 3 includes the pre-doctoral contract with the Universidad de Burgos which I have benefited from during the development of the Doctoral Thesis.
- Annex 4 includes the certificate of participation in the international research stay with the Hochschule Luzern (HSLU) in Lucerne, Switzerland.
- Annex 5 includes the certificate of participation in research stay with the DIOPMA group of the Universitat de Barcelona (UB).
- Annex 6 includes the certificate of participation in formative lectures at the Université Abdelmalek Essaadi of Tetouan, Morocco.

1. Hipótesis de partida y objetivos

Índice del capítulo

1. CONTEXTO ENERGÉTICO GLOBAL
2. EL PAPEL DEL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA
3. EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA TÉRMICA
4. MATERIALES DE CAMBIO DE FASE
5. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL
6. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DOCUMENTADAS
7. REFERENCIAS

1. Contexto energético global

Lejos queda el Horizonte 2020, aunque su sucesor, el Horizonte Europa, sigue teniendo presentes muchas de sus preocupaciones [1]. En este programa, la energía, los recursos naturales y el medio ambiente siguen estando presentes en las líneas de trabajo sugeridas, presentes en los dos últimos clústeres (“Clima, energía y movilidad” y “Alimentación, bioeconomía, recursos naturales, agricultura y medio ambiente”) incluidos en uno de los pilares fundamentales del programa, el Pilar II, “Desafíos mundiales y competitividad industrial europea”. A nivel internacional, todavía se siente reciente el quinto aniversario desde la firma de los acuerdos de París. La Agencia Internacional de la Energía (IEA de sus siglas en inglés, *International Energy Agency*) continúa movilizándose organizaciones de todo tipo a nivel global, tomándose muy en serio la emergencia climática y asumiendo el papel de líder en el desafío que supone generar las bases de un sistema energético global más limpio.

Se puede ver, por tanto, que la eficiencia energética sigue siendo considerada una prioridad a nivel global, continuando con la tendencia generalizada hacia una generación de energía más respetuosa con el medio ambiente. Hace ya mucho tiempo que la comunidad científica se volcó en el desarrollo de las propuestas tecnológicas más prometedoras, protagonizadas sin lugar a dudas por las energías renovables. Esto ha permitido que estas energías hayan mejorado considerablemente en las últimas décadas: aumento de la eficiencia, abaratamiento de los materiales, perfeccionamiento de las técnicas, etc.

De forma paralela, se han desarrollado al mismo tiempo tecnologías complementarias cuya implementación junto a las energías renovables permite mejorar los resultados obtenidos por éstas, aumentando su eficiencia. Ejemplos de esto son, por ejemplo, el uso de baterías eléctricas y los edificios construidos con filosofía *passivhaus* [2], [3].

2. El papel del almacenamiento de energía

El almacenamiento de energía cumple a día de hoy un papel muy importante en la expansión y uso de las energías renovables. Estas energías presentan un gran inconveniente, ya que su producción se ve sujeta a condiciones ajenas al ser humano: corrientes de aire con intensidad suficiente para mover aerogeneradores, días soleados que permitan a los paneles fotovoltaicos producir energía, etc. En un mundo cada vez más energizado, la capacidad de asegurar el suministro eléctrico independientemente de las condiciones resulta crucial, lo que hace que fuentes de energía como la energía nuclear sigan teniendo un peso relevante en el mix energético actual.

Aquí es donde entran las tecnologías de almacenamiento de energía. Así, aunque la fuente renovable esté produciendo energía en momentos de baja demanda, la energía se puede almacenar para su posterior uso en momentos de alta demanda en condiciones ambientales desfavorables para la producción y consumo simultáneo de energías renovables. La energía generada por el viento a altas horas de la madrugada es

sí almacenada para su uso en las horas matinales de alta demanda, en los que el viento puede haber parado, interrumpiendo al hacerlo la generación de energía eólica.

El ejemplo de las baterías eléctricas es conveniente para aquellos casos en los que la producción energética esté estrechamente vinculada a la generación de una corriente eléctrica. Sin embargo, otras fuentes renovables pueden beneficiarse de fuentes de energía de otro tipo, como la energía térmica. El ejemplo más evidente son los paneles fotovoltaicos: objetos de colores oscuros expuestos durante horas al sol. Además de generar electricidad mediante las células fotovoltaicas, se está generando en los paneles una importante cantidad de energía térmica que se está desaprovechando.

Usando como ejemplo la instalación solar de un edificio de viviendas, la energía térmica generada por el panel fotovoltaico podría almacenarse y emplearse para generar agua caliente, de forma que, durante la noche, los usuarios puedan aprovechar la energía térmica del día durante las horas de falta de sol. Esto es posible gracias a los sistemas de almacenamiento de energía térmica, o sistemas TES de sus siglas en inglés (*Thermal Energy Storage*). Esta tecnología también se ha visto beneficiada del impulso mencionado líneas arriba hacia tecnologías más limpias [4].

3. El almacenamiento de energía térmica

Las tecnologías de almacenamiento de energía térmica se suelen clasificar en tres grupos: latente, sensible y termoquímico, según cómo almacenen el calor [5], [6].

El calor sensible hace uso del calor específico de los materiales, almacenando la energía mediante un aumento de la temperatura del material de almacenamiento. Debido a los valores bajos de calor específico que suelen presentar los materiales, se requieren grandes masas de dicho material para lograr un almacenamiento útil. Esta es la razón por la que el almacenamiento de calor sensible suele estar vinculado al almacenamiento estacional: el calor producido en verano se almacena para su posterior uso en los meses de invierno. Se habla, por tanto, de ciclos de carga y descarga largos, procesos de almacenamiento lentos [7]–[9].

El calor termoquímico está vinculado al valor absorbido o cedido por diversas reacciones químicas reversibles, que permiten tanto la carga como la descarga del sistema [10]–[12].

Las tecnologías basadas en calor latente son, sin embargo, las que han experimentado un mayor impulso gracias a los esfuerzos de la comunidad científica. Estos sistemas se aprovechan del calor latente vinculado al cambio de fase de los materiales, la entalpía de cambio de estado. Esta propiedad suele presentar valores mayores de energía en comparación al calor sensible, y el proceso de cambio de fase es más sencillo y manejable que una reacción química como las de los sistemas termoquímicos [13]. Así, esta tecnología se está implementando en un amplio rango de aplicaciones energéticas, desde la mejora de la gestión energética de centrales solares concentradas [14]–[16], la generación de nuevos materiales con propiedades interesantes [17]–[19] o la mejora de

la eficiencia energética en edificios [20]–[22], hasta aplicaciones más cercanas a la población general, como la gestión térmica de componentes eléctricos o móviles [23], entre otros.

El protagonista de los sistemas de almacenamiento térmico mediante calor latente son los materiales encargados de almacenar la energía térmica mediante su cambio de estado. Por eso, los materiales empleados se conocen como Materiales de Cambio de Fase, o PCMs de sus siglas en inglés (*Phase Change Materials*).

4. Materiales de Cambio de Fase

La lista de materiales empleados como PCMs es amplia, cubriendo un gran abanico de compuestos químicos de diferentes naturalezas [24]–[30]. Cada tipo de material presenta ventajas e inconvenientes, sobre todo en función de la aplicación final, ya que temas como la compatibilidad entre materiales deben tenerse en cuenta en el diseño del sistema TES. Zalba et al. [31] ofrecen un esquema (Figura 1) que incluye no solo los diferentes tipos de almacenamiento de energía térmica existentes, sino también los tipos de materiales más empleados como PCMs.

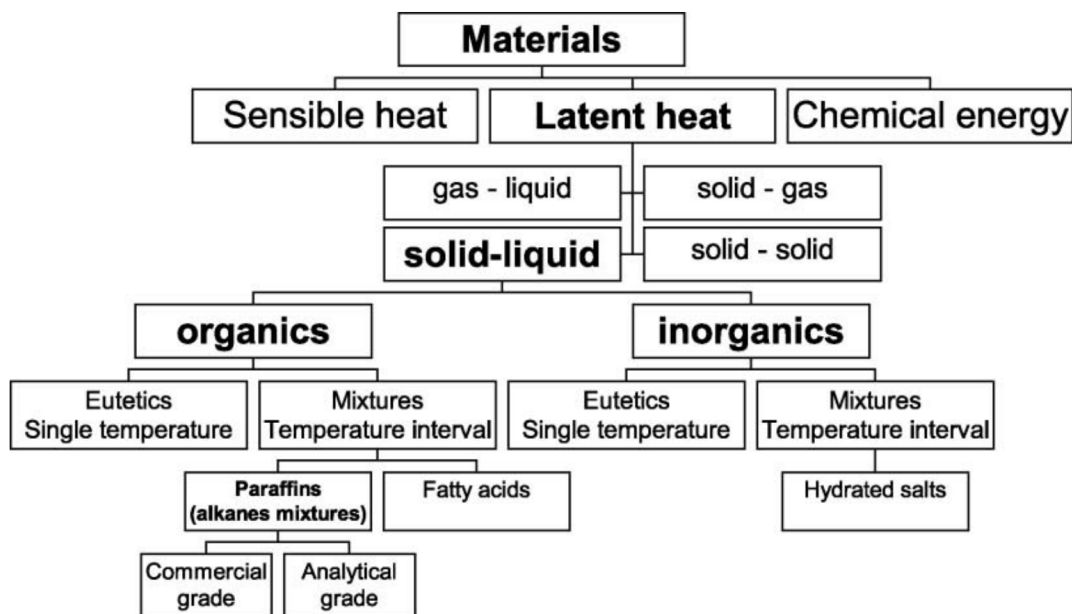


Figura 1. Clasificación de los materiales de almacenamiento térmico. Tomado de [31].

Como se puede observar en la Figura 1, el cambio de estado entre cualquiera de las tres fases (sólido, líquido y gas) puede aprovecharse para almacenar energía. Es más, incluso algunas tecnologías aprovechan la energía vinculada a las transiciones sólido-sólido de algunos materiales para el almacenamiento térmico. Sin embargo, es más frecuente encontrar tecnologías que se basa en el cambio de fase sólido-líquido, debido a la complejidad del manejo de los gases y el considerable cambio de volumen entre las fases líquidas y gaseosas.

No solo se usan materiales puros como PCMs. Como se puede observar, tanto en el ámbito de los materiales orgánicos como los inorgánicos está extendido el uso de mezclas de componentes cuando la mezcla presenta mejores propiedades que sus componentes por separado. Un ejemplo de esto son las concentraciones eutécticas: mezclas de materiales que se comportan en el cambio de fase como una sustancia pura y presentan una temperatura de fusión inferior a la de los componentes puros de la mezcla, lo que aumenta el rango de temperaturas disponibles a la hora de seleccionar un PCM adecuado para una aplicación determinada [32].

En el grupo de PCMs inorgánicos es posible encontrar metales fundidos, por ejemplo, aunque el principal representante de este grupo son sin duda las sales hidratadas, ya que presentan una entalpía de cambio de estado muy elevada. Sin embargo, son materiales difíciles de manejar y contener, ya que son incompatibles con una amplia variedad de materiales comúnmente empleados en los sistemas TES. Además, sus elevadas temperaturas de fusión hacen que su uso se dé sobre todo en aplicaciones a altas temperaturas, como en centrales solares concentradas. [33]–[35].

En cuanto a los materiales de tipo orgánico, en la Figura 1 se destacan las parafinas y los ácidos grasos. Efectivamente, compuestos como los ácidos grasos han sido ampliamente utilizados como PCMs por algunas de sus ventajas: altos valores de energía asociados al cambio de estado, poco sub-cooling, estabilidad química, precio bajo, amplio rango de temperaturas de cambio de fase, compatibilidad con muchos materiales y la posibilidad de ser obtenido mediante procesos naturales a partir de restos orgánicos [36]–[39].

Existe, sin embargo, otro tipo de materiales orgánicos que han sido menos estudiados y, sin embargo, presentan propiedades parecidas a los ácidos grasos, incluyendo sus principales ventajas: los ésteres de ácidos grasos [40]–[42]. Esta falta de estudio de los ésteres se hace especialmente notable al hablar de mezclas de compuestos, sobre todo de mezclas de ésteres con ácidos grasos, de las cuales apenas existe literatura de referencia [43].

A pesar de las ventajas que presentan estos materiales, también cuentan con relevantes desventajas, siendo de las cuales la más destacable los frecuentemente bajos valores de conductividad térmica. Esto puede suponer un problema ya que, si el intercambio de calor entre el fluido caloportador y el material de almacenamiento no es suficiente, parte del PCM puede no llegar a fundir durante el ciclo de carga, lo que implica una pérdida de eficiencia importante.

Parte de la comunidad científica se ha volcado en la mejora de la conductividad térmica de estos materiales mediante diversas técnicas, entre las que se encuentran la adición de aletas a los sistemas TES para una mejor transferencia de calor, la encapsulación del PCM o la adición de nanopartículas para generar los llamados PCMs nano-mejorados (NEPCM de sus siglas en inglés, *Nano-Enhanced Phase Change Materials*) [44]–[48].

Debido al papel central que tienen los PCMs en los sistemas de almacenamiento térmico, resulta crucial tener un conocimiento preciso y amplio del comportamiento de estos materiales para poder diseñar sistemas TES eficientes y funcionales.

5. Objetivos de la Tesis Doctoral

Por todo lo anterior, el objetivo de la presente Tesis Doctoral es recoger en un único documento un compendio de las principales técnicas de medidas empleadas en la caracterización de los materiales de cambio de fase, sus metodologías de medida y la obtención de resultados. Todas las técnicas empleadas vienen acompañadas de sus correspondientes metodologías de medida, explicadas en detalle paso a paso. Dichas metodologías se ponen a prueba midiendo mezclas hasta ahora no reportadas en la literatura, principalmente mezclas binarias de un ácido graso con un éster de ácido graso. También se pone énfasis en las propiedades de los ésteres puros, como la densidad y la viscosidad, e incluso se ofrece un estudio de mejora de las mezclas eutécticas mediante el empleo de nanopartículas.

6. Técnicas experimentales documentadas

En suma, en la presente Tesis Doctoral se ha manejado el siguiente conjunto de técnicas experimentales de caracterización:

- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para la obtención de las temperaturas y entalpías de cambio de estado, la obtención de los calores específicos tanto en estado sólido como líquido y la generación de diagramas de fase, diagramas de Tammann y los por primera vez propuestos Diagramas Dinámicos Temperatura-Tiempo-Transformación (DTTT).
- Análisis Termogravimétrico (TGA) para evaluar la estabilidad térmica de los materiales y su temperatura máxima de trabajo.
- Conductividad térmica mediante hilo caliente (THW) y puente caliente (THB) para medir la conductividad de materiales tanto en estado sólido como líquido.
- Densimetría mediante tubo en U vibrante para medir la densidad de los materiales en estado líquido.
- Viscosimetría mediante viscosímetro Stabinger y viscosímetro de plato y cono para medir tanto la viscosidad dinámica como la cinemática de los materiales en estado líquido a diferentes temperaturas.
- Espectroscopía por infrarrojos (FTIR) para comprobar la existencia de posibles cambios en los enlaces moleculares de los PCMs al añadir nanopartículas en suspensión.

7. Referencias

- [1] European Commission, «Horizon Europe - the next research and innovation framework programme | European Commission», European Commission, 2020. [En línea]. Disponible en: https://ec.europa.eu/info/horizon-europe-next-research-and-innovation-framework-programme_en
- [2] «Passivhaus Institut». <https://passivehouse.com/> (accedido 14 de mayo de 2023).
- [3] «Plataforma PEP - Plataforma de Edificación Passivhaus», *Plataforma PEP*. <https://www.plataforma-pep.org/> (accedido 15 de mayo de 2023).
- [4] A. Calderón, C. Barreneche, K. Hernández-Valle, E. Galindo, M. Segarra, y A. I. Fernández, «Where is Thermal Energy Storage (TES) research going? – A bibliometric analysis», *Solar Energy*, vol. 200, pp. 37-50, abr. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2019.01.050.
- [5] A. Frazzica y L. F. Cabeza, *Recent Advancements in Materials and Systems for Thermal Energy Storage - An Introduction to Experimental Characterization Methods*. Switzerland: Springer, Cham, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-96640-3>
- [6] S. Koohi-Fayegh y M. A. Rosen, «A review of energy storage types, applications and recent developments», *Journal of Energy Storage*, vol. 27, p. 101047, feb. 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101047.
- [7] A. Gautam y R. P. Saini, «A review on sensible heat based packed bed solar thermal energy storage system for low temperature applications», *Solar Energy*, vol. 207, pp. 937-956, sep. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.07.027.
- [8] A. I. Fernandez, M. Martínez, M. Segarra, I. Martorell, y L. F. Cabeza, «Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, n.º 10, pp. 1723-1729, oct. 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.05.035.
- [9] R. Domański y G. Fellah, «Thermoeconomic analysis of sensible heat, thermal energy storage systems», *Applied Thermal Engineering*, vol. 18, n.º 8, pp. 693-704, ago. 1998, doi: 10.1016/S1359-4311(97)00458-4.
- [10] G. Krese, R. Koželj, V. Butala, y U. Stritih, «Thermochemical seasonal solar energy storage for heating and cooling of buildings», *Energy and Buildings*, vol. 164, pp. 239-253, abr. 2018, doi: 10.1016/j.enbuild.2017.12.057.
- [11] R. Salgado-Pizarro, A. Calderón, A. Svobodova-Sedlackova, A. I. Fernández, y C. Barreneche, «The relevance of thermochemical energy storage in the last two decades: The analysis of research evolution», *Journal of Energy Storage*, vol. 51, p. 104377, jul. 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.104377.
- [12] A. Solé, X. Fontanet, C. Barreneche, A. I. Fernández, I. Martorell, y L. F. Cabeza, «Requirements to consider when choosing a thermochemical material for solar energy storage», *Solar Energy*, vol. 97, pp. 398-404, nov. 2013, doi: 10.1016/j.solener.2013.08.038.

- [13] H. Jouhara, A. Żabnieńska-Góra, N. Khordehghah, D. Ahmad, y T. Lipinski, «Latent thermal energy storage technologies and applications: A review», *International Journal of Thermofluids*, vol. 5-6, p. 100039, 2020, doi: 10.1016/j.ijft.2020.100039.
- [14] A. Gil *et al.*, «State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, n.º 1, pp. 31-55, 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.07.035.
- [15] M. M. Kenisarin, «High-temperature phase change materials for thermal energy storage», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, n.o 3, pp. 955-970, 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.11.011.
- [16] C. Zhou y S. Wu, «Medium- and high-temperature latent heat thermal energy storage: Material database, system review, and corrosivity assessment», *International Journal of Energy Research*, vol. 43, n.º 2, pp. 621-661, 2019, doi: 10.1002/er.4216.
- [17] D. Feng *et al.*, «Review on nanoporous composite phase change materials: Fabrication, characterization, enhancement and molecular simulation», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 109, pp. 578-605, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.04.041.
- [18] J. Hua *et al.*, «Preparation and thermal reliability of N-butyl stearate/methyl palmitate composite phase change material», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 128, n.º 3, pp. 1273-1278, 2017, doi: 10.1007/s10973-017-6112-z.
- [19] Y. Kang, S.-G. Jeong, S. Wi, y S. Kim, «Energy efficient Bio-based PCM with silica fume composites to apply in concrete for energy saving in buildings», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, pp. 430-434, 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.07.026.
- [20] C. Fabiani, A. Pisello, M. Barbanera, L. Cabeza, y F. Cotana, «Assessing the Potentiality of Animal Fat Based-Bio Phase Change Materials (PCM) for Building Applications: An Innovative Multipurpose Thermal Investigation», *Energies*, vol. 12, n.º 6, 2019, doi: 10.3390/en12061111.
- [21] D. Mathis, P. Blanchet, V. Landry, y P. Lagièrre, «Thermal characterization of bio-based phase changing materials in decorative wood-based panels for thermal energy storage», *Green Energy & Environment*, vol. 4, n.º 1, pp. 56-65, 2019, doi: 10.1016/j.gee.2018.05.004.
- [22] L. Navarro *et al.*, «Benchmarking of useful phase change materials for a building application», *Energy and Buildings*, vol. 182, pp. 45-50, 2019, doi: 10.1016/j.enbuild.2018.10.005.
- [23] H. Ge y J. Liu, «Keeping Smartphones Cool With Gallium Phase Change Material», *Journal of Heat Transfer*, vol. 135, n.º 5, p. 054503, may 2013, doi: 10.1115/1.4023392.
- [24] H. Akeiber *et al.*, «A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 1470-1497, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.03.036.

- [25] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, y A. I. Fernández, «Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n.º 3, pp. 1675-1695, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.11.018.
- [26] T. Kousksou, P. Bruel, G. Cherreau, V. Leoussoff, y T. El Rhafiki, «PCM storage for solar DHW: From an unfulfilled promise to a real benefit», *Solar Energy*, vol. 85, n.º 9, pp. 2033-2040, sep. 2011, doi: 10.1016/j.solener.2011.05.012.
- [27] H. Mehling y L. F. Cabeza, *Heat and cold storage with PCM - An up to date introduction into basics and applications*. Springer, 2008.
- [28] E. Oró, A. de Gracia, A. Castell, M. M. Farid, y L. F. Cabeza, «Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications», *Applied Energy*, vol. 99, pp. 513-533, 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.03.058.
- [29] E. Osterman, V. V. Tyagi, V. Butala, N. A. Rahim, y U. Stritih, «Review of PCM based cooling technologies for buildings», *Energy and Buildings*, vol. 49, pp. 37-49, 2012, doi: 10.1016/j.enbuild.2012.03.022.
- [30] D. Rozanna, T. G. Chuah, A. Salmiah, T. S. Y. Choong, y M. Sa'ari, «Fatty Acids as Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage: A Review», *International Journal of Green Energy*, vol. 1, n.º 4, pp. 495-513, ene. 2005, doi: 10.1081/GE-200038722.
- [31] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, y H. Mehling, «Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications», *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, pp. 251-283, 2003.
- [32] S. N. Gunasekara, V. Martin, y J. N. Chiu, «Phase equilibrium in the design of phase change materials for thermal energy storage: State-of-the-art», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, pp. 558-581, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.108.
- [33] M. T. Islam, N. Huda, A. B. Abdullah, y R. Saidur, «A comprehensive review of state-of-the-art concentrating solar power (CSP) technologies: Current status and research trends», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 91, pp. 987-1018, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.04.097.
- [34] J. Gasia, L. Miró, y L. F. Cabeza, «Materials and system requirements of high temperature thermal energy storage systems: A review. Part 2: Thermal conductivity enhancement techniques», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 1584-1601, jul. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.03.019.
- [35] B. Cárdenas y N. León, «High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 724-737, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.07.028.
- [36] D. Feldman, M. M. Shapiro, D. Banu, y C. J. Fuks, «Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage», *Solar Energy Materials*, vol. 18, pp. 201-216, 1989.

- [37] P. Gallart-Sirvent *et al.*, «Fatty acid eutectic mixtures and derivatives from non-edible animal fat as phase change materials», *RSC Advances*, vol. 7, n.º 39, pp. 24133-24139, 2017, doi: 10.1039/c7ra03845c.
- [38] S. Kahwaji, M. B. Johnson, A. C. Kheirabadi, D. Groulx, y M. A. White, «Fatty acids and related phase change materials for reliable thermal energy storage at moderate temperatures», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 167, pp. 109-120, 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.03.038.
- [39] K. Kaygusuz y A. Sari, «Thermal Energy Storage System Using Some Fatty Acids as Latent Heat Energy Storage Materials», *Energy Sources*, vol. 23, n.º 3, pp. 275-285, 2001, doi: 10.1080/00908310151134004.
- [40] R. Ravotti, O. Fellmann, N. Lardon, L. J. Fischer, A. Stamatiou, y J. Worlitschek, «Analysis of bio-based fatty esters PCM's thermal properties and investigation of trends in relation to chemical structures», *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 9, n.º 2, pp. 225-225, 2019, doi: 10.3390/app9020225.
- [41] A. A. Aydn, «Diesters of high-chain dicarboxylic acids with 1-tetradecanol as novel organic phase change materials for thermal energy storage», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 104, pp. 102-108, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.04.030.
- [42] A. A. Aydn y H. Okutan, «High-chain fatty acid esters of myristyl alcohol with even carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage - 1», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, n.º 10, pp. 2752-2762, 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.04.015.
- [43] G. Rubio-Pérez, N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, R. Ravotti, L. Müller, y E. Montero, «Evolution of the Study of Phase Diagram of Binary and Ternary Mixtures Involving Fatty Acid Esters», *Materials*, vol. 14, n.º 2, p. 369, ene. 2021, doi: 10.3390/ma14020369.
- [44] S. Harish, D. Orejon, Y. Takata, y M. Kohno, «Thermal conductivity enhancement of lauric acid phase change nanocomposite with graphene nanoplatelets», *Applied Thermal Engineering*, vol. 80, pp. 205-211, 2015, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.01.056.
- [45] A. Karaipekli, A. Sari, y K. Kaygusuz, «Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications», *Renewable Energy*, vol. 32, n.º 13, pp. 2201-2210, oct. 2007, doi: 10.1016/j.renene.2006.11.011.
- [46] Y. Lin, Y. Jia, G. Alva, y G. Fang, «Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 2730-2742, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.10.002.
- [47] C. Cárdenas-Ramírez, M. A. Gómez, F. Jaramillo, A. G. Fernández, y L. F. Cabeza, «Experimental determination of thermal conductivity of fatty acid binary mixtures and their shape-stabilized composites», *Renewable Energy*, vol. 175, pp. 1167-1173, sep. 2021, doi: 10.1016/j.renene.2021.05.080.
- [48] J. Fan, Z. Zhu, X. Wang, F. Song, y L. Zhang, «Experimental studies on the liquid thermal conductivity of three saturated fatty acid methyl esters components of

biodiesel», *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 125, pp. 200-204, 2018,
doi: 10.1016/j.jct.2018.06.005.

1. Starting hypothesis and objectives

Chapter Index

1. GLOBAL ENERGY CONTEXT
2. THE ROLE OF ENERGY STORAGE
3. THERMAL ENERGY STORAGE
4. PHASE CHANGE MATERIALS
5. OBJECTIVES OF THE DOCTORAL THESIS
6. REPORTED EXPERIMENTAL TECHNIQUES
7. REFERENCES

1. Global energy context

Horizon 2020 came to conclusion three years ago, although its successor, Horizon Europe, continues to address many of its concerns. [1]. In this program, energy, natural resources, and the environment are still present in the suggested lines of work, present in the last two clusters (“Climate, Energy & Mobility” and “Food, Bioeconomy, Natural Resources, Agriculture & Environment”) included in one of the fundamental pillars of the program, Pillar II, “Global challenges & European industrial competitiveness”. At international scale, the fifth anniversary since the signing of the Paris agreements still feels recent. The International Energy Agency (IEA) continues to mobilize organizations of all kinds globally, taking the climate emergency very seriously and assuming a leading role in the challenge of laying the foundations for a cleaner global energy system.

It can be seen, therefore, that energy efficiency continues to be considered a global priority, continuing the general trend towards more environmentally friendly energy generation. For a long time now, the scientific community has been involved in the development of the most promising technological proposals, which have undoubtedly been led by renewable energies. As a result, these energies have improved considerably over the last few decades: increased efficiency, cheaper materials, improved techniques, etc.

At the same time, complementary technologies have been developed whose implementation with renewable energies improves the results obtained by the latter, increasing their efficiency. The use of electric batteries and buildings built under the *passivhaus* philosophy are examples of this. [2], [3].

2. The role of energy storage

Energy storage plays a key role in the expansion and use of renewable energies. These energies have a major drawback, as their production is subject to non-human conditions: air currents strong enough to drive wind turbines, sunny days that allow photovoltaic panels to produce energy, etc. In an increasingly energized world, the ability to ensure electricity supply regardless of the conditions is crucial, which means that energy sources such as nuclear power plants continue to play an important role in today's energy mix.

This is where energy storage technologies have something to say. Thus, even if the renewable source is producing energy at times of low demand, the energy can be stored for later use at times of high demand in disadvantageous environmental conditions. The energy generated by the wind late at night is thus stored for use in the morning hours of high demand, when the wind may have stopped, therefore interrupting wind power generation.

The example of electric batteries is suitable for those cases in which energy production is closely linked to the generation of an electric current. However, other renewable sources can benefit from other types of energy sources, such as thermal energy. Photovoltaic panels are the most obvious example: dark-colored objects exposed to the

sun for hours at a time. In addition to generating electricity through the photovoltaic cells, a significant amount of thermal energy is being generated in the panels that is, however, being wasted.

Using the solar installation of a residential building as an example, the thermal energy generated by the photovoltaic panel could be stored and used to generate hot water so that, at night, the users can take advantage of the thermal energy of the day during the hours when the sun is not shining. This is possible thanks to Thermal Energy Storage systems, or TES systems. This technology has also benefited from the above-mentioned drive towards cleaner technologies. [3].

3. Thermal Energy Storage

Thermal energy storage technologies are usually divided in three groups: latent, sensible and thermochemical, depending on how they store the heat [4], [5].

Sensible heat makes use of the specific heat of the materials, storing energy through an increase in the temperature of the material. Due to the frequently low values of specific heat of the materials, big masses of these materials are required to obtain an efficient storage. This is the reason why sensible heat storage is usually linked to seasonal storage: the heat produced in Summer is stored for its later use on Winter months. Thus, slow charge/discharge cycles and storing processes are involved [6]–[8].

Thermochemical heat is associated with the heat absorbed or released by several reversible chemical reactions, allowing both the charge and the discharge of the system [9]–[11].

Technologies based on latent heat are, however, the ones that have experienced the greatest momentum thanks to the efforts of the scientific community. These systems take advantage of the latent heat linked to the phase change of materials, the phase change enthalpy. This property usually has higher energy values compared to sensible heat, and the phase change process is simpler and more manageable than a chemical reaction such as those of thermochemical systems [12]. Thus, this technology is being implemented in a wide range of energy applications, from the improvement of energy management of concentrated solar power plants [13]–[15], the generation of new materials with enhanced properties [16]–[18] or the improvement of energy efficiency in buildings [19]–[21], to applications closer to the general population, such as thermal management of electrical or mobile components [22], among others.

The protagonist of thermal storage systems using latent heat are the materials responsible for storing thermal energy by means of their change of state. For this reason, the materials used are known as Phase Change Materials, or PCMs.

4. Phase Change Materials

The list of materials used as PCMs is extensive, covering a wide range of chemical compounds of different kinds [23]–[29]. Each type of material has advantages and disadvantages, especially depending on the final application, since issues such as inter-material compatibility must be addressed in the design of the TES systems. Zalba et al. [30] provide a schematic (Figure 1) in which not only the different types of thermal energy storage available are included, but also the types of materials most commonly used as PCMs.

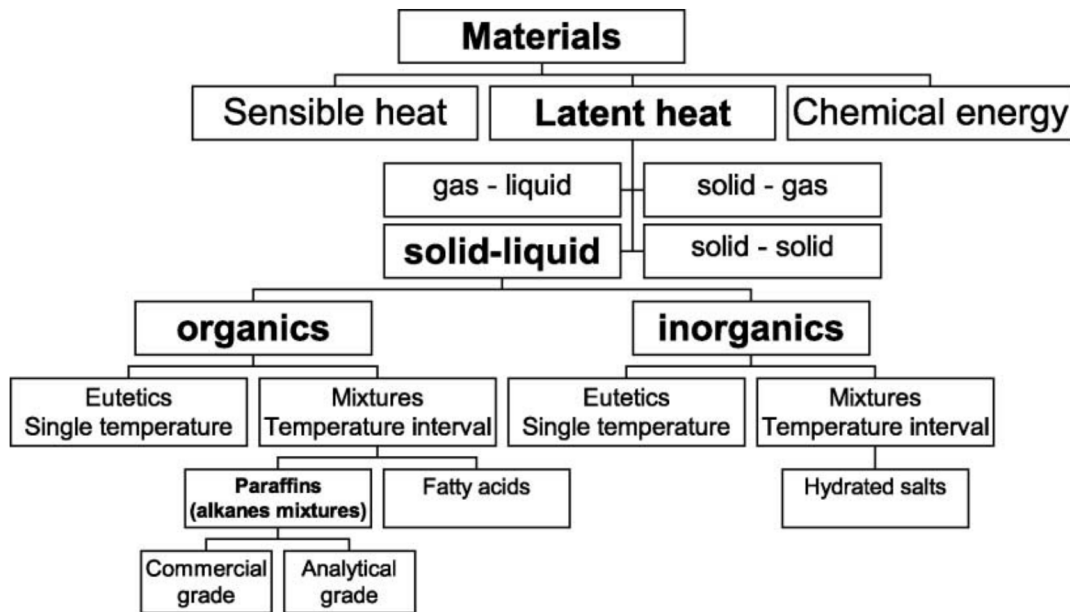


Figure 1. Classification of thermal storage materials. Taken from [30].

As can be seen in Figure 1, the change of state between any of the three phases (solid, liquid and gas) can be used to store energy. Moreover, even the energy linked to the solid-solid transitions of some materials has been used for thermal storage by some technologies. However, technologies that rely on solid-liquid phase change are more commonly found, due to the complexity of handling gases and the considerable volume change between the liquid and gas states.

Not only pure materials are used as PCMs. As can be seen, both in the field of organic and inorganic materials, the use of mixtures of components is widespread when the mixture presents better properties than its separate components. An example of this are eutectic concentrations: mixtures of materials that behave during the phase change as a pure substance and have a lower melting temperature than the pure components of the mixture, which increases the range of temperatures available when selecting a suitable PCM for a given application [31].

In the group of inorganic PCMs it is possible to find molten metals, for example, although salts hydrates are undoubtedly the main representative of this group, since they have a

very high phase change enthalpy. However, they are difficult materials to handle and contain, as they are incompatible with a wide variety of materials commonly used in TES systems. In addition, they are mainly used in high-temperature applications due to their high melting temperatures, such as in concentrated solar power plants [32]–[34].

As for organic-type materials, paraffins and fatty acids are highlighted in Figure 1. Indeed, compounds such as fatty acids have been widely used as PCMs because of some of their advantages: high energy values associated with the phase change, low sub-cooling, chemical stability, low price, wide range of phase change temperatures, compatibility with many materials and the possibility of being obtained by natural means from organic wastes [35]–[38].

Another type of organic materials, however, has been less studied even though it has similar properties to those of fatty acids, including their main advantages: fatty acid esters [39]–[41]. This lack of research of esters is particularly noticeable when talking about mixtures of compounds, especially mixtures of esters with fatty acids, for which hardly any reference in literature is found. [42].

Despite the advantages of these materials, significant disadvantages are also present, the most notable of which are their frequently low thermal conductivity values. This can be a problem because, if the heat exchange between the heat transfer fluid and the storage material is not sufficient, part of the PCM may not melt during the load cycle, which implies a significant loss of efficiency.

The improvement of the thermal conductivity of these materials through various techniques has become the main focus of part of the scientific community, including the addition of fins to TES systems for better heat transfer, PCM encapsulation or the addition of nanoparticles to generate the so-called Nano-Enhanced Phase Change Materials (NEPCM) [43]–[47].

Due to the central role of PCMs in thermal storage systems, the existence of an accurate and comprehensive understanding of the behavior of these materials is crucial in order to design efficient and functional TES systems.

5. Objectives of the Doctoral Thesis

Therefore, the objective of this Doctoral Thesis is to collect in a single document a compendium of the main measurement techniques used in the characterization of phase change materials, their measurement methodologies, and the obtaining of results. All the techniques used are accompanied by their corresponding measurement methodologies, explained in detail step by step. These methodologies are tested by measuring mixtures so far not reported in the literature, mainly binary mixtures of a fatty acid with a fatty acid ester. Emphasis is also put on the properties of pure esters, such as density and viscosity, and even a study of improvement of eutectic mixtures by using nanoparticles is performed.

6. Reported experimental techniques

In summary, the following set of experimental characterization techniques have been used in this Doctoral Thesis:

- Differential Scanning Calorimetry (DSC) to obtain the phase change temperatures and enthalpies, the specific heats in both solid and liquid states and the generation of phase diagrams, Tammann diagrams and, for the first time, the newly proposed dynamic temperature-time-transformation (DTTT) diagrams.
- Thermogravimetric Analysis (TGA) to evaluate the thermal stability of materials and their maximum working temperature.
- Thermal conductivity by Transient Hot Wire (THW) and Transient Hot Bridge (THB) conductivimeters to measure the thermal conductivity of materials in both solid and liquid states.
- Vibrating U-tube densimeters to measure the density of materials in liquid state.
- Stabinger and plate and cone viscometers to measure both dynamic and kinematic viscosity of liquid materials at different temperatures.
- Infrared spectroscopy (FTIR) to check the existence of possible changes in the molecular bonds of PCMs when nanoparticles are added in suspension.

7. References

- [1] European Commission, «Horizon Europe - the next research and innovation framework programme | European Commission», *European Commission*, 2020. [En línea]. Disponible en: https://ec.europa.eu/info/horizon-europe-next-research-and-innovation-framework-programme_en
- [2] «Passivhaus Institut». <https://passivehouse.com/> (accedido 14 de mayo de 2023).
- [3] «Plataforma PEP - Plataforma de Edificación Passivhaus», *Plataforma PEP*. <https://www.plataforma-pep.org/> (accedido 15 de mayo de 2023).
- [4] A. Calderón, C. Barreneche, K. Hernández-Valle, E. Galindo, M. Segarra, y A. I. Fernández, «Where is Thermal Energy Storage (TES) research going? – A bibliometric analysis», *Solar Energy*, vol. 200, pp. 37-50, abr. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2019.01.050.
- [5] A. Frazzica y L. F. Cabeza, *Recent Advancements in Materials and Systems for Thermal Energy Storage - An Introduction to Experimental Characterization Methods*. Switzerland: Springer, Cham, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-96640-3>

- [6] S. Koochi-Fayegh y M. A. Rosen, «A review of energy storage types, applications and recent developments», *Journal of Energy Storage*, vol. 27, p. 101047, feb. 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101047.
- [7] A. Gautam y R. P. Saini, «A review on sensible heat based packed bed solar thermal energy storage system for low temperature applications», *Solar Energy*, vol. 207, pp. 937-956, sep. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.07.027.
- [8] A. I. Fernandez, M. Martínez, M. Segarra, I. Martorell, y L. F. Cabeza, «Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, n.º 10, pp. 1723-1729, oct. 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.05.035.
- [9] R. Domański y G. Fellah, «Thermoeconomic analysis of sensible heat, thermal energy storage systems», *Applied Thermal Engineering*, vol. 18, n.º 8, pp. 693-704, ago. 1998, doi: 10.1016/S1359-4311(97)00458-4.
- [10] G. Krese, R. Koželj, V. Butala, y U. Stritih, «Thermochemical seasonal solar energy storage for heating and cooling of buildings», *Energy and Buildings*, vol. 164, pp. 239-253, abr. 2018, doi: 10.1016/j.enbuild.2017.12.057.
- [11] R. Salgado-Pizarro, A. Calderón, A. Svobodova-Sedlackova, A. I. Fernández, y C. Barreneche, «The relevance of thermochemical energy storage in the last two decades: The analysis of research evolution», *Journal of Energy Storage*, vol. 51, p. 104377, jul. 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.104377.
- [12] A. Solé, X. Fontanet, C. Barreneche, A. I. Fernández, I. Martorell, y L. F. Cabeza, «Requirements to consider when choosing a thermochemical material for solar energy storage», *Solar Energy*, vol. 97, pp. 398-404, nov. 2013, doi: 10.1016/j.solener.2013.08.038.
- [13] H. Jouhara, A. Żabnieńska-Góra, N. Khordehgah, D. Ahmad, y T. Lipinski, «Latent thermal energy storage technologies and applications: A review», *International Journal of Thermofluids*, vol. 5-6, p. 100039, 2020, doi: 10.1016/j.ijft.2020.100039.
- [14] A. Gil *et al.*, «State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, n.º 1, pp. 31-55, 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.07.035.
- [15] M. M. Kenisarin, «High-temperature phase change materials for thermal energy storage», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, n.º 3, pp. 955-970, 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.11.011.
- [16] C. Zhou y S. Wu, «Medium- and high-temperature latent heat thermal energy storage: Material database, system review, and corrosivity assessment», *International Journal of Energy Research*, vol. 43, n.º 2, pp. 621-661, 2019, doi: 10.1002/er.4216.
- [17] D. Feng *et al.*, «Review on nanoporous composite phase change materials: Fabrication, characterization, enhancement and molecular simulation», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 109, pp. 578-605, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.04.041.

- [18] J. Hua *et al.*, «Preparation and thermal reliability of N-butyl stearate/methyl palmitate composite phase change material», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 128, n.º 3, pp. 1273-1278, 2017, doi: 10.1007/s10973-017-6112-z.
- [19] Y. Kang, S.-G. Jeong, S. Wi, y S. Kim, «Energy efficient Bio-based PCM with silica fume composites to apply in concrete for energy saving in buildings», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, pp. 430-434, 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.07.026.
- [20] C. Fabiani, A. Pisello, M. Barbanera, L. Cabeza, y F. Cotana, «Assessing the Potentiality of Animal Fat Based-Bio Phase Change Materials (PCM) for Building Applications: An Innovative Multipurpose Thermal Investigation», *Energies*, vol. 12, n.º 6, 2019, doi: 10.3390/en12061111.
- [21] D. Mathis, P. Blanchet, V. Landry, y P. Lagièrre, «Thermal characterization of bio-based phase changing materials in decorative wood-based panels for thermal energy storage», *Green Energy & Environment*, vol. 4, n.º 1, pp. 56-65, 2019, doi: 10.1016/j.gee.2018.05.004.
- [22] L. Navarro *et al.*, «Benchmarking of useful phase change materials for a building application», *Energy and Buildings*, vol. 182, pp. 45-50, 2019, doi: 10.1016/j.enbuild.2018.10.005.
- [23] H. Ge y J. Liu, «Keeping Smartphones Cool With Gallium Phase Change Material», *Journal of Heat Transfer*, vol. 135, n.º 5, p. 054503, may 2013, doi: 10.1115/1.4023392.
- [24] H. Akeiber *et al.*, «A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 1470-1497, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.03.036.
- [25] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, y A. I. Fernández, «Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n.º 3, pp. 1675-1695, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.11.018.
- [26] T. Kousksou, P. Bruel, G. Cherreau, V. Leoussoff, y T. El Rhafiki, «PCM storage for solar DHW: From an unfulfilled promise to a real benefit», *Solar Energy*, vol. 85, n.º 9, pp. 2033-2040, sep. 2011, doi: 10.1016/j.solener.2011.05.012.
- [27] H. Mehling y L. F. Cabeza, *Heat and cold storage with PCM - An up to date introduction into basics and applications*. Springer, 2008.
- [28] E. Oró, A. de Gracia, A. Castell, M. M. Farid, y L. F. Cabeza, «Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications», *Applied Energy*, vol. 99, pp. 513-533, 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.03.058.
- [29] E. Osterman, V. V. Tyagi, V. Butala, N. A. Rahim, y U. Stritih, «Review of PCM based cooling technologies for buildings», *Energy and Buildings*, vol. 49, pp. 37-49, 2012, doi: 10.1016/j.enbuild.2012.03.022.
- [30] D. Rozanna, T. G. Chuah, A. Salmiah, T. S. Y. Choong, y M. Sa'ari, «Fatty Acids as Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage: A Review»,

International Journal of Green Energy, vol. 1, n.º 4, pp. 495-513, ene. 2005, doi: 10.1081/GE-200038722.

- [31] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, y H. Mehling, «Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications», *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, pp. 251-283, 2003.
- [32] S. N. Gunasekara, V. Martin, y J. N. Chiu, «Phase equilibrium in the design of phase change materials for thermal energy storage: State-of-the-art», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, pp. 558-581, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.108.
- [33] M. T. Islam, N. Huda, A. B. Abdullah, y R. Saidur, «A comprehensive review of state-of-the-art concentrating solar power (CSP) technologies: Current status and research trends», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 91, pp. 987-1018, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.04.097.
- [34] J. Gasia, L. Miró, y L. F. Cabeza, «Materials and system requirements of high temperature thermal energy storage systems: A review. Part 2: Thermal conductivity enhancement techniques», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 1584-1601, jul. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.03.019.
- [35] B. Cárdenas y N. León, «High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 724-737, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.07.028.
- [36] D. Feldman, M. M. Shapiro, D. Banu, y C. J. Fuks, «Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage», *Solar Energy Materials*, vol. 18, pp. 201-216, 1989.
- [37] P. Gallart-Sirvent *et al.*, «Fatty acid eutectic mixtures and derivatives from non-edible animal fat as phase change materials», *RSC Advances*, vol. 7, n.º 39, pp. 24133-24139, 2017, doi: 10.1039/c7ra03845c.
- [38] S. Kahwaji, M. B. Johnson, A. C. Kheirabadi, D. Groulx, y M. A. White, «Fatty acids and related phase change materials for reliable thermal energy storage at moderate temperatures», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 167, pp. 109-120, 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.03.038.
- [39] K. Kaygusuz y A. Sari, «Thermal Energy Storage System Using Some Fatty Acids as Latent Heat Energy Storage Materials», *Energy Sources*, vol. 23, n.º 3, pp. 275-285, 2001, doi: 10.1080/00908310151134004.
- [40] R. Ravotti, O. Fellmann, N. Lardon, L. J. Fischer, A. Stamatiou, y J. Worlitschek, «Analysis of bio-based fatty esters PCM's thermal properties and investigation of trends in relation to chemical structures», *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 9, n.º 2, pp. 225-225, 2019, doi: 10.3390/app9020225.
- [41] A. A. Aydn, «Diesters of high-chain dicarboxylic acids with 1-tetradecanol as novel organic phase change materials for thermal energy storage», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 104, pp. 102-108, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.04.030.

- [42] A. A. Aydın y H. Okutan, «High-chain fatty acid esters of myristyl alcohol with even carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage - 1», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, n.º 10, pp. 2752-2762, 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.04.015.
- [43] G. Rubio-Pérez, N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, R. Ravotti, L. Müller, y E. Montero, «Evolution of the Study of Phase Diagram of Binary and Ternary Mixtures Involving Fatty Acid Esters», *Materials*, vol. 14, n.º 2, p. 369, ene. 2021, doi: 10.3390/ma14020369.
- [44] S. Harish, D. Orejon, Y. Takata, y M. Kohno, «Thermal conductivity enhancement of lauric acid phase change nanocomposite with graphene nanoplatelets», *Applied Thermal Engineering*, vol. 80, pp. 205-211, 2015, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.01.056.
- [45] A. Karaipekli, A. Sarı, y K. Kaygusuz, «Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications», *Renewable Energy*, vol. 32, n.º 13, pp. 2201-2210, oct. 2007, doi: 10.1016/j.renene.2006.11.011.
- [46] Y. Lin, Y. Jia, G. Alva, y G. Fang, «Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 2730-2742, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.10.002.
- [47] C. Cárdenas-Ramírez, M. A. Gómez, F. Jaramillo, A. G. Fernández, y L. F. Cabeza, «Experimental determination of thermal conductivity of fatty acid binary mixtures and their shape-stabilized composites», *Renewable Energy*, vol. 175, pp. 1167-1173, sep. 2021, doi: 10.1016/j.renene.2021.05.080.
- [48] J. Fan, Z. Zhu, X. Wang, F. Song, y L. Zhang, «Experimental studies on the liquid thermal conductivity of three saturated fatty acid methyl esters components of biodiesel», *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 125, pp. 200-204, 2018, doi: 10.1016/j.jct.2018.06.005.

2. Fundamentos termodinámicos del Equilibrio de fases Sólido-Líquido

Índice del capítulo

- 1. CONDICIONES PARA EL EQUILIBRIO**
- 2. LA REGLA DE FASES**
- 3. CONDICIONES DE ESTABILIDAD**
- 4. FUNDAMENTOS DE LA REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS DIAGRAMAS DE FASE DE SISTEMAS DE UN SOLO COMPONENTE**
 - 4.1. POLIMORFISMO EN SISTEMAS DE UN SOLO COMPONENTE
- 5. FUNDAMENTOS DE LA REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS DIAGRAMAS DE FASE DE SISTEMAS DE DOS COMPONENTES**
 - 5.1. SISTEMAS CON UN PUNTO EUTÉCTICO SIMPLE
 - 5.2. SISTEMAS CON UN COMPUESTO DE FUSIÓN CONGRUENTE
 - 5.3. SISTEMAS CON UN COMPUESTO DE FUSIÓN INCONGRUENTE
 - 5.4. EL FENÓMENO DEL SUB-COOLING
 - 5.5. POLIMORFISMO EN SISTEMAS DE DOS COMPONENTES
- 6. REFERENCIAS**

1. Condiciones para el equilibrio

Cuando se tiene una mezcla de varios componentes con distintos estados de la materia (fases), el conjunto completo de componentes y fases se suele estudiar como un sistema cerrado heterogéneo: cerrado porque se considera individualmente, desconectado de cualquier agente externo a él, y heterogéneo por la presencia de diferentes fases que interactúan entre ellas, lo que hace que sus propiedades no presenten el mismo valor en toda la mezcla (pues las propiedades de los sólidos varían con respecto a la de los líquidos). Es precisamente esta interacción entre fases la que hace que sea conveniente que cada una de las fases presentes se evalúe individualmente como un sistema abierto homogéneo: abierto porque permite la interacción entre las diferentes fases (cambio de estado), y homogéneo porque cada fase se considera uniforme, con los mismos valores de sus propiedades en todos sus puntos.

El hecho de que estas mezclas presenten un sistema complejo de componentes y fases no impide que, bajo las condiciones adecuadas y tras un periodo de tiempo, todos los elementos involucrados alcancen el equilibrio. La termodinámica clásica considera el equilibrio interno de semejantes mezclas siempre desde tres procesos concretos [1]:

- La transferencia de calor de una fase a otra.
- El desplazamiento de la interfase que delimita dos fases diferentes.
- La transferencia de masa entre componentes de la mezcla a través de la mencionada interfase.

Cada una de estas tres condiciones de equilibrio interno se concreta física y termodinámica en diferentes propiedades de los componentes de la mezcla y sus fases: la temperatura, la presión y el potencial químico, respectivamente. Así, las condiciones para el equilibrio se expresan tal y como muestran las ecuaciones 1 a 3:

$$T' = T'' = \dots = T^\phi = T \quad (\text{Ec. 1})$$

$$P' = P'' = \dots = P^\phi = P \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\mu'_i = \mu''_i = \dots = \mu_i^\phi = \mu_i \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde T es la temperatura, P es la presión y μ_i es el potencial químico. Los superíndices hacen referencia a las distintas fases, un total de ϕ fases, mientras que los subíndices i hacen referencia a cada uno de los componentes de la mezcla.

Si bien la temperatura y la presión son propiedades fácilmente medibles, el potencial químico presenta un inconveniente, ya que no se puede obtener el valor absoluto del potencial químico de una sustancia. Por el contrario, es una propiedad que solo se puede

analizar evaluando los cambios que lleva asociados en las propiedades fundamentales de presión, temperatura y concentración. Esto se debe a que la relación entre estas propiedades viene dada por ecuaciones diferenciales que, cuando se integran, solo dan valores relativos, diferenciales.

Una de las formas de solventar este impedimento es enfocar el desarrollo de los diagramas de fase a partir de la energía libre de Gibbs, en concreto a partir de su representación gráfica en función de la presión, la temperatura y la concentración [2]. Considerando una fase genérica de una mezcla de varios componentes, se cumple que:

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde x_i es la concentración del componente i en la fase estudiada y N es el número total de componentes en la mezcla. El uso de esta identidad permite eliminar x_N de las ecuaciones, expresándola como dependiente del resto de concentraciones. Así, se puede expresar la energía de Gibbs molar de forma genérica como:

$$\bar{G} = \bar{G}(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \mu_i \quad (\text{Ec. 5})$$

Recurriendo a la definición de energía libre de Gibbs (Ec. 6), la ecuación fundamental pertinente (Ec. 7) y las diversas relaciones entre propiedades resultantes de las ecuaciones fundamentales, es posible expresar las derivadas de la energía de Gibbs molar tal y como muestran las ecuaciones 8 a 10:

$$\bar{G} = \bar{H} - T \cdot \bar{S} \quad (\text{Ec. 6})$$

$$d\bar{G} = -\bar{S} \cdot dT + \bar{V} \cdot dP \quad (\text{Ec. 7})$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_{P, x_i} = -\bar{S} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \bar{V} \quad (\text{Ec. 9})$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_i} \right)_{T, P, x_j} = \mu_i - \mu_N (i, j = 1, 2, \dots, N - 1; i \neq j) \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde \bar{S} y \bar{V} son los valores molares de la entropía y el volumen de la fase estudiada, respectivamente. A partir de las ecuaciones 4, 5 y 10 se obtiene que:

$$\bar{G} - \sum_{i=1}^{N-1} x_i \cdot \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_j} = \mu_N \quad (\text{Ec. 11})$$

De esta forma, usando de ejemplo un sistema formado por N componentes coexistentes en dos fases diferentes indicadas mediante los superíndices ' y '', la condición de equilibrio de los potenciales químicos queda expresada como:

$$\mu_i' = \mu_i'' (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{Ec. 12})$$

La cual se puede expresar, atendiendo a la ecuación 11, de la siguiente forma:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_i} \right)' = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_i} \right)'' (i = 1, 2, \dots, N - 1) \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\bar{G}' - \sum_{i=1}^{N-1} x_i' \cdot \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_i} \right)' = \bar{G}'' - \sum_{i=1}^{N-1} x_i'' \cdot \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_i} \right)'' \quad (\text{Ec. 14})$$

Como se explicará más adelante, expresar de esta forma el equilibrio tiene un significado gráfico sencillo al emplear la función de la energía libre de Gibbs en condiciones de presión y temperatura constantes.

1. La regla de fases

Una forma común de clasificar los diversos equilibrios de componentes y fases que pueden llegar a darse es a través de la conocida como regla de fases de Gibbs. El estado de equilibrio de un sistema heterogéneo puede quedar definido por la temperatura T , la presión P y un total de $\phi \cdot (N - 1)$ variables de composición independientes, donde ϕ es el número de fases y N el número de componentes. Por tanto, existirán $N \cdot (\phi - 1)$ ecuaciones de la forma de la ecuación 3 y $\phi \cdot (N - 1) + 2$ variables de estado intensivas.

Así, se define el número de "grados de libertad", es decir, el número de variables intensivas independientes, conocido como la varianza v del sistema, descrita por la conocida regla de las fases de Gibbs:

$$v = N + 2 - \phi \quad (\text{Ec. 15})$$

Atendiendo a esta ecuación, los diferentes tipos de equilibrios quedan clasificados en las categorías descritas en la Tabla 1 [2].

Tabla 1. Tipos de equilibrios según la regla de fases de Gibbs (Ec. 15)

Tipo de equilibrio	Varianza v	Regla de fases
Invariante	$v = 0$	$\phi = N + 2$
Univariante	$v = 1$	$\phi = N + 1$
Bivariante	$v = 2$	$\phi = N$
Multivariante	$v > 2$	$\phi > N$

Por lo general, el equilibrio sólido-líquido (SLE, de sus siglas en inglés, *Solid-Liquid Equilibrium*) se investiga en sistemas con fases sólidas y líquidas en recipientes abiertos, es decir, en contacto con aire a presión atmosférica. Si el aire es insoluble o prácticamente insoluble en las fases condensadas, los sistemas heterogéneos evaluados pueden considerarse sistemas isóbaros condensados sin fase vapor. Así, el aire cumple simplemente la función de un pistón a presión atmosférica para las fases condensadas. Por lo tanto, cuando se aplica la regla de fases (Ec. 15), se debe recordar que no hay fase gaseosa, que los elementos constituyentes del aire no se consideran componentes del sistema y que la presión deja de suponer un grado de libertad.

De acuerdo a todo esto, es posible mencionar los dos siguientes ejemplos. El punto de congelación del agua (equilibrio de hielo y agua líquida a presión atmosférica, estando el agua saturada de aire) se trata de un punto fijo, es decir, invariante, de igual forma que el punto triple del agua (equilibrio de hielo, agua líquida y vapor de agua, quedando el aire excluido). La influencia de la presión en las fases condensadas es muy pequeña.

2. Condiciones de estabilidad

Las condiciones para la estabilidad pueden ser descritas recurriendo a la función de Gibbs molar \bar{G} de la fase en cuestión, en un proceso similar al aplicado para estudiar las condiciones de equilibrio. De nuevo, se considera la energía de Gibbs como una función que depende de la temperatura T , la presión P y las fracciones molares x_1, x_2, \dots, x_{N-1} . En el presente desarrollo se consideran como "estabilidad" tanto los estados estables como los metaestables, por lo que es necesario definir las condiciones en las que la fase no es absolutamente inestable o, lo que es lo mismo, no estable con respecto a los estados vecinos arbitrarios.

Ignorando por el momento los límites de estabilidad, es posible formular las condiciones de estabilidad en términos del signo del coeficiente de la segunda derivada de la energía de Gibbs con respecto a sus variables asociadas ($T, P, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$):

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial T^2} = -\frac{\bar{c}_p}{T} < 0 \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial P^2} = -\kappa \cdot \bar{V} < 0 \quad (\text{Ec. 17})$$

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial T^2} \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial P^2} - \left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial T \partial P} \right)^2 = \frac{\kappa \cdot \bar{V} \cdot \bar{c}_v}{T} > 0 \quad (\text{Ec. 18})$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1^2} > 0, \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1^2} \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_2^2} - \left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1 \partial x_2} \right)^2 > 0 \\ \dots \\ \dots \\ D > 0 \end{array} \right\} \quad (\text{Ec. 19})$$

Donde

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1 \partial x_{N-1}} \\ \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_2 \partial x_{N-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_{N-1} \partial x_1} & \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_{N-1} \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_{N-1}^2} \end{vmatrix} \quad (\text{Ec. 20})$$

Y donde \bar{V} es el volumen molar, \bar{c}_p el calor específico molar a presión constante, \bar{c}_v el calor específico molar a volumen constante y κ la compresibilidad isotérmica, cumpliéndose siempre que:

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = \frac{\beta^2 \cdot T \cdot \bar{V}}{\kappa} \quad (\text{Ec. 21})$$

Donde β es la expansividad térmica.

Las desigualdades de las ecuaciones 16 a 18 están relacionadas con la estabilidad térmica y mecánica, mientras que la de la ecuación 19 se relaciona con la estabilidad material (estabilidad con respecto a la formación de fases con una composición ligeramente diferente), y todas ellas implican que el determinante D y sus menores principales son positivos. Como se indicará más adelante, las desigualdades indicadas tienen un significado geométrico sencillo al representar \bar{G} en función de P, T y x_1, x_2, \dots, x_{N-1} .

Los límites de la estabilidad delimitan las zonas que separan las regiones estables o metaestables de las inestables. Salvo en el caso de sistemas de un solo componente, en los que el estudio de la estabilidad en relación al equilibrio sólido-líquido carece de interés, la ecuación general que marca los límites de la estabilidad es:

$$D = 0 \quad (\text{Ec. 22})$$

Por lo que, en sistemas binarios en los que $N = 2$, la ecuación que marca los límites de la estabilidad es:

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1^2} = 0 \quad (\text{Ec. 23})$$

En el caso que se quiera distinguir entre los estados estables (absolutamente estables) y los metaestables (relativamente estables), al contrario de la suposición indicada al comienzo del previo desarrollo, es necesario encontrar cuál de los dos estados en un sistema presenta una función \bar{G} mayor para unos valores dados de temperatura, presión y número total de componentes. Así, el estado con mayores valores de \bar{G} será metaestable con respecto a aquel estado con menores valores de \bar{G} .

3. Fundamentos de la representación gráfica de los diagramas de fase de sistemas de un solo componente

Tal y como se ha explicado en los apartados anteriores, tanto las condiciones de equilibrio como las de estabilidad se pueden expresar en términos de la función de Gibbs \bar{G} , pero el manejo de estas ecuaciones puede resultar complejo y tedioso debido a la gran cantidad de factores que afectan al equilibrio de este tipo de sistemas. El procedimiento a seguir sería identificar los posibles tipos de equilibrios empleando la regla de fases de Gibbs y deducir termodinámicamente, teniendo en cuenta otros elementos del equilibrio, los posibles diagramas que se pueden obtener [3].

En el presente trabajo, sin embargo, se va a exponer un método geométrico introducido por Gibbs y elaborado por van der Waals, van Rijn van Alkemade, Schreinemakers, entre

otros [4]. El fundamento de este método es el siguiente: la función de Gibbs molar de fases separadas es representado como superficies o curvas en un diagrama para después aplicar una serie de normas generales que permitan identificar los posibles estados de equilibrio. Antes de aplicar dicho método a los sistemas de dos componentes, se explican a continuación sus fundamentos aplicado a sistemas de un solo componente.

Para las fases de composición constante, así como para aquellas que representan a los sistemas de un solo componente, la relación entre la energía de Gibbs molar \bar{G} , la temperatura T y la presión P viene dada por la ya mencionada ecuación 7. En esta ecuación el volumen es siempre positivo y para la entropía se eligen siempre valores positivos. Así, se deduce que:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_P < 0, \quad \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_T > 0 \quad (\text{Ec. 24})$$

Además, en las condiciones de estabilidad descritas por las ecuaciones 16 a 18 se cumple lo siguiente:

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial T^2} \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial P^2} - \left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial T \partial P}\right)^2 > 0, \quad \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial T^2} < 0, \quad \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial P^2} < 0 \quad (\text{Ec. 25})$$

Por tanto, la curva $\bar{G}(T)$ tiene un gradiente y una curvatura negativos a presión constante, mientras que la curva $\bar{G}(P)$ presenta un gradiente positivo y una curvatura negativa a temperatura constante, tal y como muestran las Imágenes 1 y 2, respectivamente. La función $\bar{G}(T,P)$ se representa, por tanto, como una superficie que es doblemente cóncava en todos sus puntos con respecto al plano $T-P$, tal y como muestra la Figura 3.

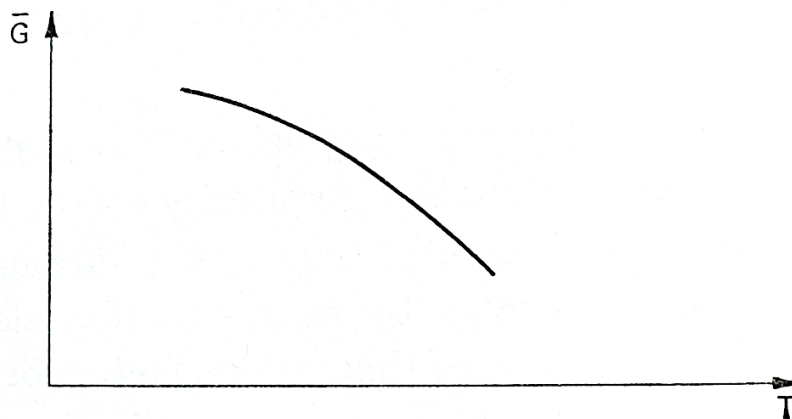


Figura 2. Función $\bar{G}(T)$ a presión constante. Tomada de [2].

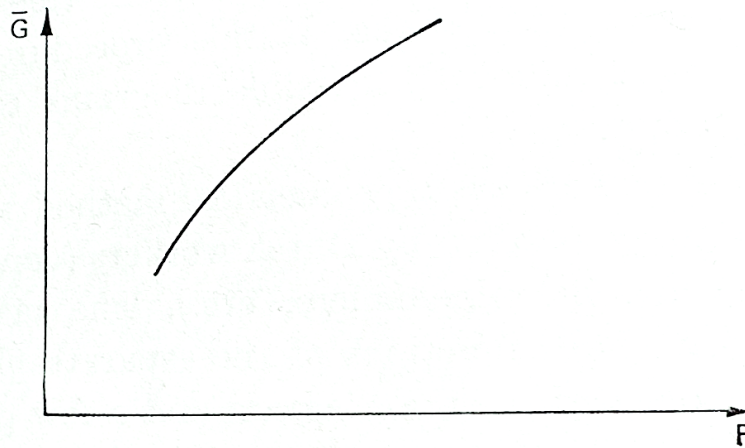


Figura 3. Función $\bar{G}(P)$ a temperatura constante. Tomada de [2].

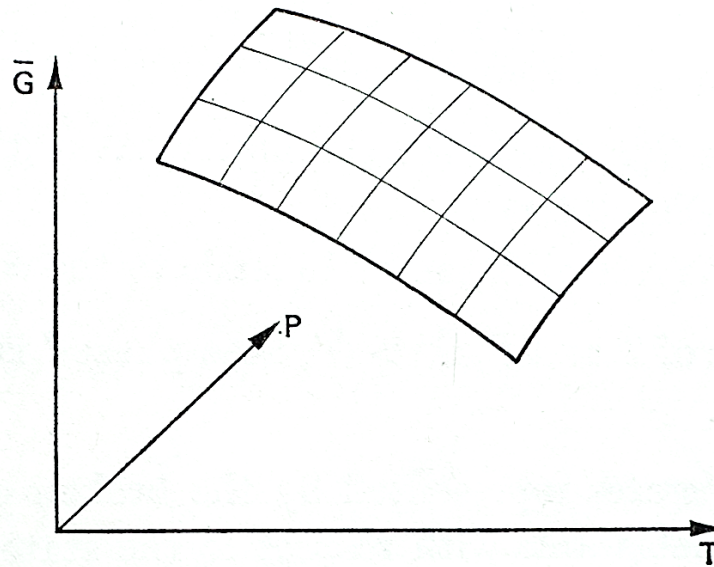


Figura 4. Función $\bar{G}(T, P)$. Tomada de [2].

Para los sistemas de un solo componente en el que coexisten dos fases (' y ''), las ecuaciones 13 y 14 indican que se cumple la siguiente relación:

$$\bar{G}' = \bar{G}'' \quad (\text{Ec. 26})$$

Por tanto, las curvas de función de Gibbs molar de dos fases se cortan en un punto en el que ambas fases se encuentran en equilibrio. La Figura 4 ejemplifica esto en una curva $\bar{G}(T)$ a presión constante, en la que C es el punto de equilibrio y T_c la temperatura a la que se da dicho equilibrio.

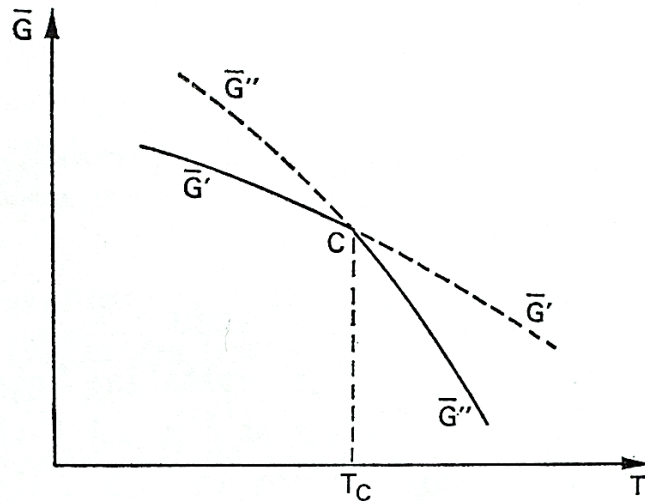


Figura 5. Función $\bar{G}(T)$ a presión constante para un sistema de dos fases (' y '). Tomada de [2].

Para el punto de fusión del equilibrio, T_C , la experiencia nos dice que:

$$\bar{S}'' > \bar{S}' \quad (\text{Ec. 27})$$

Donde la fase sólida se representa por la fase ' y la líquida por la fase ''. Combinando la ecuación 7 con la ecuación 27, se cumple que:

$$\left| \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right|'' > \left| \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right|' \quad (\text{Ec. 28})$$

Lo que indica que la curva $\bar{G}(T)$ de la fase líquida presenta una pendiente mayor que la curva para el sólido, tal y como se observa en la Figura 4. Además, aplicando la regla descrita al final del apartado 3, se llega a la siguiente condición: si, para valores fijos de T y P , $\bar{G}'' > \bar{G}'$, entonces se cumple que la fase '' es metaestable con respecto a la fase '. Por lo tanto, las curvas discontinuas de la Figura 4 representan estados metaestables con respecto a los estados representados por las curvas continuas inferiores. Las curvas metaestables son las prolongaciones de las curvas estables una vez pasado el punto de equilibrio de ambas fases. En el caso particular de un punto de fusión en equilibrio, todo esto significa que el sólido (fase ') es estable por debajo del punto de fusión mientras que el líquido (fase '') es metaestable. Por encima del punto de fusión, la situación es la inversa.

3.1. Polimorfismo en sistemas de un solo componente

Existen muchas sustancias que presentan más de una forma cristalina en estado sólido, tal y como sucede en algunos de los componentes evaluados en la presente Tesis. Este fenómeno se conoce como polimorfismo.

La temperatura a la que dos formas cristalinas diferentes se encuentran en equilibrio a presión constante se conoce como punto de transición, y la curva que representa la variación del punto de transición del equilibrio con respecto a la presión se conoce como curva de transición. Si la curva de transición se encuentra en la región de estados estables, el fenómeno se llama enantiotropía, ya que dos fases pueden transformarse libremente la una en la otra. Si, por el contrario, la curva se encuentra en la región de los estados metaestables, el fenómeno se llama monotropía por el hecho de que el cambio directo de una forma cristalina en la otra es posible solo en una dirección.

Las Imágenes 5 y 6 representan curvas $\bar{G}(T)$ con casos de enantiotropía y monotropía en componentes con dos estructuras cristalinas en la fase sólida, respectivamente. El superíndice ^L denota el líquido, mientras que los superíndices ^I y ^{II} representan cada una de las dos formas cristalinas del componente en estado sólido. De nuevo, según la regla previamente descrita, las líneas continuas representan estados estables mientras que las discontinuas representan estados metaestables. A es el punto de fusión de la forma sólida I, B el de la forma cristalina II y C el punto de transición, todos ellos a la misma presión.

En el caso de la enantiotropía, Figura 5, el punto de transición y el punto de fusión de la forma cristalina I se encuentran en la región estable, mientras que el punto de fusión de la fase sólida II cumple las condiciones de un estado metaestable, al menos a esta presión. Modificando la presión es posible que el punto de fusión se localice en la zona estable al desplazarse esta.

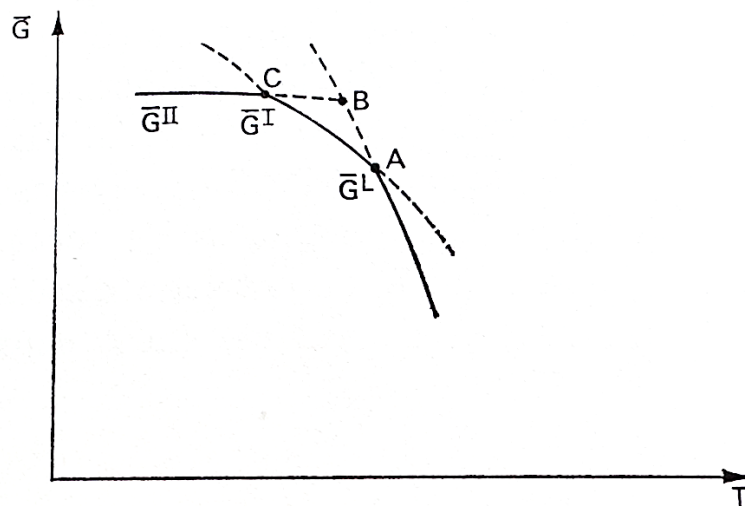


Figura 6. Curvas $\bar{G}(T)$ a presión constante para un sistema con dos formas enantiotrópicas. Tomada de [2].

Por otro lado, en el caso de la monotropía de la Figura 6, solo el punto de fusión de la forma cristalina I se encuentra en la región estable, mientras que los otros dos puntos de coexistencia pertenecen a fases metaestables. En estas condiciones, la fase sólida II puede cambiar a la fase sólida I, pero el proceso inverso es imposible, y la forma II solo se puede obtener a través de la llamada fusión con sub-cooling, que se explicará más adelante.

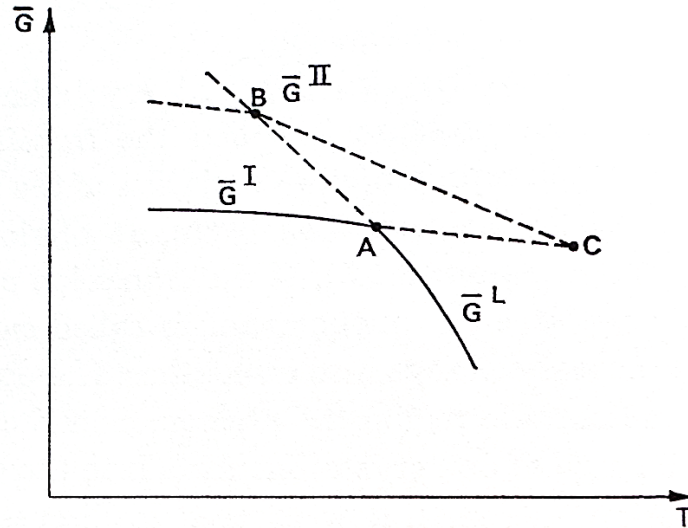


Figura 7. Curva $\bar{G}(T)$ a presión constante para sistemas monotrópicos. Tomada de [2].

4. Fundamentos de la representación gráfica de los diagramas de fase de sistemas de dos componentes

El estado de una fase en un sistema binario puede describirse mediante tres variables: temperatura, presión y fracción molar de uno de los dos componentes. Por lo tanto, se requiere de un espacio tridimensional para representar el equilibrio de fases, como el mostrado en la Figura 8. Las regiones de coexistencia de las distintas fases se observan en los llamados diagramas de fase (los diferentes planos $P-T$) de los componentes puros A y B, ubicados en las concentraciones $x = 0$ y $x = 1$. Así representado, la variable x es, por lo tanto, la fracción molar del componente B y $(1 - x)$ la fracción molar del componente A.

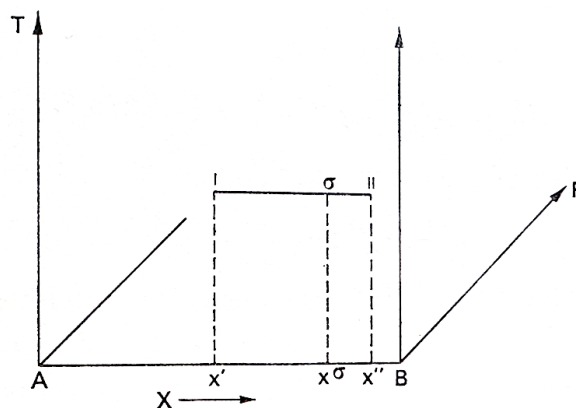


Figura 8. Espacio de representación de sistemas binarios. Tomada de [2].

Antes de analizar cada uno de los posibles tipos de diagramas de fase estudiados en el presente trabajo, se describen a continuación algunas reglas que se deben seguir para trazar los diagramas de fase a partir de las curvas de Gibbs.

La condición de estabilidad descrita en la ecuación 19 tiene una traducción gráfica sencilla, ya que la segunda derivada de la energía de Gibbs molar en función de la concentración x a una presión y temperatura constante corresponde a la curvatura de la curva. Por lo tanto, la curva isóbara e isoterma de la función de Gibbs de una fase binaria estable o metaestable debe ser convexa con respecto al eje x .

Otra de las reglas a seguir se desprende del denominado coeficiente de actividad f , que queda definido para cada tipo de partícula i de una mezcla condensada como:

$$\mu_i = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln(x_i \cdot f_i) \quad (\text{Ec. 29})$$

Donde μ_i es el potencial químico del componente i , μ_i^* es el potencial químico estándar del componente i (que depende únicamente de la temperatura y la presión), x_i es la fracción molar del componente i y R es la constante de los gases. Tanto μ_i como f_i son función de la temperatura, la presión y la composición. En el caso de mezclas líquidas no electrolíticas (soluciones no electrolíticas) y mezclas sólidas (soluciones sólidas), el potencial químico del compuesto i puro ($x_i = 1$) para el estado de agregación relevante a una presión y temperatura dadas, denominado μ_i^0 , puede ser usado como μ_i^* . De aquí se deduce la siguiente normalización:

$$\mu_i^* = \mu_i^0, \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} f_i = 1 \quad (\text{Ec. 30})$$

Partiendo de esto, la siguiente regla hace referencia al gradiente de la curva \bar{G} en los límites $x = 0$ y $x = 1$ de los diagramas. Al sustituir $x \equiv x_2 \equiv x_B$ en las ecuaciones 10, 29 y 30, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x}\right)_{T,P} = \mu_2^0 - \mu_1^0 + R \cdot T \cdot \ln(x \cdot f_2) - R \cdot T \cdot \ln[(1 - x) \cdot f_1] \quad (\text{Ec. 31})$$

Donde μ_2^0 y μ_1^0 , dependientes únicamente de la temperatura y la presión, son los potenciales químicos de los compuestos puros B y A, respectivamente, f_2 y f_1 los coeficientes de actividad de ambos componentes y R la constante de los gases. Según un teorema formulado por Z. R. Haase en 1953, a cualquier presión y temperatura dada, los logaritmos de los coeficientes de actividad de todas las especies presentes en cualquier fase pueden ser expresados en términos de las concentraciones como una serie de potencias con exponente no negativo [5]. Este teorema, junto a la ecuación 31, conducen a las siguientes condiciones:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x}\right)_{T,P} \rightarrow -\infty \text{ cuando } x \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x}\right)_{T,P} \rightarrow +\infty \text{ cuando } x \rightarrow 1 \quad (\text{Ec. 32})$$

Lo que implica que la curva $\bar{G}(x)$ se encuentra con las ordenadas en los límites $x = 0$ y $x = 1$ con gradiente infinito.

La Figura 8 muestra el resultado gráfico de la aplicación de las dos reglas descritas.

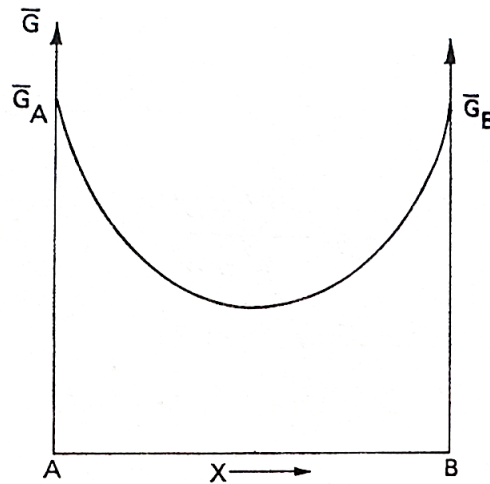


Figura 9. La función de Gibbs molar \bar{G} de una fase binaria estable en función de la fracción molar x a una temperatura y presión constante. \bar{G}_A y \bar{G}_B son las funciones de Gibbs molares de los componentes puros. Tomado de [2]

Se consideran ahora dos fases binarias designadas como ' y ', fases que se combinan para dar lugar a un sistema σ . Durante el proceso de combinación, es posible tanto que las dos fases se mezclen o no. El objetivo es encontrar la forma de que la composición global expresada mediante la fracción molar x^σ del componente B se pueda calcular a partir de las composiciones originales x' y x'' de las fases originales. Si se denominan las cantidades totales de sustancia en las fases ' y ' y el sistema combinado σ mediante n' , n'' y n^σ , respectivamente, entonces la ley de conservación de la masa para los componentes A y B conduce a las siguientes relaciones:

$$x' \cdot n' + x'' \cdot n'' = x^\sigma \cdot n^\sigma \quad (\text{Ec. 33})$$

$$(1 - x') \cdot n' + (1 - x'') \cdot n'' = (1 - x^\sigma) \cdot n^\sigma \quad (\text{Ec. 34})$$

Combinando ambas ecuaciones, se obtiene:

$$\frac{x' - x^\sigma}{x^\sigma - x''} = \frac{n''}{n'} \quad (\text{Ec. 35})$$

La ecuación 35 es la conocida como “regla de la palanca”, que indica que los dos brazos de la palanca ($x' - x^\sigma$) y ($x^\sigma - x''$) son inversamente proporcionales a las cantidades totales de sustancia n' y n'' . Dado que n' y n'' son positivas, el punto σ que representa el sistema combinado se encuentra entre los puntos ' y '' que representan las fases originales: a mayor n'' , mayor es la distancia entre los puntos σ y ' , tal y como se muestra en la Figura 7.

Si ambas fases no se mezclan durante el proceso de combinación, la función de Gibbs molar \bar{G}^σ del sistema combinado se expresa como la adición de las funciones de Gibbs molares de las dos fases, \bar{G}' y \bar{G}'' , según la relación:

$$\bar{G}^\sigma = \frac{n' \cdot \bar{G}' + n'' \cdot \bar{G}''}{n' + n''} \quad (\text{Ec. 36})$$

La cual, reorganizada, se puede expresar como:

$$\frac{\bar{G}' - \bar{G}^\sigma}{\bar{G}^\sigma - \bar{G}''} = \frac{n''}{n'} \quad (\text{Ec. 37})$$

Comparando las ecuaciones 35 y 37, se puede afirmar que:

- Cuando el sistema σ está formado por la combinación de dos sistemas ' y '' sin que ambos sistemas se mezclen, la función de Gibbs molar \bar{G}^σ descansa en la línea recta $\bar{G}'\bar{G}''$ que une las funciones molares \bar{G}' y \bar{G}'' de los dos sistemas en un diagrama $\bar{G}(x)$.
- \bar{G}^σ descansa verticalmente sobre la abscisa x^σ .

La Figura 9 muestra las dos ramas de la curva de las funciones de Gibbs molares \bar{G}' y \bar{G}'' de las fases ' y ''. Estas dos ramas pueden unirse mediante una familia de líneas rectas $\bar{G}'\bar{G}''$. Solo dos de estas líneas aparecen representadas en la Figura, una mediante una línea continua y otra mediante una línea discontinua. La línea continua representa, del conjunto de líneas discontinuas posibles, la inferior, que es la doble tangente de ambas ramas. Se ha de recordar que un sistema estable, a presión y temperatura constantes y a una cantidad total fija de componentes, presenta los menores valores posibles de la función de Gibbs molar. Por lo tanto, si el sistema σ está formado por dos fases ' y '', el estado más estable del sistema queda fijado en la posición de la doble tangente.

Es posible combinar estas afirmaciones de interpretación gráfica a las condiciones de equilibrio previamente indicadas. La ecuación 13 indica que las concentraciones de equilibrio x' y x'' de las dos fases coexistentes son tales que las dos curvas \bar{G}' y \bar{G}'' presentan el mismo gradiente en estos puntos. La ecuación 14 indica que las tangentes

en los puntos x' y x'' a las curvas \bar{G}' y \bar{G}'' tienen interceptas iguales en el eje \bar{G} . Si las tangentes a las dos curvas presentan simultáneamente el mismo gradiente y las mismas interceptas en las ordenadas, entonces deben corresponder con la doble tangente. Así se reconoce, por lo tanto, que el estado más estable de un sistema binario de dos fases corresponde a la coexistencia de ambas fases. Cualquier otro estado que pueda surgir fruto de la combinación de fases estables sería metaestable.

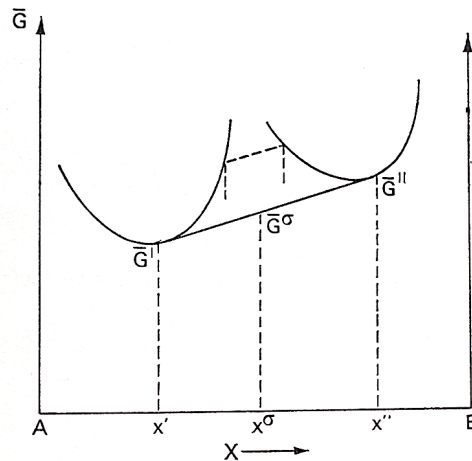


Figura 10. Construcción de la doble tangente para definir el equilibrio entre dos fases a presión y temperatura constantes. Tomado de [2].

Es conveniente hacer un inciso sobre un caso particular de la situación descrita. En la Figura 9, la curva \bar{G}' se aplica a la fase ' e indica que dicha fase es de composición variable dentro de los límites de concentración apropiados. De no ser así, la curva carecería de significado físico. Sin embargo, es posible que la fase ' sea de composición constante, como cuando se trata de un compuesto químico o uno de los compuestos puros, por ejemplo, situación en la que la curva \bar{G}' se contrae a un solo punto \bar{G}' , tal y como muestra la Figura 10. Así, de forma similar a lo previamente planteado, se puede afirmar que el estado más estable de un sistema de dos fases viene determinado por la tangente a la curva \bar{G}'' que pasa por el punto \bar{G}' .

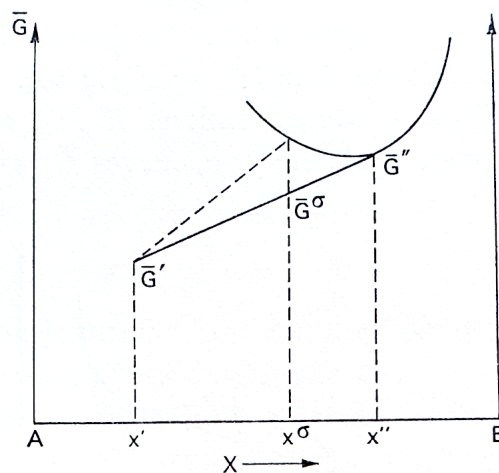


Figura 11. Construcción de la tangente para definir el equilibrio entre dos fases a presión y temperatura constantes. Tomado de [2].

A continuación, se procede a explicar diferentes tipos de diagramas de fase y su obtención a partir de las curvas de Gibbs molares, incluyendo solo los casos investigados durante el desarrollo de la Tesis. Sin embargo, no es posible introducir la energía de Gibbs como una función dependiente de la presión, la temperatura y la concentración en la Figura 7 dado que es imposible representar una cuarta dimensión. Por lo tanto, la explicación del equilibrio sólido-líquido se va a desarrollar a partir de casos en los que la presión permanece constante, lo que implica que la función \bar{G} se va a representar solo en función de la temperatura y la concentración. Esta decisión es razonable, ya que los cambios en la presión tienen un efecto muy pequeño en el equilibrio sólido-líquido.

Dicho equilibrio, además, se suele representar mediante diagramas isóbaros $T(x)$. Cuando se representa el punto de fusión de la fase sólida en función de la concentración, la curva obtenida se llama “curva de solidificación”, mientras que cuando se representa la de la fase líquida, se la llama “curva de líquido”.

4.1. Sistemas con un punto eutéctico simple

El primer ejemplo a describir de un sistema de dos componentes es aquel en el que los dos componentes cristalizan desde la fase fundida como fases puras, es decir, sin que se formen soluciones sólidas. Además, se asume que los dos componentes son miscibles en la fase líquida en todas las proporciones de la mezcla.

Al aplicar estas dos condiciones a las curvas de la función de Gibbs, se llega a lo siguiente: los únicos dos puntos de la curva \bar{G}^S de la fase sólida que existen en el diagrama son \bar{G}_A^S y \bar{G}_B^S , que representan las funciones de Gibbs molares de los componentes sólidos puros A y B. Como se ha explicado previamente, la curva \bar{G}^L de la mezcla líquida une los puntos \bar{G}_A^L y \bar{G}_B^L que representan las funciones de Gibbs molares de los componentes líquidos puros A y B.

De esta forma se obtiene un diagrama $\bar{G}(x)$ como el mostrado en la Figura 11-I, a una temperatura T mayor que las temperaturas de fusión T_A y T_B de los componentes A y B. A esta temperatura, $\bar{G}_A^S > \bar{G}_A^L$ y $\bar{G}_B^S > \bar{G}_B^L$, por lo que no hay tangentes a la curva \bar{G}^L que se puedan trazar desde los puntos \bar{G}_A^S o \bar{G}_B^S , al igual que no es posible representar una doble tangente. Dicho en otras palabras, la curva \bar{G}^L es la curva inferior de todas las curvas \bar{G} posibles, de lo que se sigue que, a la temperatura $T > T_{A,B}$, la fase líquida es la fase estable.

Al descender la temperatura, \bar{G}_A^S y \bar{G}_A^L se acercan el uno al otro, al igual que \bar{G}_B^S y \bar{G}_B^L . Asumiendo que $T_A > T_B$, cuando $T = T_A$, \bar{G}_A^S es igual a \bar{G}_A^L , y a una temperatura un poco menor a T_A las condiciones son las mostradas en la Figura 11-II. Es posible trazar una línea tangente desde \bar{G}_A^S que toca a la curva \bar{G}_A^L en el punto a' . Así, en el rango de concentraciones marcado por los límites $0 < x < a$ los estados estables del sistema están constituidos por el compuesto puro A sólido en equilibrio con el líquido de composición a , un equilibrio de dos fases denominado como $A^S + L_a$. En la región $a < x < 1$, la fase estable es el líquido.

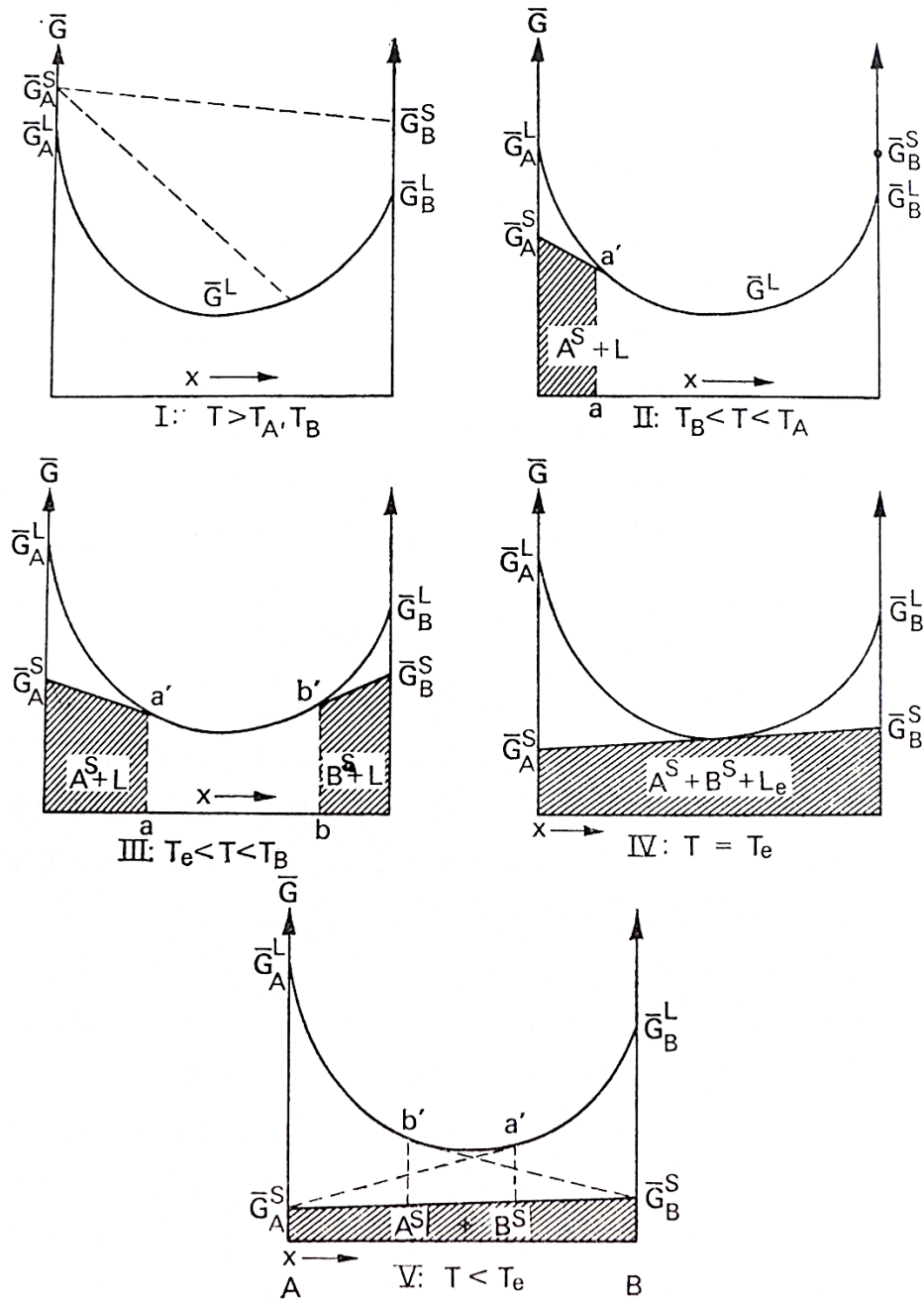


Figura 12. Diagramas $\bar{G}(x)$ a varias temperaturas y presión constante para el desarrollo de un diagrama de fase de un sistema con punto eutéctico simple. Tomada de [2].

A medida que la temperatura sigue descendiendo, la distancia entre \bar{G}_A^S y \bar{G}_A^L aumenta de nuevo, de forma que el punto a se desplaza a valores mayores de x . Tarde o temprano, la temperatura cae por debajo del punto de fusión T_B y una región de coexistencia $b < x < 1$ aparece como sólido puro B en equilibrio con el líquido de concentración b , equilibrio denominado como $B^S + L_b$, tal y como muestra la Figura 11-III.

Cuando la temperatura continúa su descenso, los puntos a y b se acercan el uno al otro hasta coincidir en el punto c a una temperatura T_C , condiciones que se observan en la Figura 11-IV. A esta temperatura, se encuentran en equilibrio las fases del sólido puro A, el sólido puro B y el líquido de composición c , es decir $A^S + B^S + L_c$.

Para temperaturas inferiores a T_C , la línea recta que une \bar{G}_A^S y \bar{G}_B^S se encuentra por debajo de las tangentes a la curva \bar{G}^L . Esto implica que el líquido y las mezclas bifásicas $A^S + L_a$ y $B^S + L_b$ son inestables con respecto a la mezcla de componentes puros sólidos $A^S + B^S$ o, dicho de otra forma, las mezclas de dos fases $A^S + L_a$ y $B^S + L_b$ son metaestables. Esta situación es la mostrada en la Figura 11-V.

Al representar las varias posiciones de los puntos de coexistencia a y b en un diagrama $T(x)$, se obtiene el diagrama de fase correspondiente a un sistema con punto eutéctico simple, tal y como muestra la Figura 12. La región de coexistencia del líquido se encuentra por encima de las curvas T_{AE} y T_{BE} , conocidas como curvas de líquido. A menores temperaturas, dos regiones bifásicas colindan con la región de líquido: la región $T_{AE}T_e$, correspondiente a la mezcla estable $A^S + L_a$, y la región $T_{BE}D$, correspondiente a la mezcla estable $B^S + L_b$. Las curvas T_{AE} y T_{BE} indican la composición del correspondiente líquido coexistente. La curva T_{AE} se conoce como la curva del punto de congelación del componente A o la curva de solubilidad del componente A en el componente B. De forma similar, la curva T_{BE} es la curva del punto de congelación de B o la curva de solubilidad de B en A. La continuación en forma de líneas discontinuas de las curvas metaestables que aparecen en la Figura 11-V aparecen también reflejadas en el diagrama de fase como líneas discontinuas. El punto e de intersección de ambas curvas se conoce como punto eutéctico. Su correspondiente temperatura T_e es la temperatura del eutéctico, el líquido L_e el líquido eutéctico y la mezcla sólida $A^S + B^S$ en equilibrio con este líquido es la mezcla eutéctica. La región de coexistencia de $A^S + B^S$ se encuentra por debajo de la línea recta eutéctica T_eD .

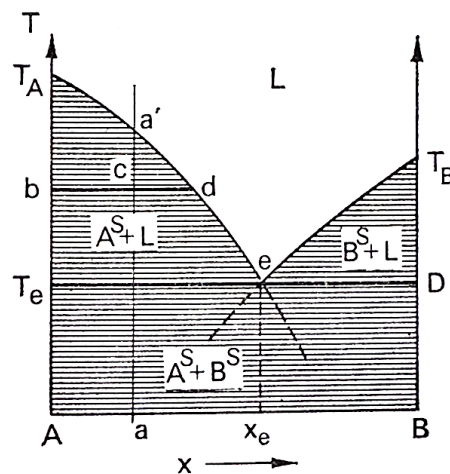


Figura 13. Diagrama de fase de un sistema con punto eutéctico simple. Tomado de [2].

Se puede demostrar que este diagrama de fase concuerda con la regla de las fases (Ec. 15). Dado que la presión es constante, se elimina un grado de libertad, y como $N = 2$, $\nu = 3 - \phi$. En la región del líquido ($\phi = 1$), el sistema presenta dos grados de libertad: la temperatura T y la concentración x . En las regiones $A^S + L_a$ y $B^S + L_b$ ($\phi = 2$), solo existe un grado de libertad, es decir, existe una curva $T = T(x)$ para la composición de cada una de las dos fases coexistentes. Estas curvas son: la ordenada $T(x = 0)$ y T_{AE} para $A^S + L_a$, y la ordenada $T(x = 1)$ y T_{BE} para $B^S + L_b$. El eutéctico $A^S + B^S + L_e$ es invariante a presión constante, ya que las tres fases están representadas por los tres puntos T_e , D y e . En la

región bifásica $A^S + B^S$ por debajo de la línea de eutéctico, las dos fases están representadas por las dos ordenadas $T(x = 0)$ y $T(x = 1)$.

El eutéctico es el primer ejemplo desarrollado de un equilibrio de tres fases en un sistema de dos componentes. Conviene por tanto especificar la terminología a emplear y algunas de las propiedades del equilibrio trifásico. Se consideran los puntos α , β y γ de la Figura 13, que representan tres fases coexistentes. Según la regla de las fases, el equilibrio presenta un único grado de libertad (ninguno si es a presión constante). Por tanto, se debe decidir la forma de representar las reacciones de fase del punto eutéctico. La respuesta a semejante decisión la ofrece la regla de la palanca (Ec. 35), la cual señala que el punto que representa una fase que a su vez se divide en otras dos fases debe ubicarse entre los puntos que representan estas dos fases.

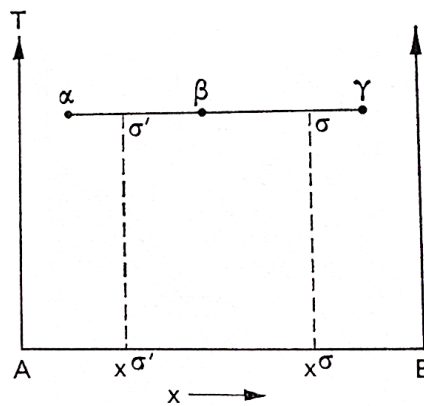


Figura 14. Diagrama para la ejemplificación de las reacciones de fase (fases α , β y γ). Tomado de [2].

La reacción de fase principal, por tanto, queda expresada como:



O como su inverso:



La reacción de fase de la ecuación 38 puede continuar hasta que la fase β desaparezca. La reacción inversa (Ec. 39) finaliza una vez que desaparecen la fase α o la fase γ . Si desaparece la fase α , las fases β y γ permanecen invariables. La regla de la palanca nos indica que esto puede suceder únicamente cuando la composición x^σ del sistema global σ se encuentra entre los puntos β y γ . Si, por el contrario, la composición $x^{\sigma'}$ del sistema σ' se encuentra entre α y β , la fase γ desaparecerá durante la reacción de fase de la ecuación 39.

Por tanto, el equilibrio queda expresado de forma apropiada como:



Si, como en el ejemplo, la fase β puede obtenerse combinando las otras dos fases, esta se denomina “congruente” con respecto a las otras dos. Así, acudiendo a su definición general, una fase se denomina congruente con respecto a otras fases coexistentes cuando su composición es tal que puede ser sintetizada a partir de las otras fases. De no ser así, la fase se denomina como “incongruente”.

En el ejemplo visto, la fase α es incongruente con respecto a las fases β y γ , de igual forma que la fase γ es incongruente con respecto a α y β .

A partir de los conceptos de fases congruentes e incongruentes es fácil obtener una definición apropiada de los sistemas eutécticos y peritéticos. Cuando, en un sistema binario, la fase líquida está en equilibrio con dos fases sólidas y, además, la fase líquida es congruente con respecto a las dos fases sólidas, entonces el punto que representa la fase líquida en el diagrama de fase se denomina *punto eutéctico*. Si la fase líquida es incongruente con respecto a las dos fases sólidas, entonces el punto representando a la fase líquida es llamado *punto peritético*.

Regresando una vez más al ejemplo mencionado, para un punto eutéctico, las fases α y γ son sólidas mientras que la fase β es líquida. En el caso de un punto peritético, o bien las fases α y β son sólidas y la fase γ líquida, o bien las fases β y γ son sólidas y la fase α líquida. Así, la Figura 12 muestra un diagrama de fase de un punto eutéctico que sigue la definición desarrollada.

El diagrama de fase permite deducir el comportamiento del sistema durante el calentamiento o el enfriamiento. Dado que asumimos condiciones de equilibrio, el primer proceso es el inverso del segundo, por lo que basta con explicar el enfriamiento para comprender ambos, tal y como se va a proceder a continuación.

Sirva de ejemplo el proceso de enfriamiento de la composición a mostrada en la Figura 12. A la temperatura correspondiente al punto a' , A^S comienza a separarse. La fase sólida que se separa primero del líquido se denomina “fase primaria”. Por eso, A^S es la fase primaria para composiciones $a < x_e$ y B^S es la fase primaria cuando $a > x_e$. Cuando A^S cristaliza, el líquido contiene menos componente A y su composición se desplaza hacia mayores valores de x . Si se asume un equilibrio continuo, el cambio de composición del líquido sigue la curva $a'e$. A cada temperatura entre $T_{a'}$ y T_e , la cantidad total de sustancia n^A y n^L de las fases A^S y L se puede calcular a partir de los brazos bc y cd siguiendo la regla de la palanca (Ec. 35). Cuando se alcanza la temperatura del eutéctico T_e al continuar el enfriamiento, el resto del líquido de composición x_e cristaliza a temperatura constante para dar lugar a la mezcla eutéctica de las dos fases A^S y B^S . La reacción de fase correspondiente a este proceso es $L_e \rightarrow A^S + B^S$.

La línea recta bd de la Figura 12 que se ha usado para explicar la aplicación de la regla de la palanca al diagrama de fase se conoce como “línea de unión” o “línea conodal”. Estos términos se utilizan generalmente para designar cualquier línea que una los puntos que representan dos fases coexistentes. Como referencia, se han representado varias líneas de unión para varios equilibrios bifásicos en el diagrama de fase de la Figura 12.

4.2. Sistemas con un compuesto de fusión congruente

Se considera ahora un sistema en el que los dos componentes A y B forman un compuesto $C = A_mB_n$. Se debe asumir que el compuesto no se mezcla con ninguno de los componentes en estado sólido, es decir, que no se forman soluciones sólidas entre ninguna de las fases sólidas. Esto implica que no existe una curva \bar{G}^S entre la función de Gibbs molar \bar{G}_C^S del compuesto sólido y \bar{G}_A^S y \bar{G}_B^S . El valor de \bar{G}_C^S se encuentra en $x = x_c = n/(m + n)$ en el diagrama $\bar{G}(x)$. Por último, se asume que el compuesto se disocia parcial o completamente durante la fusión, de forma que el líquido puede considerarse formado de forma consistente por los componentes A y B. \bar{G}_A^L y \bar{G}_B^L están unidos por una curva \bar{G}^L de manera similar a la ya descrita en apartados anteriores. Se consideran también los puntos de fusión en orden $T_A > T_C > T_B$, siendo T_C el punto de fusión del compuesto, aunque un orden diferente de los puntos de fusión no provoca cambios sustanciales en el diagrama de fase.

La Figura 14-I muestra el diagrama $\bar{G}(x)$ a una temperatura T tal que $T_A > T > T_C$. En este diagrama, $\bar{G}_A^S < \bar{G}_A^L$ y $\bar{G}_C^S > \bar{G}_C^L$. Una región de dos fases $A^S + L_a$ se ha formado ya, pero el compuesto es todavía inestable con respecto al líquido. A medida que la temperatura disminuye, la región $A^S + L_a$ aumenta en tamaño y \bar{G}_C^S se acerca a la curva \bar{G}^L . A la temperatura $T = T_C$, \bar{G}_C^S y \bar{G}_C^L coinciden, y a una temperatura ligeramente inferior a T_C (Figura 14-II), \bar{G}_C^S se ubica por debajo de \bar{G}_C^L de forma que dos tangentes pueden trazarse desde el punto \bar{G}_C^S hasta la curva \bar{G}^L . Aparecen entonces dos regiones bifásicas, $C^S + L_b$ y $C^S + L_c$. Si la temperatura continúa descendiendo, los puntos a y b se acercan el uno al otro y, al mismo tiempo, \bar{G}_B^S cae por debajo de \bar{G}_B^L de forma que aparece una región bifásica más: $B^S + L$. Para temperaturas más bajas, el diagrama $\bar{G}(x)$ presenta, para cada una de las mitades $0 < x < x_c$ y $x_c < x < 1$, una forma similar a la representada en la Figura 11.

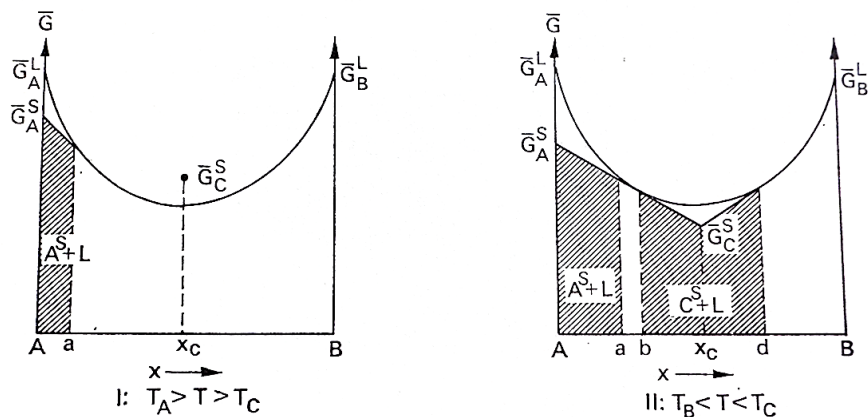


Figura 15. Diagramas $\bar{G}(x)$ de ejemplo para la obtención del diagrama de fase de la Figura 15 a presión y temperatura constantes. Tomado de [2].

Si se aplica todo lo considerado a un diagrama $T(x)$, se obtiene el diagrama de fase mostrado en la Figura 15. Cada región está marcada con las correspondientes fases existentes y, además, se han representado algunas líneas de unión. Se forman dos eutécticos e_1 y e_2 que corresponden a los equilibrios:



Y



El punto de fusión D del compuesto es un punto distéctico. Dado que la fusión en este punto puede dar lugar a un compuesto sólido, se dice que el compuesto presenta un punto de fusión congruente. La curva e_1De_2 reproduce las composiciones de los líquidos que pueden estar en equilibrio con C^S .

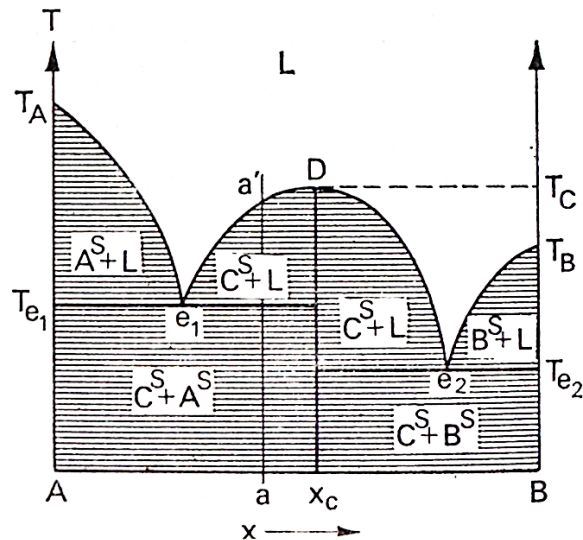


Figura 16. Diagrama de fase de un sistema con un compuesto C de fusión congruente a presión constante. Tomado de [2].

Cuando el líquido en a es enfriado, aparece C^S a la temperatura $T_{a'}$ como fase primaria. Dado que el compuesto C contiene menor cantidad de A que el líquido a , el líquido se enriquece de A y su composición se desplaza a lo largo de la curva $a'e_1$ para mantener el equilibrio. Las cantidades totales de C^S y L se pueden calcular a cualquier temperatura empleando la regla de la palanca. El resto del líquido solidifica en el punto eutéctico T_{e_1} a la mezcla eutéctica $A^S + C^S$. La fase primaria en sistemas de composición $x > x_c$ es C^S o B^S . Por último, el sistema solidifica a $C^S + B^S$ en el punto e_2 .

En el punto distéctico D coexisten dos fases de igual composición. La regla Gibbs-Konowalow [6] indica que, a presión constante, la presión de equilibrio de un sistema de dos fases, al ser expresado como función de la composición de una de las fases, presenta

un punto estacionario donde las dos fases tienen la misma composición, es decir, forman mezclas azeotrópicas. Según esta regla, la curva e_1De_2 presenta en el punto distéctico D una tangente horizontal. Esto también se puede deducir a partir de la derivación gráfica del diagrama de fase. Observando la Figura 14-II se puede ver que, cuando el punto \bar{G}_C^S cae justo por debajo de la curva \bar{G}^L , las tangentes desde \bar{G}_C^S a la curva \bar{G}^L se apoyan de forma prácticamente horizontal en la curva \bar{G}^L . Esto solo puede significar que el diagrama $T(x)$ presenta una tangente horizontal en este punto. Sin embargo, si el compuesto no se disocia durante la fusión, no se da una tangente horizontal en el punto D, ya que el líquido no es una fase formada por los componentes A y B sino por una mezcla de los componentes A y C en la región $0 < x < x_C$ y por los componentes B y C en la región $x_C < x < 1$. La curva \bar{G}^L tiene, por tanto, la forma mostrada en la Figura 16. Las dos curvas de solubilidad e_1D y e_2D se cruzan con el eje $x_C D$ en D formando un ángulo diferente de cero, es decir, el aspecto es similar al que se observa en T_A y T_B . Así forma entonces e_1De_2 un ángulo agudo en el punto D. Esto demuestra que las dos afirmaciones “la depresión del punto de congelación es cero” y “el gradiente de la curva \bar{G}^L es infinito” deben ir siempre de la mano.

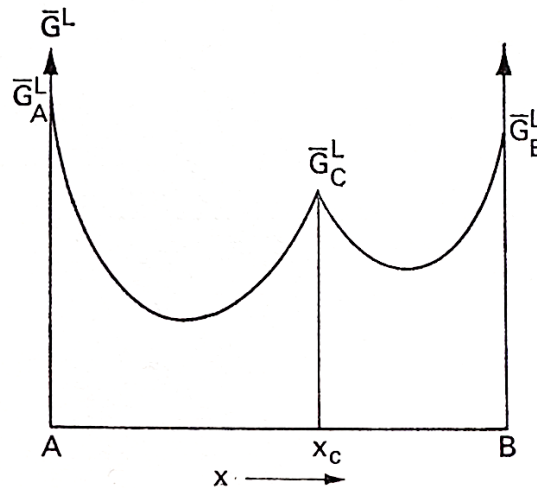


Figura 17. Diagrama $\bar{G}(x)$ de un sistema con un compuesto no disociativo a presión y temperatura constante. Tomado de [2]

4.3. Sistemas con un compuesto de fusión incongruente

Se considera de nuevo la Figura 14, argumentando sobre qué más le puede suceder al punto a al bajar la temperatura. Es fácil ver que el punto a puede moverse más allá del valor $x = x_C$ antes de que \bar{G}_C^S alcance la curva \bar{G}^L . Cuando la temperatura cae incluso un poco más, las condiciones son las representadas en la Figura 17-I. Si \bar{G}_C^S permanece en todo momento por encima de la tangente $\bar{G}_A^S a'$, se genera un diagrama de eutéctico simple en el que el compuesto aparece solo en la forma de una curva de solubilidad metaestable. Si, por el contrario, \bar{G}_C^S se aproxima a la tangente al disminuir la temperatura, la alcanza a la temperatura T_t y continúa descendiendo a una $T < T_t$, entonces el diagrama obtenido corresponde a la fusión de un punto incongruente. Las tres figuras I, II y III de la Figura 17 representan estas condiciones. A una temperatura $T > T_t$, se da una región bifásica $A^S + L$ entre los límites $0 < x < a$. En el punto de transición

T_t , son las tres fases $A^S + C^S + L_t$ las que están en equilibrio. A temperaturas por debajo de la transición coexisten las fases $A^S + C^S$ ($0 < x < x_c$) o $C^S + L$ ($x_c < x < b$) y, a temperaturas más bajas todavía, aparece una región bifásica más: $B^S + L$.

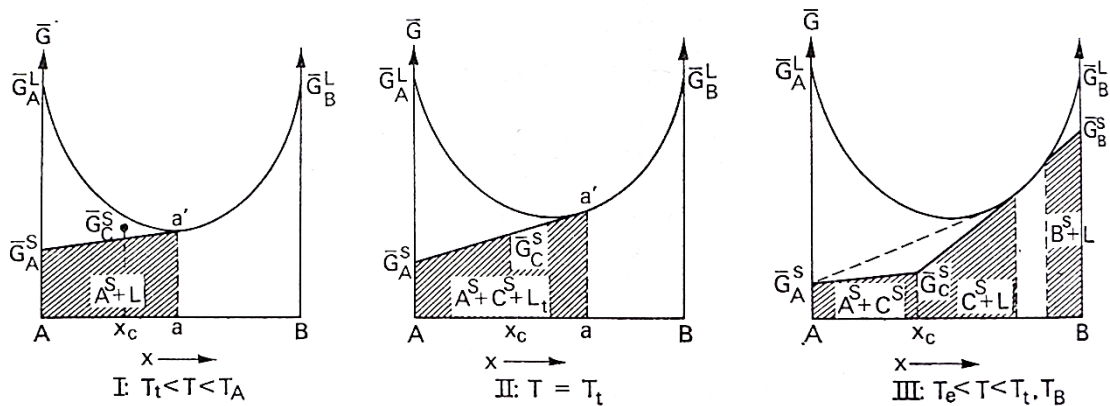


Figura 18. Diagramas $\bar{G}(x)$ de ejemplo para la obtención del diagrama de fase de la Figura 18 a presión constante. Tomado de [2].

El diagrama de fase correspondiente $T(x)$ es, por tanto, el mostrado en la Figura 18. El equilibrio de tres fases que tiene lugar a la temperatura T_t se formula, siguiendo la ecuación 40, como:



Siguiendo la definición previamente dada, el líquido L_t es incongruente con respecto a las otras dos fases y, por lo tanto, se dice que el compuesto presenta un punto de fusión incongruente. El punto t que representa la fusión es el denominado *punto peritético*. En ocasiones, este punto es llamado *punto de transición*, por lo que su temperatura correspondiente T_t es a veces llamada temperatura de transición. El punto de fusión T_c del compuesto se localiza verticalmente sobre x_c en la continuación metaestable de la curva de solubilidad et . Este punto de fusión queda cubierto por la curva T_{At} , por lo que se dice que el compuesto C posee un máximo escondido.

Es posible explicar lo que sucede durante el enfriamiento al considerar una serie continua de estados de equilibrio. Un líquido de composición x ($0 < x < x_c$) presenta A^S como su fase primaria. A medida que la temperatura disminuye, el líquido se desplaza a lo largo de la curva T_{At} y, al alcanzar la temperatura T_t , comienza la reacción de fase $L_t + A^S \rightarrow C^S$. Se pueden aplicar consideraciones similares a las dadas en la Figura 13 para afirmar que esta reacción de fase termina con la desaparición de L_t , es decir, hasta que el líquido cuya composición viene dada por $0 < x < x_c$ solidifica completamente en t formando una mezcla de A^S y C^S . El líquido con composición $x_c < x < x_t$ tiene como fase primaria A^S . Toda esta A^S es consumida después cuando tiene lugar la reacción de fase descrita en la ecuación 43. Las fases restantes son $C^S + L$, desplazándose el líquido L a lo largo de te a medida que disminuye la temperatura hasta solidificarse completamente en la mezcla eutéctica $C^S + B^S$ en el punto e . La sustancia cristalina formada como primera

fase (en este caso A^s) se disuelve de nuevo cuando la reacción de fase tiene lugar en el punto de transición. Este fenómeno se denomina resorción, ya que se podría decir que el sólido es reabsorbido.

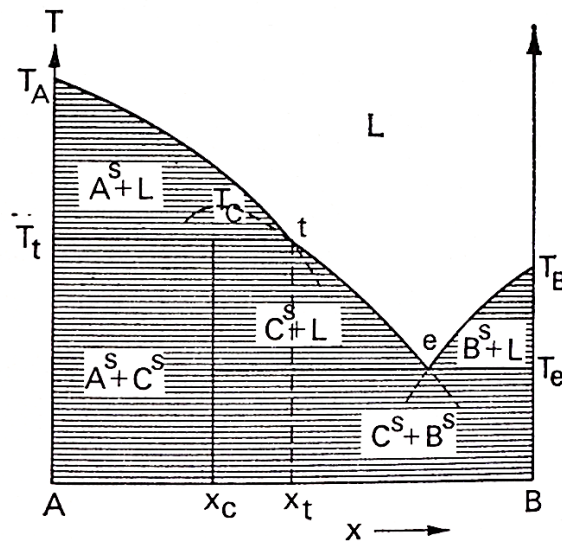


Figura 19. Diagrama de fase de un sistema con un compuesto de fusión incongruente. Tomado de [2].

Cuando se enfría el líquido de composición $x_t < x < 1$, el comportamiento es el mostrado en el caso del diagrama con eutéctico simple.

4.4. El fenómeno del sub-cooling

Hasta ahora se ha asumido que, durante el enfriamiento de los sistemas estudiados, se alcanza el equilibrio termodinámico entre varias fases en todo momento. Sin embargo, experimentalmente se sabe que esto no se cumple cuando tiene lugar el fenómeno conocido como sub-cooling o super-cooling.

Aplicando lo visto hasta ahora, es posible describir de forma más precisa este fenómeno durante el cual la fase que debería aparecer durante el enfriamiento no tiene lugar. Se considera como ejemplo el mostrado en la Figura 12, en concreto el enfriamiento del líquido con una composición ligeramente más rica en A que la correspondiente al eutéctico x_e . Puede ocurrir que la cristalización primaria de A^s no suceda y, sin embargo, cristalice la fase B^s cuando se alcanza la continuación metaestable de T_{Be} . De esta forma, el equilibrio alcanzado es metaestable, y no estable como debería ser.

El caso extremo del sub-cooling se observa cuando no cristaliza ninguna fase sólida y el líquido adquiere, en su lugar, una forma cristalina. Según Tammann, el sub-cooling puede deberse principalmente a una de estas dos causas: ausencia o escasez de núcleos de cristalización en el líquido, o ratios de cristalización demasiado bajos [7]. Es posible, por tanto, evitar el sub-cooling, al menos en principio, mediante la producción artificial de núcleos (método de "siembra") o mediante un enfriamiento lo suficientemente bajo (método de "templado").

4.5. Polimorfismo en sistemas de dos componentes

Se considera que el componente A presenta dos formas sólidas A_1^S y A_2^S , ninguna de las cuales forma una solución sólida con el componente B, y que los componentes líquidos son completamente miscibles. Además, se considera A_1^S como la modificación estable a mayor temperatura, con un punto de fusión T_A . Por debajo de esta temperatura, \bar{G}_A^L y las funciones de Gibbs molares $\bar{G}_{A_1^S}$ y $\bar{G}_{A_2^S}$ de las dos formas sólidas presentan las posiciones relativas mostradas en la Figura 19, lo cual es fácilmente comprobable al compararlas con las Imágenes 5 y 6. La forma más estable A_1^S a esta temperatura presenta el valor más bajo de la función de Gibbs molar. La posición de los puntos a y b muestra que el equilibrio metaestable $L_a + A_2^S$ se asocia a valores menores de x que el equilibrio $L_b + A_1^S$. Recordando que un valor de x menor equivale a un valor mayor de x_a en el líquido, se puede formular la siguiente regla: la forma más estable (en este caso A_1^S) es menos soluble que la forma menos estable a una presión y temperatura fija.

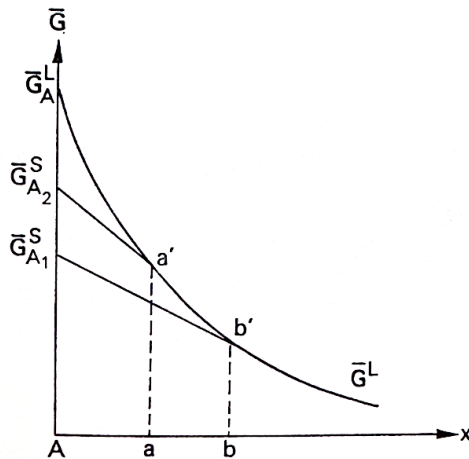


Figura 20. Diagrama $\bar{G}(x)$ para el caso descrito a presión y temperatura constante. Tomado de [2].

La misma regla se aplica al compuesto C que puede existir como dos polimorfismos C_1^S y C_2^S , tal y como muestra la Figura 20.

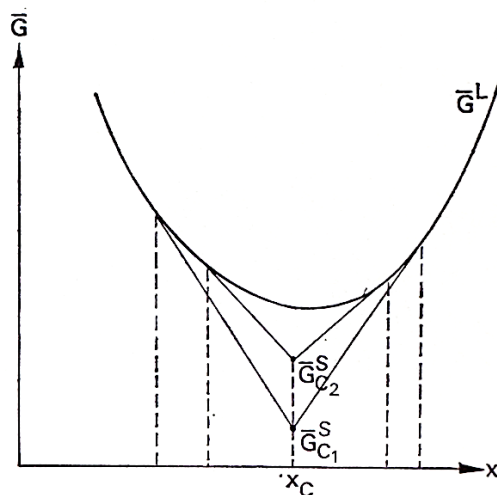


Figura 21. Diagrama $\bar{G}(x)$ para el caso descrito a presión y temperatura constante. Tomado de [2].

Cuando las dos formas son enantiotrópicas, $\bar{G}_{A1^S} = \bar{G}_{A2^S}$ y $\bar{G}_{C1^S} = \bar{G}_{C2^S}$ a la temperatura de transición T_i . Esto significa que las dos tangentes a la curva \bar{G}^L deben coincidir a esta temperatura y, por lo tanto, de esto se desprende una segunda regla: dos formas enantiotrópicas presentan la misma solubilidad a la temperatura de transición T_i .

Las dos reglas indicadas se emplean para construir el diagrama de fase de sistemas cuyos componentes existen en formas polimórficas y no forman soluciones sólidas. Como ejemplo, la Figura 21 muestra un posible diagrama de fase de este tipo de sistemas.

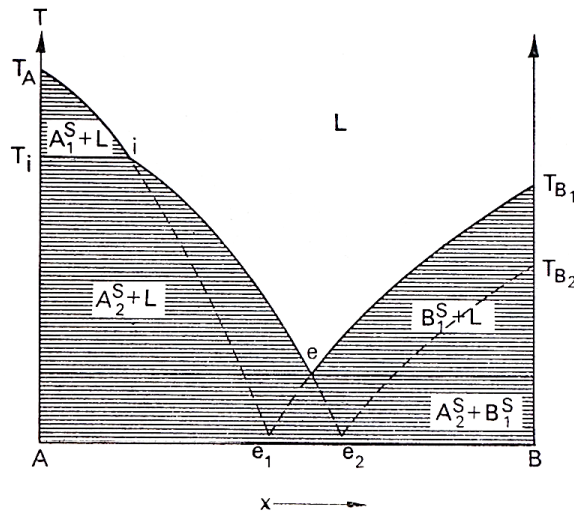


Figura 22. Diagrama de fase de un sistema con dos componentes polimórficos a presión constante. Tomado de [2].

El componente A presenta dos formas enantiotrópicas A_1^S y A_2^S cuya temperatura de transición es T_i . La forma A_1^S es estable por encima de T_i mientras que A_2^S es estable por debajo de esta temperatura. Esto se deduce también por la continuación metaestable más allá de i de la curva de coexistencia ei para el equilibrio $A_2^S + L$. Por debajo de T_i , A_1^S es la forma más estable, curva ie_1 . A esta temperatura de transición T_i , las tres fases A_1^S , A_2^S y L_i coexisten en este punto en un equilibrio que corresponde a:



O, de forma simplificada:



La continuación metaestable de T_{Ai} más allá de i y la continuación metaestable de T_{B1e} se cruzan en e_1 , que corresponde por lo tanto al equilibrio metaestable $A_1^S + B_1^S \rightleftharpoons L_{e_1}$. El componente B presenta las dos formas B_1^S y B_2^S . A la presión a la que está representada el diagrama (Figura 21), B_1^S es siempre más estable que B_2^S de forma que

es la más soluble a lo largo de todo el rango de temperaturas o, lo que es lo mismo, la curva $T_{B_2e_2}$ para el equilibrio $B_2^S + L$ se encuentra por debajo de la curva T_{B_1e} para el equilibrio $B_1^S + L$. La curva $T_{B_2e_2}$ se cruza con la continuación metaestable de ie en el punto e_2 . El equilibrio a la temperatura T_{e_2} es $A_2^S + B_2^S \rightleftharpoons L_{e_2}$, equilibrio que es, por supuesto, metaestable.

5. Referencias

- [1] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, y E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Pearson, 1999.
- [2] R. Haase y H. Schönert, *Solid-liquid Equilibrium*. en International encyclopedia of physical chemistry and chemical physics: Mixtures, solutions, and chemical equilibria. Elsevier Science & Technology, 1969. [En línea]. Disponible en: <https://books.google.es/books?id=uPINAQAIAAJ>
- [3] H. W. B. Roozeboom, *Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre*. en Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, no. n. ° 1. F. Vieweg, 1901. [En línea]. Disponible en: https://books.google.es/books?id=igk_AAAAAYAAJ
- [4] F. A. H. Schreinemakers, *In-, Mono-, and Di-variant Equilibria*. en In-, Mono-, and Di-variant Equilibria. K. Academie van Wetenschappen, 1915. [En línea]. Disponible en: <https://books.google.es/books?id=d1jyAAAAMAAJ>
- [5] R. Haase, «Die Grenzgesetze für unendliche Verdünnung als Folge eines universellen Satzes über konzentrierte Mischungen», *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 8, n.º 6, pp. 380-393, 1953, doi: doi:10.1515/zna-1953-0605.
- [6] L. A. Serafimov, O. B. Razova, A. V. Frolkova, y T. V. Chelyuskina, «The Gibbs-Konovalov law at simple singular points of two-phase multicomponent system diagrams», *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 82, n.º 6, pp. 946-950, jun. 2008, doi: 10.1134/S0036024408060149.
- [7] G. Tammann y E. von Krosigk, *Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte*, [Neuaufl. der Ausg. von 1924]. Saarbrücken: Südwestdt. Verl. für Hochschulschriften, 2009.

3. Determinación experimental del Equilibrio Sólido-Líquido isóbaro de materiales de cambio de fase (PCMs)

Índice del capítulo

1. INTRODUCCIÓN
2. TÉCNICA EXPERIMENTAL DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)
3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)
4. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL CALOR ESPECÍFICO MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)
5. DESARROLLO DE LOS DIAGRAMAS DE FASE DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE (PCM)
6. DESARROLLO DE LOS DIAGRAMAS DE TAMMANN DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE (PCM)
7. DESARROLLO DE LOS DIAGRAMAS DINÁMICOS TEMPERATURA-TIEMPO-TRANSFORMACIÓN (DTTT) DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE (PCM)
8. AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES
9. REFERENCIAS

1. Introducción

En el desarrollo de cualquier tipo de tecnología de almacenamiento de energía (TES), resulta fundamental conocer todos los parámetros y variables posibles de los elementos implicados. Eso exige, por tanto, conocer también las propiedades de aquellos materiales térmicos empleados en el almacenamiento, tanto sensible como latente y termoquímico. Todos los elementos del sistema deben ser pensados y calculados, pero por el papel central que tiene en ellos el material de almacenamiento, este cobra un protagonismo particular.

Así, equipos de investigación con profundo carácter ingenieril serán capaces de diseñar nuevos sistemas TES empleando las últimas tecnologías y técnicas disponibles, pero siempre lo harán en torno a las propiedades del material de almacenamiento por su directa vinculación con el almacenamiento de la energía.

Como un elemento más del sistema, será necesario tener bien caracterizado el comportamiento de estos materiales a todos los niveles: temperatura de cambio de estado, entalpía, calor específico, conductividad térmica, densidad, compatibilidad de materiales, viscosidad, precio, y un largo etcétera. Aquí es donde entran en juego los laboratorios analíticos, liderados por investigadores centrados en la caracterización física, química y térmica de los materiales empleados en los sistemas TES.

Por todo esto, la clave del éxito vendrá marcada por el trabajo conjunto de ambos tipos de grupos de trabajo. El laboratorio permite a los ingenieros conocer a la perfección los materiales de trabajo y, al mismo tiempo, los científicos saben qué líneas de investigación seguir que puedan resultar interesantes para crear productos finales útiles y eficientes sugeridos por los ingenieros, conocedores de las necesidades del mundo empresarial.

Tanto en este capítulo como en los siguientes se describen en detalle las técnicas de caracterización empleadas en la realización del presente trabajo, que a su vez engloban las principales técnicas y metodologías empleadas en la comunidad científica para la caracterización de los materiales de almacenamiento térmico. En este caso, se pondrá el foco en los materiales de cambio de fase (PCM), propios del almacenamiento de energía térmica mediante calor latente.

2. Técnica experimental de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Cuando se trata de evaluar las propiedades termofísicas fundamentales de los materiales de cambio de fase, la herramienta a la que se suele acudir en prácticamente la totalidad de los casos es la Calorimetría Diferencial de Barrido (o DSC de sus siglas en inglés, *Differential Scanning Calorimetry*).

El equipo de medida, como su propio nombre indica, es un calorímetro, por lo que es capaz de medir las temperaturas de los materiales evaluados y el calor involucrado en diferentes procesos térmicos que puedan llevarse a cabo. El equipo viene equipado con termopares, capaces de medir temperaturas, y resistencias térmicas, que permiten generar en la celda de medida las condiciones térmicas necesarias.

Sin embargo, se trata de un calorímetro diferencial, por lo que los valores de temperatura medidos no son absolutos, sino relativos a un valor de referencia. Para realizar las medidas, es necesario que el material a medir se encuentre dentro de un crisol, un recipiente contenedor de pequeño tamaño. Dado que las cantidades de material medidas son muy pequeñas, del orden de los 15 mg, el calor vinculado al crisol contenedor no es despreciable y se debe tener en cuenta. Para poder evaluar la energía vinculada solo al material medido, descartando el vinculado al crisol, cada medida se realiza empleando dos crisoles iguales, uno de ellos vacío (crisol de referencia) y el otro con el material estudiado (crisol de la muestra). La celda de medida, por tanto, cuenta con dos sensores de temperatura, uno para cada crisol, en una distribución completamente simétrica para descartar efectos indeseados en la medida vinculados a la propia construcción del equipo. Al medir no la temperatura absoluta de cada crisol, sino la diferencia entre la muestra y la referencia, obtenemos los valores de temperatura y energía vinculados exclusivamente a la muestra del material, descartando así las vinculadas al propio crisol.

Por último, el DSC es un calorímetro diferencia de barrido. Este último adjetivo hace referencia a los programas de temperatura empleados durante las medidas. Cada evaluación de un material requiere que, previamente, se haya definido un programa de temperaturas de medida, que puede incluir tramos de calentamiento, enfriamiento e isotermos. Son los dos primeros, los llamados procesos dinámicos, los realmente importantes, ya que son los que arrojan la información necesaria para evaluar los materiales. Dado que estamos trabajando con PCM, la información de los materiales que estamos buscando es la vinculada a los procesos de cambio de estado, que se manifiestan durante procesos de calentamiento y enfriamiento. Será en este tipo de procesos de los que podremos extraer la información de los PCM realmente relevante para evaluar su capacidad como materiales potencialmente aptos para el uso en sistemas de almacenamiento térmico. Cabe destacar que los tramos isotermos no carecen de importancia: alcanzar el equilibrio térmico intercalando tramos a temperatura constante resulta fundamental en muchas ocasiones para obtener las condiciones necesarias que generen unos buenos resultados.

La Figura 1 muestra un esquema de la sección vertical de una celda de medida de un equipo DSC, incluyendo sus elementos más importantes.

Como se puede observar y se ha mencionado previamente, para realizar la medida se emplean dos crisoles, y cada uno de ellos se coloca sobre su respectivo sensor de flujo de calor. Esta es la parte más sensible del equipo, y hay que evitar en la medida de lo posible su deterioro o deformación, ya que cualquier tipo de alteración en uno de los sensores hará que la señal diferencial entre ambos cambie y no represente fielmente la

realidad. Son estos sensores los que, conectados al ordenador, permiten al DSC obtener información sobre los procesos de cambio de estado de los materiales medidos.

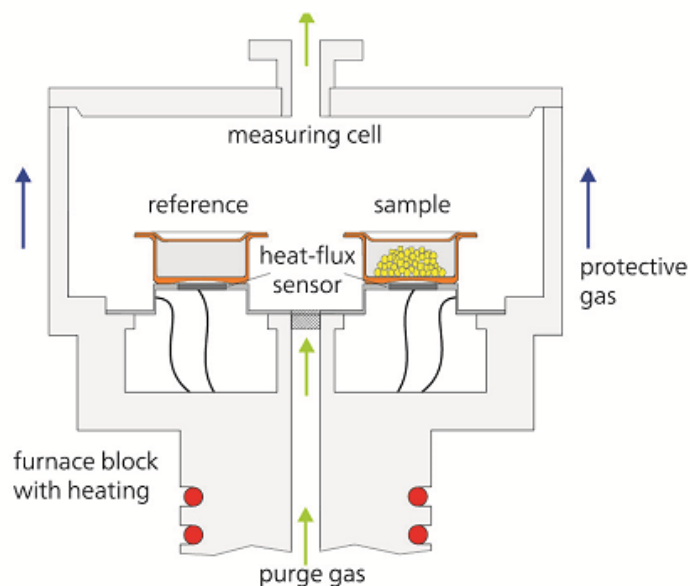


Figura 23. Esquema de la sección vertical de la celda de medida de un equipo DSC [1].

Su principio de funcionamiento se basa en que, debido al calor específico (c_p) de la muestra, el crisol de referencia, vacío, se calienta más rápido que el crisol de la muestra durante los procesos de calentamiento, por lo que la temperatura de referencia (T_R) aumenta un poco más rápido que la temperatura de la muestra (T_P). Ambas curvas se comportan de forma muy similar y paralela hasta que sucede algún fenómeno en la muestra debido al aumento de temperatura, como puede ser un cambio de estado. A partir de este punto (instante de tiempo t_1), la temperatura de la muestra permanece constante debido al cambio de estado, pero la temperatura de referencia sigue aumentando sin verse afectada. Una vez que el cambio de estado se ha completado, la temperatura de la muestra experimenta de nuevo el mismo calentamiento que el observado en la referencia (instante de tiempo t_2). Si representamos gráficamente la diferencia entre ambas señales durante el cambio de estado, se observa la aparición de un pico, que está vinculado al calor asociado a dicho cambio de estado (la entalpía, en J/g), tal y como muestra la Figura 2.

Los sensores se encuentran en una celda fabricada con materiales metálicos conductores del calor. La celda está, a su vez unida, al bloque calefactor del horno, donde unas resistencias eléctricas, gobernadas por el sistema electrónico del equipo y el ordenador, son capaces de generar los procesos de calentamiento requeridos para hacer las medidas, siempre siguiendo el programa de temperaturas preestablecido por el operario. Si el DSC no cuenta con un sistema de refrigeración, el descenso de temperatura de la celda se produce de forma natural, lo que conlleva tiempos largos de enfriamiento. En caso de querer controlar las condiciones en las que se produce dicho enfriamiento (factores como la velocidad de enfriamiento), se requiere de un equipo adicional de refrigeración que sea capaz de regular la temperatura del bloque del horno mediante un fluido refrigerante.

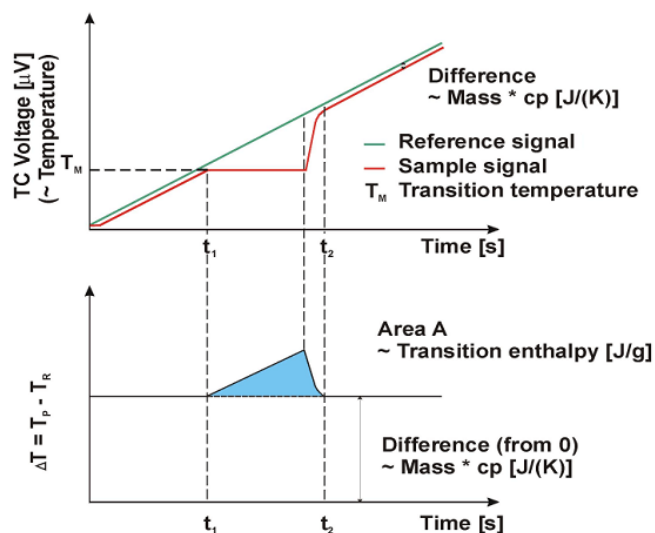


Figura 24. Diferencia de señales entre el sensor de temperatura de referencia y el de la muestra durante un cambio de estado, medido con un equipo DSC [2].

Vistos desde fuera, los equipos DSC suelen ser bastante voluminosos. Esto se debe a la importante cantidad de materiales térmicamente aislantes que rodean tanto la celda de medida como el bloque del horno. Este aislamiento cumple una doble función: (1) evitar perturbaciones térmicas del exterior que puedan falsear las medidas y (2) proteger al operario de las altas temperaturas que el DSC puede alcanzar durante las medidas.

La celda de medida es accesible a través de una tapa ubicada a cierta altura sobre los sensores de flujo de calor. Esta tapa, que debe estar cerrada durante las medidas para evitar perturbaciones procedentes del exterior, tiene sin embargo un orificio que permite el flujo de gases desde el interior de la celda hacia el exterior. Este orificio existe por razones de seguridad, ya que hay materiales que, al ser calentados, generan una cantidad importante de vapores, sobre todo a altas temperaturas. Si la tapa fuera completamente hermética, esa presión, acumulada, podría llegar a provocar un accidente que pondría en riesgo al equipo y al operario. Dichos vapores, sin embargo, no salen por propia iniciativa desde el interior de la celda hacia el exterior, y su acumulación en el interior de esta puede llegar a ser un problema importante, ensuciando los sensores y provocando un paulatino deterioro del equipo. Esta es la razón por la que el equipo está conectado a una fuente de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2), que fluye a cierta presión desde el interior del equipo hacia el exterior, arrastrando consigo los posibles vapores generados por la muestra sin alterarla químicamente. Por su función, este flujo de gas recibe el nombre de gas de purga. Se puede intercambiar el N_2 por otros gases que cumplan otras funciones (como por oxígeno, O_2 , que permite estudiar los procesos de combustión de los materiales), si bien el N_2 suele usarse con mayor frecuencia.

Los DSC suelen contar con un segundo flujo de gas, el conocido como gas de protección, cuya función es mantener una atmósfera inerte en la parte interna del equipo, donde se encuentran los elementos más sensibles, para evitar su deterioro. Para poder cumplir dicha función, este gas ha de ser siempre un gas inerte, siendo de nuevo el N_2 el gas más usado. Este gas fluye desde la parte más interna del equipo hacia el exterior pasando

por la celda de medida. Es decir, los componentes internos del equipo y la celda de medida comparten atmósfera. Ya se ha mencionado la importancia de evitar la acumulación de vapores del material medido, medida que adquiere especial relevancia cuando se trata de evitar su acumulación en los componentes internos del equipo. Para evitar que esto suceda, es necesario que el flujo de gas de protección sea siempre mayor al flujo de gas de purga, para que el flujo de gases siempre sea del interior hacia el exterior, y nunca en sentido contrario.

Los crisoles son también una parte importante del proceso de medida. Debido a la pequeña cantidad de material que se mide, es necesario que la transmisión térmica entre el bloque del horno y la muestra sea lo más rápida posible, para que los datos arrojados por el sensor de flujo térmico sean fiables a pesar de la pequeña cantidad de muestra empleada. El material más usado para la fabricación de los crisoles es el aluminio (Al), pues se trata de un metal relativamente barato con una alta conductividad térmica. Existen, sin embargo, crisoles fabricados de otros materiales. A la hora de seleccionar el más apropiado, hay que evaluar la compatibilidad de materiales entre la muestra y el crisol, para evitar reacciones indeseadas que, además de estropear la medida, puedan dañar los sensores. Hay que tener en cuenta, además, la temperatura máxima a la que el crisol es capaz de trabajar, para evitar la fusión del crisol durante el calentamiento. Por esa razón existen crisoles de materiales variados, como óxido de alúmina policristalino (PCA), zafiro, alúmina, cobre (Cu), plata (Ag), oro (Au) entre otros. También existen crisoles específicos para hacer medidas a presión, por ejemplo, o con juntas para evitar la fuga de vapores, pensados para evaluaciones de materiales mucho más concretas.

3. Determinación experimental de propiedades termofísicas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

3.1. Equipos empleados

3.1.1. NETZSCH DSC 214 Polyma (Burgos, España)

El equipo de calorimetría diferencial de barrido principalmente empleado durante la realización del presente trabajo ha sido DSC 214 *Polyma*, de la marca NETZSCH, con el número de serie DSC21400A-0297-L, perteneciente al grupo de investigación *iENERGIA* (Área de Máquinas y Motores Térmicos, Departamento de Ingeniería Electromecánica), localizado en el Laboratorio de Ingeniería Energética de la Escuela Politécnica Superior (Campus Vena) de la Universidad de Burgos (España). Este equipo es el mostrado en la Figura 3.

El rango de temperaturas admitido por el equipo va desde los -70 °C a los 600 °C. Tiene acoplado, como equipo complementario, un *IntraCooler IC40*, también de la marca NETZSCH, que permite bajar la temperatura hasta los -40 °C, límite inferior real de medida del equipo en cuestión. La velocidad, tanto de calentamiento como de enfriamiento, puede variar entre 0.001 y 500 K/min, con una ratio de respuesta mínima

medido con indio (In) de 100 mW/K y una resolución técnica de 0.1 μ W. En cuanto a la precisión de medida de la entalpía, es de $\pm 0.1\%$ para el In y de entre $\pm 0.05\%$ y $\pm 0.2\%$ para la mayoría de las muestras.



Figura 25. Equipo DSC 214 Polyma de NETZSCH ubicado en la Universidad de Burgos (UBU).

La celda de medida cuenta con dos sensores circulares simétricos fabricados con un núcleo de Níquel Cromo y un anillo exterior de aleación *Constantan* (55% de cobre y un 45% de níquel, $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$), unidos por difusión. El horno presenta una masa térmica muy pequeña empleando la técnica *Arena*[®].

El equipo emplea N_2 tanto para el gas de protección como para el gas de purga, con unos flujos de 60 y 40 ml/min respectivamente. Lleva acoplado un *Auto Sampler Changer* (ASC), que permite programar varias medidas al ser capaz de realizar el intercambio de muestras necesario entre éstas. El equipo está conectado a un ordenador con el software *Proteus*[®] instalado, tanto para el manejo del equipo como para el análisis de resultados.

Todas las medidas llevadas a cabo con este equipo se realizaron empleando crisoles optimizados *Concavus*[®] de aluminio con tapa de 40 μ l de capacidad, del mismo proveedor que el equipo. En las medidas realizadas, las tapas no han sido perforadas al considerar que las temperaturas alcanzadas son relativamente bajas y no hay riesgo de explosión de los crisoles por la acumulación de vapores.

Si bien el equipo descrito ha sido el más empleado, también se han usado otros equipos DSC pertenecientes a otros laboratorios, los cuales son descritos a continuación.

3.1.2. Mettler Toledo DSC823e y DSC3+ (Lucerna, Suiza)

Hay dos equipos DSC ubicados en el laboratorio analítico del *Competence Center Thermal Energy Storage (CCTES)* de la *Hochschule Luzern (Lucerne University of Applied Sciences and Arts)*, en el *Lucerne School of Engineering and Architecture* en Horw, Lucerna (Suiza), empleado durante la estancia de investigación allí realizada durante el periodo julio – septiembre de 2019.

El primer equipo es un DSC823e de la marca Mettler Toledo (número de serie 5125456760) equipado con un sensor cerámico FRS 5+ con 56 termopares. El rango de temperaturas de medida permitido, gracias al hecho de estar equipado con un *Intra Cooler*, es de -65 °C a 700 °C . La medida de la temperatura cuenta con una exactitud de $\pm 0.2\text{ K}$ y una precisión de $\pm 0.02\text{ K}$. La velocidad de calentamiento varía entre los 0.01 y los 300 K/min , mientras que la de enfriamiento varía entre los 0.01 y los 50 K/min . El rango de medida a los 100 °C es de $\pm 350\text{ W}$ y de $\pm 200\text{ W}$ a los 700 °C , con una resolución de $0.04\text{ }\mu\text{W}$ y un muestreo máximo de 50 datos por segundo. Este equipo es el mostrado en la Figura 4.



Figura 26. Equipo DSC823e de Mettler Toledo ubicado en la Hochschule Luzern (HSLU).

El segundo equipo (Figura 5) es un DSC3+ también de Mettler Toledo (número de serie B829144654), que cuenta con un sensor cerámico FRS 6+ con 56 termopares. El rango de temperaturas permitido en las medidas abarca desde los -100 °C hasta los 700 °C gracias a la presencia de un *Intra Cooler* conectado al equipo. En cuanto a la temperatura, la exactitud de medida es de $\pm 0.2\text{ K}$ y la precisión ± 0.02 , con una resolución en la temperatura del horno de $\pm 0.00006\text{ K}$. Las velocidades de calentamiento permitidas se encuentran en el rango $0.02 - 300\text{ K/min}$, y las de enfriamiento $0.02 - 50\text{ K/min}$. El rango de medida a los 100 °C es de $\pm 350\text{ mW}$, y a los 700 °C de $\pm 200\text{ mW}$, con una resolución de $0.04\text{ }\mu\text{W}$ y una ratio máxima de toma de datos de 50 puntos por segundo.

Para ambos equipos se emplearon crisoles de aluminio de volumen $40\text{ }\mu\text{l}$ del mismo proveedor e H_2 tanto como gas de protección como de purga. Igualmente, ambos equipos contaban con un ASC para el intercambio automático de muestras.

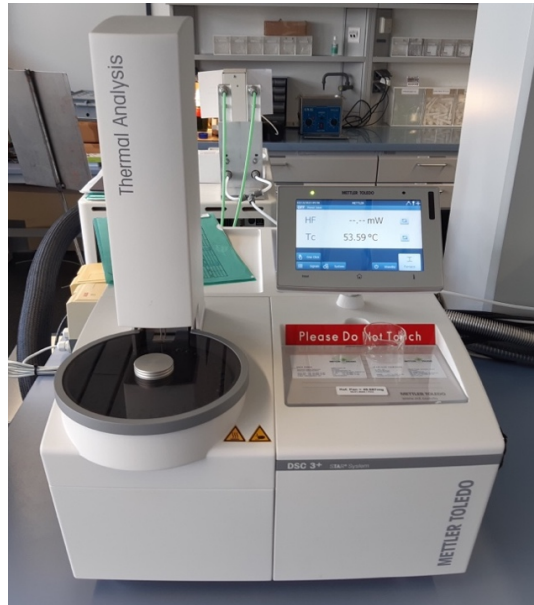


Figura 27. Equipo DSC3+ de Mettler Toledo ubicado en la Hochschule Luzern (HSLU).

3.1.3. Mettler Toledo DSC822e 3+ (Barcelona, España)

Otro de los equipos empleados es un DSC822e 3+, también del proveedor Mettler Toledo, ubicado en el laboratorio del *Grupo de Diseño y Optimización de Procesos y Materiales (Grup de disseny i Optimització de processos i materials, DIOPMA)* del *Departament de Ciència de Materials i Química Física* de la Facultad de Ciencias de la Universitat de Barcelona (UB) en España, empleado durante la estancia de investigación allí realizada durante el periodo julio – octubre de 2021. Las prestaciones de este equipo son similares a las del ya descrito DSC823e de Mettler Toledo, aunque es una versión anterior del mismo descatalogada desde junio del año 2005. Este equipo es el mostrado en la Figura 6.



Figura 28. Equipo DSC822e 3+ de Mettler Toledo ubicado en la Universitat de Barcelona (UB).

3.2. Procedimiento de calibración del equipo

La calibración del DSC es un proceso necesario para que el equipo pueda convertir la señal térmica que recibe de los termopares en información sobre la temperatura de la muestra y las entalpías vinculadas al cambio de estado. Siguiendo la definición estándar de calibración de este tipo de equipos, el proceso consiste en la medida de materiales cuyos datos de cambio de estado se conocen con precisión, de forma que a la señal percibida por los sensores durante su cambio de estado de dichos materiales se le pueda asignar valores concretos de temperatura y entalpía.

La gama de materiales que se pueden emplear como patrones de calibración es amplia, resultando los metales de especial interés para esta función, ya que el pico de señal DSC que producen en el cambio de estado está bien definido, con una forma muy marcada. Esto hace que determinar sus valores de señal de temperatura y entalpía de cambio de estado siguiendo las definiciones de los estándares internacionales [3], [4] sea un proceso sencillo con resultados precisos y robustos, difícilmente alterables por errores en la medida. De hecho, es bastante frecuente que el propio software que acompaña el DSC extraiga dichos datos de las curvas de manera automatizada, relegando únicamente al operario la decisión final sobre los materiales a emplear y la calidad de los puntos de calibración medidos.

Por otro lado, los materiales de calibración deben ser seleccionados de forma que cubran un amplio rango de temperaturas y entalpías. Como mínimo, las medidas que se van a realizar deben quedar dentro de los límites delimitados por los patrones de calibración, de forma que los patrones empleados presenten temperaturas y entalpías tanto con valores inferiores como superiores a los de los PCM que se van a medir.

Ejemplos de materiales de calibración comúnmente empleados son, por ejemplo, los que se han empleado para calibrar el DSC ubicado en la Universidad de Burgos: agua ultrapura (H_2O), ácido benzoico (C_6H_5COOH), indio (In), estaño (Sn), bismuto (Bi), zinc (Zn) y cloruro de cesio (CsCl). La Tabla 1 recoge los valores del certificado de calibración de los materiales empleados.

Tabla 1. Valores del certificado de calibración de la temperatura T ($^{\circ}C$) y la entalpía ΔH (J/g) de cambio de estado de los materiales empleados en la calibración del DSC.

Material	Pureza (%)	T ($^{\circ}C$)	ΔH (J/g)
Agua	Ultrapura	0.0	333.4
Ácido benzoico	99.5	122.4	147.4
Indio	99.999	156.6	28.6
Estaño	99.999	231.9	60.5
Bismuto	99.999	271.4	53.1
Zinc	99.999	419.5	107.5
Cloruro de Cesio	99.999	476.0	17.2

Cuando se emplean metales en la calibración del equipo, estos suelen venir en sets de calibración que incluyen muestras ya preparadas con varios de estos materiales. Sin embargo, también es posible encontrar proveedores que ofrecen pequeños discos en

estado sólido de estos metales, adaptados a la forma y el volumen de los crisoles empleados. De ser así, habrá que realizar dos tramos dinámicos de calentamiento con la muestra en el programa de temperaturas: el primero para garantizar que el fondo del crisol queda completamente cubierto por el metal y el segundo para extraer el valor de señal que determinará el valor de calibración de dicho metal. Esta es la metodología de calibración seguida por el equipo de la *Hochschule Luzern*. En cuanto a los materiales no metálicos, como el agua o el ácido benzoico, dado que son manejables a temperatura ambiente, el operario debe preparar la muestra, pues el material se encuentra disponible en recipientes de mayor tamaño.

Ya se encuentren de una forma o de otra, los patrones de calibración se deben preparar en crisoles adecuados para el equipo DSC que va a realizar la medida, siguiendo el procedimiento que se describe en el apartado 3.3 del presente capítulo, tanto para la preparación de muestras como para el lanzamiento de las medidas. En caso de que el equipo cuente con un programa específico para la realización de medidas de calibración o esté equipado con un intercambiador de muestras automático, el proceso será todavía más sencillo.

El operario debe introducir en el equipo, al programar las medidas, los valores tabulados de temperatura y entalpía de los patrones de calibración, para que el equipo pueda asociar a la señal DSC valores específicos de temperatura y entalpía. Estos valores son ofrecidos por el proveedor de los patrones de calibración, ya sea en la información incluida con los patrones o en bases de datos instaladas junto al software de medida.

Una vez se han medido los patrones y el software ha correlacionado cada valor de señal DSC a valores concretos de temperatura y entalpía, este ofrece al operario una curva de calibración por cada uno de los dos parámetros. En ellas, el operario puede determinar qué valores se ajustan bien y ofrecen resultados adecuados y cuáles se deberían descartar por presentar una desviación superior a la deseada. Tomada la decisión, el operario puede dar por válida la calibración o decidir repetir el proceso hasta obtener valores satisfactorios.

3.3. Procedimiento experimental de medida con un equipo DSC

La información presentada en este apartado se basa en el trabajo realizado y ya publicado en un artículo [5], fruto de una estancia de trabajo de tres meses en el Hochschule Luzern (*Lucerne University of Applied Science and Arts*), ubicada en la ciudad de Lucerna (Suiza), durante el verano del año 2019. El trabajo se llevó a cabo con el grupo de trabajo *Competence Centre Thermal Energy Storage (CCTES)*, en un proyecto conjunto con la empresa internacional suiza de fabricación de equipos de medida Mettler Toledo. El objetivo de dicho proyecto era, entre otras cosas, elaborar una metodología de medida para el DSC que fuese rápida, eficiente y obtuviese resultados certeros y precisos. Para ello, se realizó una búsqueda bibliográfica que recopiló toda la información disponible, incluyendo la ofrecida por los propios fabricantes de equipos de medida, tales como Mettler Toledo [6], NETZSCH [7] y otras empresas de equipos de medida, estándares internacionales [3], [8] y artículos de referencia [9]–[14], entre otros. Empleando el método científico, las pruebas experimentales mediante ensayo-error y,

tras analizar cuidadosamente los resultados, se desarrolló la metodología de medida expuesta a continuación.

3.3.1. Pasos preliminares

El equipo DSC debe encenderse aproximadamente una hora antes de realizar la medida, para permitir que todos sus elementos alcancen el equilibrio térmico.

Un flujo de gas de purga de 20 ml/min es recomendable, aunque se puede aumentar según necesidad. El flujo de gas de protección debe ser siempre 10 ml/min mayor que el gas de purga, para evitar la entrada de vapores de la muestra a la parte interna del equipo. El uso de N₂ como gas tanto de protección como de purga es recomendable.

Se debe comprobar regularmente el estado del DSC, al menos una vez al mes, realizando una calibración con indio (In) antes de lanzar cada conjunto de medidas.

Se deben usar guantes y pinzas al manejar el equipo para evitar la contaminación de las muestras y el horno.

3.3.2. Preparación de las muestras

Se deben seleccionar crisoles de un material que sea compatible con el PCM a medir. Los más comunes son los fabricados con aluminio (Al), aunque se deben usar crisoles de otros materiales, como la alúmina, si se produce la degradación del crisol o cualquier tipo de reacción con este durante la medida.

Al preparar la muestra, se debe seleccionar una porción del material a medir que sea representativa del mismo. En caso de que sea necesario, se debe agitar el material a medir antes de preparar la muestra, para garantizar un contenido homogéneo en la muestra de los componentes que lo forman.

Si la muestra es líquida, conviene usar una jeringuilla, pipetas desechables hechas de plástico o vidrio, o un micro pipeteador, para verter la muestra dentro del crisol. En caso de que la muestra sea sólida, se aconseja usar una micro espátula. El fondo del crisol debe quedar siempre completamente cubierto al verter la muestra para garantizar una adecuada transmisión del calor entre esta y el horno. En cuanto a la cantidad de muestra a emplear, se recomiendan 5 µl para muestras líquidas y entre 5 y 10 mg para muestras sólidas.

Las muestras deben prepararse empleando una báscula con una tolerancia máxima de ±0.001 mg para medir tanto la masa del crisol como la del material a medir.

Se debe evitar cualquier tipo de alteración o contaminación de la muestra durante su preparación para evitar falsear los resultados.

3.3.3. Programa de temperaturas

Se recomienda usar un programa de temperaturas compuesto por varios ciclos con dos velocidades diferentes de calentamiento y enfriamiento, tal y como muestra la Figura 7.

Los ciclos rápidos se deben realizar empleando una velocidad de calentamiento de 10 K/min, mientras que los ciclos lentos presentan una velocidad de 2 K/min. El único propósito del primer ciclo es eliminar el historial térmico de la muestra antes de realizar la medida. Son los otros seis ciclos los que se deben emplear para determinar la temperatura y la entalpía de cambio de estado, como se indicará más adelante.

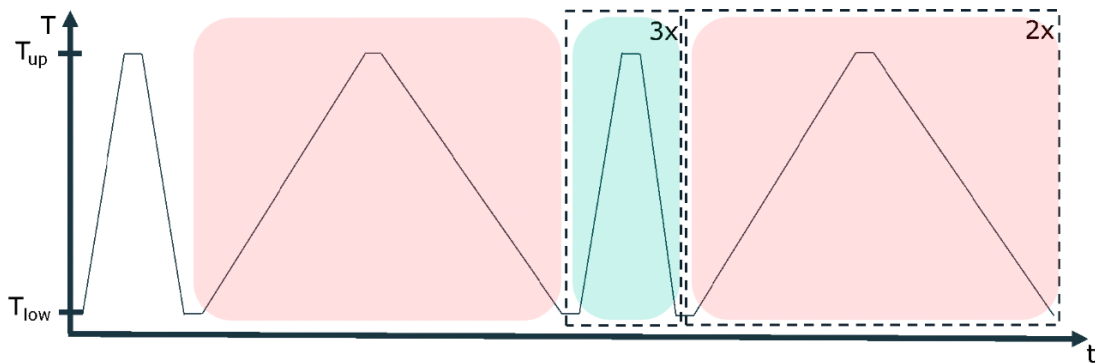


Figura 29. Programa completo de temperatura para la medida mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Se indican los límites de temperatura superior e inferior, T_{up} y T_{low} , al igual que el número de repeticiones de cada ciclo de calentamiento y enfriamiento a realizar mediante los recuadros de borde discontinuo. Los colores señalan los ciclos empleados para la toma de datos (en rojo los ciclos lentos y en verde los ciclos rápidos) [5].

Los límites superior e inferior de temperatura, T_{up} y T_{low} , son diferentes para cara PCM, ya que deben seleccionarse con respecto a su punto de fusión, T_m , tal y como indica las ecuaciones siguientes:

- $T_{up} = T_m + 30 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_{low} = T_m - 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Todos los tramos isoterms entre tramos dinámicos deben tener una duración de 2 min para garantizar la estabilidad térmica.

3.3.4. Realización de las medidas

Para obtener una mejor distribución estadística de los resultados, se deben medir por lo menos tres muestras individuales por cada PCM estudiado.

Se debe comprobar el estado de los crisoles tras la medida, tanto con un examen visual como pesando de nuevo los crisoles para garantizar que la muestra está intacta.

3.3.5. Análisis de resultados

Los tres últimos segmentos dinámicos de calentamientos a 10 K/min (indicados en color verde en la Figura 7) se deben emplear para determinar la entalpía de cambio de estado, calculando el valor medio y la desviación estándar. Se considera la entalpía como el área bajo el pico (Figura 8), es decir, el valor de la integral del flujo de calor, de acuerdo con ASTM E 793 [3]. Es recomendable usar la primera derivada de la curva DSC para localizar de forma más precisa el comienzo y el final de la fusión, es decir, los puntos en los que la primera derivada es cero durante cierto tiempo.

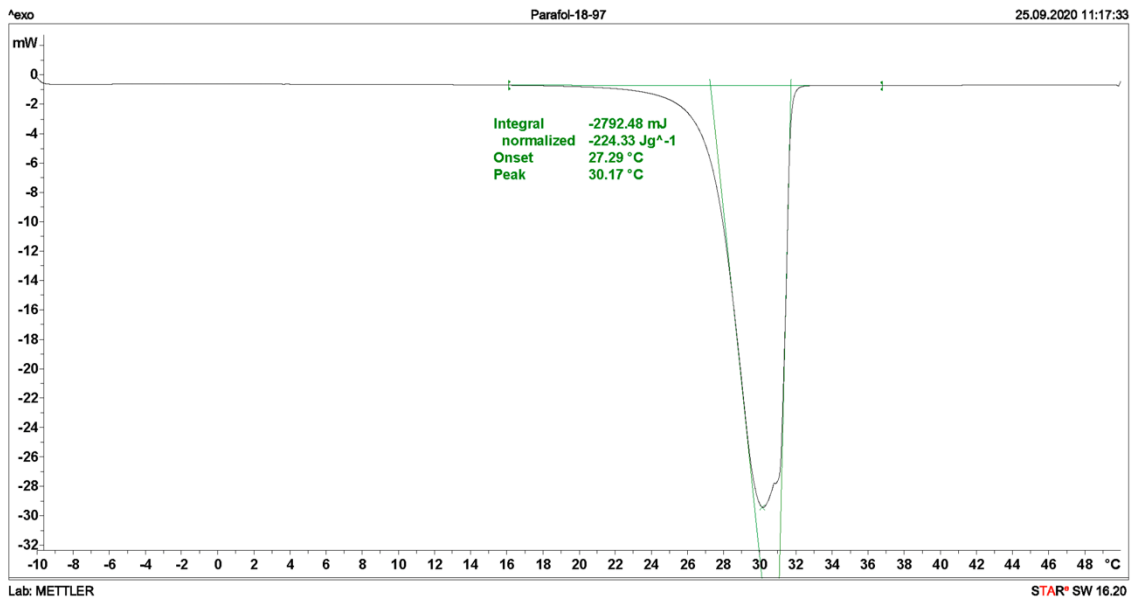


Figura 30. Ejemplo gráfico de la determinación de la entalpía como la integral de la señal con respecto a la línea base antes y después del pico, la temperatura de onset como la intersección entre la línea base y la tangencial de color verde a la izquierda del pico, y la temperatura pico, como el punto más alto del pico [5].

Los tres tramos dinámicos de calentamiento a 2 K/min (indicados en color rojo en la Figura 7) se deben emplear para determinar la temperatura de cambio de estado, calculando la media y la desviación estándar. La temperatura de onset es considerada la temperatura de cambio de estado del PCM, obtenida de acuerdo a la norma ASTM E 2253 [4]. De forma adicional, se calcula también la temperatura pico como el valor máximo de la señal DSC (ver Figura 8).

La información arrojada por los tramos de enfriamiento puede ser utilizada para estudiar la tendencia al sub-cooling del PCM de forma cualitativa. Sin embargo, el DSC no es un instrumento adecuado para estudiar el comportamiento del sub-cooling a escala de aplicación final de los sistemas de almacenamiento térmico.

4. Determinación experimental del calor específico mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Existe otra propiedad de los materiales de almacenamiento térmico comúnmente medida con un equipo DSC: el calor específico. Esta propiedad resulta fundamental en el diseño de sistemas de calor sensible, pero también tiene importancia en el diseño de sistemas de almacenamiento térmico latente cuando se quiere alcanzar la mayor eficiencia posible [15]–[17].

El calor específico (c_p) se define como la energía calorífica que hay que aportar a una unidad de masa para aumentar su temperatura en una unidad de temperatura, y sus unidades en el sistema internacional son J/(kg·K).

Su influencia en el almacenamiento de energía está vinculada al calor sensible, es decir, cuando la temperatura del material aumenta sin que se produzca un cambio de estado (vinculado este último al calor latente). El calor vinculado a este proceso de calentamiento está marcado por la ecuación 1:

$$\dot{Q} = \int_{T_i}^{T_f} m \cdot c_p \cdot (T) dt \quad (\text{Ec. 1})$$

Siendo Q el calor vinculado al proceso, T_f y T_i las temperaturas final e inicial del calentamiento, respectivamente, y m la masa del material.

Conocer el valor del c_p puede resultar muy útil por dos razones. En primer lugar, porque mediante diversas relaciones termodinámicas que son descritas a continuación es posible obtener, a partir del c_p , otras propiedades térmicas interesantes. En segundo lugar, la simulación por ordenador de los materiales térmicos en los sistemas de almacenamientos implica que dichos materiales deben estar bien caracterizados para una mejor simulación, y conocer estas propiedades por tanto puede resultar de mucha ayuda.

Es posible describir matemáticamente el calor específico a presión constante, el c_p , en función de la entalpía y la energía libre de Gibbs mediante la ecuación 2:

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, x_i} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, x_i} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, x_i} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde H es la entalpía, G la energía libre de Gibbs, S la entropía, T la temperatura, P la presión y x_i la concentración del compuesto i .

Mediante una relación termodinámica similar es posible expresar el valor del calor específico a volumen constante, c_v , tal y como muestra la ecuación 3:

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, x_i} \quad (\text{Ec. 3})$$

Las propiedades c_p y c_v están relacionadas de la forma que indican las ecuaciones 4 a 9:

$$c_p - c_v = \frac{TV\alpha_p^2}{k_T} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{k_T}{k_S} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Ec. 6})$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T \quad (\text{Ec. 7})$$

$$k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (\text{Ec. 8})$$

$$\beta_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha_p}{k_T} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde γ es el coeficiente adiabático, α_p es el coeficiente de expansividad isobárica, k_T el cociente de compresibilidad isotérmica, k_S el coeficiente de compresibilidad isentrópico y β_V el coeficiente piezotérmico.

Para poder medir el c_p de cualquier material, es necesario realizar tres medidas diferentes empleando el mismo programa, ya que el cálculo del calor específico se realiza tomando como referencia el valor de un material cuyo c_p es conocido. Las tres medidas a realizar son las siguientes:

- Medida en blanco: se ejecuta el programa empleando dos crisoles vacíos, para poder descartar la cantidad de calor asociada al propio crisol.
- Media del material de referencia: el material más utilizado como referencia es el zafiro, ya que sus valores de c_p son conocidos y muy estables a lo largo de todo

el rango de temperaturas. Se ejecuta, por tanto, el mismo programa de medida con una muestra de zafiro. Los valores tabulados de c_p del zafiro se pueden encontrar en referencias bibliográficas, como [18].

- Medida del material estudiado: se ejecuta, por último, el programa de medida con una muestra del material cuyo valor de c_p se quiere conocer, empleado una masa de muestra parecida a la masa del cristal de zafiro empleado.

Sea cual sea el método de medida empleado, se deben realizar estas tres medidas por cada material estudiado. Lo que varía de un método a otro es, por tanto, el programa de temperaturas empleado.

A continuación se describe el proceso de medida del c_p según los tres métodos de medida comúnmente más empleados [19].

4.1. Método dinámico

En el método dinámico, el programa de medida está constituido por tres segmentos térmicos.

El primero es un tramo isoterma de unos 10-15 minutos que garantice que la muestra alcanza el equilibrio térmico antes de pasar por el tramo de calentamiento, del cual se obtendrán los datos para el cálculo del c_p . En eso consiste el segundo tramo: un tramo dinámico de calentamiento a un ritmo constante de entre 10 y 20 K/min desde la temperatura inferior de medida a la superior. El tercer tramo será, de nuevo, un tramo isoterma de 10-15 minutos de duración, cumpliendo el mismo objetivo que el primer tramo descrito. Para poder emplear este método, la diferencia entre la temperatura superior y la inferior debe ser, como máximo, de 150 °C [20].

Siguiendo este método, obtendremos dos curvas DSC, la del zafiro y la del material estudiado, a las que se debe extraer la línea de base obtenida en la medida en blanco. Estas curvas presentan un pico (debido al tramo dinámico) entre dos tramos horizontales (tramos isotermos), cuyo origen no está en un cambio de fase, sino al propio calentamiento del material según su valor de c_p .

El valor del c_p del material para todos los valores de temperatura medidos se calcula empleando la ecuación 10:

$$c_{pm} = \frac{\dot{Q}_m \cdot c_{ps} \cdot m_s}{m_m \cdot \dot{Q}_s} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde Q_m y Q_s son las señales de flujo de calor del material y del zafiro, respectivamente, m_m y m_s las masas de la muestra y del zafiro, respectivamente, y c_{pm} y c_{ps} son los valores

de calor específico del material y del zafiro, respectivamente, para cada temperatura medida.

4.2. Método *isostep*

Los fundamentos de este método son los mismos que los del método dinámico, pero aplicando un programa de temperaturas diferente. En lugar de presentar un tramo dinámico a alta velocidad y entre dos temperaturas muy diferentes, como el método dinámico, se realizan varios tramos dinámicos con un pequeño salto térmico, alternados con tramos isoterms, cubriendo igualmente el mismo rango de temperaturas que en el método dinámico. Estos pequeños tramos dinámicos deben realizarse entre temperaturas que disten entre 1 y 3 °C, empleando una velocidad de calentamiento pequeña, entre 1 y 2 K/min. Dado que los saltos térmicos dinámicos son menores, los tramos isoterms intercalados entre los tramos dinámicos no necesitan una larga duración para garantizar que se alcanza el equilibrio térmico entre calentamientos. Una duración entre 2 y 3 minutos será suficiente para los tramos isoterms [21].

La ecuación empleada para el cálculo del c_p en este método es la misma que la empleada en el método dinámico, la ecuación 10. Ahora, sin embargo, en lugar de obtener una curva continua con los valores de c_p de la muestra a lo largo de todo el rango de temperaturas, se obtiene un tramo continuo por cada uno de los tramos dinámicos. La señal DSC en estos tramos presenta una elevada pendiente, pues se tratan de saltos térmicos pequeño a una velocidad de calentamiento elevada, por lo que se puede aproximar cada uno de estos tramos dinámicos al valor de c_p más representativo de los medidos sin cometer un error relevante.

4.3. Método de áreas

Este método se compone de un conjunto de tramos isoterms, sin tramos dinámicos que los separen. Por cada valor de c_p que se quiera conocer, se debe realizar un salto térmico instantáneo de 1 °C a la temperatura deseada, lo que se consigue con dos tramos isotérmicos uno a continuación del otro, sin tramo dinámico intermedio. La longitud de los tramos isoterms puede variar entre los 5 y los 10 minutos, según la precisión de los resultados que se pretenda alcanzar (a mayor duración, mejores resultados). Por tanto, el programa de temperaturas presentará tantos saltos isoterms de 1 °C como valores de temperatura cuyo valor del c_p del material se quieran conocer.

Este método requiere un mayor desarrollo de la ya descrita ecuación 10. Cada salto térmico instantáneo genera un pico en la señal DSC, asociado al calor específico del material a esa temperatura. Integrando el pico de ambas señales, la del zafiro y la del material, se puede calcular el valor del área bajo la curva de cada pico, expresado como muestran las ecuaciones 11 y 12:

$$A_s = \frac{\dot{Q}_s}{m_s} = c_{ps} \cdot \beta \quad (\text{Ec. 11})$$

$$A_m = \frac{\dot{Q}_m}{m_m} = c_{pm} \cdot \beta \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde A_s y A_m son las áreas bajo los picos de las señales DSC del zafiro y del material, respectivamente, y β la velocidad de calentamiento, que es la misma para ambos materiales (pues siguen el mismo programa de medida). Empleando estas ecuaciones, se puede obtener la expresión del c_p del material estudiado con la ecuación 13:

$$c_{pm} = \frac{c_{ps} \cdot A_m}{A_s} \quad (\text{Ec. 13})$$

La Figura 9 recoge los tres métodos de cálculo del c_p descritos, tomada de [19].

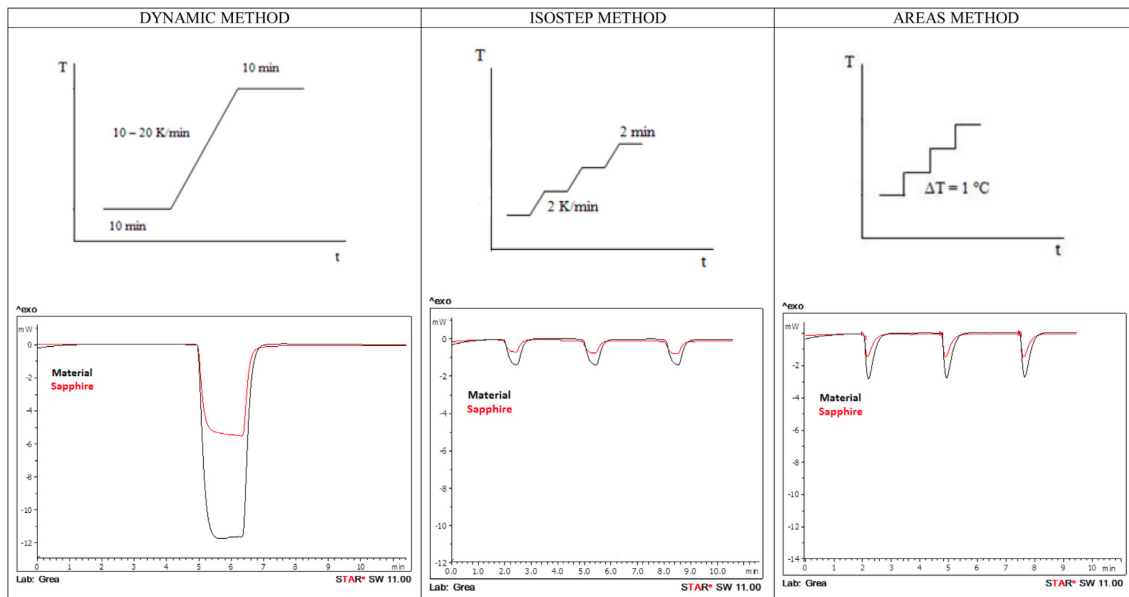


Figura 31. Métodos de cálculo de c_p descritos. Tomado de [19].

5. Desarrollo de los diagramas de fase de Materiales de Cambio de Fase (PCM)

Los diagramas de fase son una herramienta gráfica que resultan de especial utilidad en el estudio de los PCMs, sobre todo en aquellos casos en los que hay involucrada una mezcla de compuestos en lugar de un único compuesto puro. Por ello, en la presente Tesis se le ha prestado especial importancia al desarrollo de diagramas de fase, en todos los casos a presión atmosférica y de mezclas binarias.

Los diagramas de fase representan, en un sistema de ejes de temperatura en función de la concentración, las principales transformaciones que experimenta un material durante el cambio de estado. Así, de una mezcla binaria de dos compuestos A y B, para el rango completo de concentraciones desde $x = 0$ (compuesto B puro) hasta $x = 1$ (compuesto A puro), queda delimitado el diagrama en las diferentes estructuras que puede presentar la mezcla, según la concentración de la mezcla y la temperatura a la que se encuentre. Las líneas que delimitan estas zonas corresponden a las diversas transformaciones que experimenta la muestra al pasar de una estructura a otra ante el cambio de las condiciones térmicas en las que se encuentra.

Precisamente por esta información que arroja el diagrama de fase de un vistazo, es por lo que resulta de gran utilidad. Es cierto que se pueden emplear compuestos puros como materiales de almacenamiento térmico. Sin embargo, el empleo de mezclas de compuestos amplía el abanico de posibles PCMs disponibles. Quizás el ejemplo más común sea el del empleo de concentraciones eutécticas, es decir, una mezcla binaria de dos compuestos a una concentración determinada (llamada eutéctica) en la que la mezcla se comporta como un compuesto puro y presenta una temperatura de fusión inferior a la de los dos compuestos que constituyen la mezcla (como se ha explicado con mayor detalle en el Capítulo 2). Un diagrama de fase permite conocer con exactitud la concentración a la que se da el comportamiento eutéctico de una mezcla de dos compuestos o, también, si una determinada mezcla carece de comportamiento eutéctico y por tanto no puede emplearse para este tipo de aplicaciones. Eutécticos, peritéticos, transiciones sólido-sólido, etc. Son muchas las transformaciones que puede experimentar una mezcla, y estas varían de forma relevante en función de la concentración estudiada. Un diagrama de fase muestra en una sola gráfica el comportamiento térmico del abanico completo de concentraciones de una mezcla.

La herramienta que se suele usar con más frecuencia para la generación de diagramas de fase son los equipos DSC, porque ofrecen precisamente los resultados necesarios para su creación. Realizando el calentamiento de una concentración determinada de una mezcla, la curva DSC resultante nos ofrecerá información sobre las transformaciones que experimenta dicha concentración durante el cambio de fase, ya que cada pico en la señal nos indica que un evento ha tenido lugar, un cambio de estructura de la muestra. Si se miden varias concentraciones y se extraen sus correspondientes transformaciones, es posible empezar a establecer relaciones entre las transformaciones de las diversas concentraciones, identificando patrones comunes y picos correspondientes al mismo tipo de transformación. Por último, aplicando conocimientos sobre Ciencia de los Materiales, es posible identificar cada una de las zonas delimitadas en el diagrama, es decir, cada una de las fases presentes en la mezcla estudiada. Si bien es cierto que existen otras técnicas complementarias que pueden ayudar a perfeccionar el diagrama de fase generado, la técnica DSC sigue siendo la herramienta fundamental en su desarrollo.

La generación de los diagramas de fase requiere una metodología de trabajo más elaborada que la simple evaluación térmica de los materiales descrito en el apartado 3 del presente capítulo, si bien guardan ambas formas de trabajo muchas similitudes.

5.1. Preparación de muestras

En cuanto al aspecto metodológico y puramente manual del operario, la preparación de muestras es igual que la descrita en el apartado 3. Sin embargo, dado que el diagrama de fases describe el comportamiento de una mezcla, conviene describir procedimientos de medida propios de este tipo de estudios.

El operario debe decidir, en primer lugar, el número de concentraciones a estudiar de la mezcla, en el rango entre $x = 0$ y $x = 1$ (los compuestos puros). Es recomendable preparar, como mínimo, un total de 11 concentraciones, considerando los intervalos de paso 0.1 entre los límites de 0 y 1: 0, 0.1, 0.2, 0.3, ... 0.8, 0.9 y 1. Sin embargo, cuantas más concentraciones se estudien, más preciso cualitativamente será el diagrama de fase, especialmente en puntos característicos como los eutécticos. El operario debe buscar el equilibrio entre calidad de resultados y tiempo invertido en la preparación de concentraciones, ya que es una labor que lleva asociada una cantidad importante de tiempo.

Dado que las cantidades de muestra requeridas para el DSC son muy pequeñas, se recomienda preparar las concentraciones en viales de vidrio (para evitar la incompatibilidad de materiales entre recipiente y muestra) de no menos de 14 ml de volumen (pues un menor volumen podría derivar en concentraciones poco precisas).

En el presente trabajo, las concentraciones se han preparado por masas, considerando la masa de uno de los elementos con respecto al otro y la masa total, empleando una balanza de suficiente precisión. En la experiencia previa del equipo de investigación, al manejar sobre todo compuestos con puntos de fusión bajos, se ha seguido siempre la metodología de preparación de concentraciones por volumen, y no por masas. Esto permite emplear pipetas de vidrio graduadas que aseguran una mayor precisión a la hora de preparar las concentraciones. Debido a la elevada temperatura de fusión de los materiales estudiados, frecuentemente cercana a la temperatura ambiente, se ha decidido emplear el método por masas para evitar usar pipetas de vidrio en los que la solidificación del material durante la preparación de las concentraciones puede ralentizar considerablemente el proceso. Al hacerlo por masas empleando una balanza, se han podido usar pipetas desechables de plástico, no graduadas, obteniendo concentraciones suficientemente precisas de forma eficiente. Además, esta metodología permite que se puedan preparar las concentraciones a pesar de que, durante el proceso, uno de los dos compuestos base de la mezcla solidifique, ya que la masa permanece invariable con el cambio de estado.

Tras preparar cada concentración, se debe agitar con firmeza el vial para asegurar que ambos compuestos quedan correctamente mezclados. Si alguno de los materiales base ha solidificado durante la preparación, se debe fundir todo el contenido del vial y agitar antes de extraer las muestras para el DSC, de forma que se pueda asegurar una distribución homogénea de la mezcla en todo el vial.

5.2. Programa de temperaturas

Los procesos de enfriamiento llevan asociados una peor repetibilidad de resultados debido al fenómeno del sub-cooling, en el que la solidificación se da en tales condiciones que, alcanzando un equilibrio metaestable, el material se encuentra todavía en estado líquido a pesar de estar a una temperatura inferior a la de fusión, bastando un pequeño aporte energético o mecánico para desencadenar la solidificación. Por lo tanto, para la realización de diagramas de fase, se deben usar procesos dinámicos de calentamiento.

Se deben usar velocidades bajas de calentamiento, de forma que todos los eventos que tengan lugar durante la fusión queden más diferenciados los unos de los otros en la señal DSC resultante. Es recomendable usar velocidades de calentamiento menores o iguales a 1 K/min.

Para una distribución estadísticamente buena de los resultados, es recomendable que cada programa de temperaturas incluya tres procesos de calentamiento a la misma velocidad, empleando un rango de temperaturas que cubra el proceso de fusión completo. Por esta misma razón se recomienda preparar, al menos, tres muestras DSC de cada concentración estudiada.

5.3. Análisis de resultados

Empleando el software de análisis del equipo DSC, el operario debe primero mostrar en pantalla, simultáneamente, todos los procesos dinámicos de calentamiento medidos para una misma concentración. Este paso cumple dos funciones fundamentales. En primer lugar, permite distinguir entre los picos asociados a eventos importantes, que aparecen repetidos en las sucesivas curvas, y los debidos a pequeñas perturbaciones u otros efectos externos, descartables, que solo tienen lugar en curvas aisladas. En segundo lugar, permite seleccionar, de entre todas las curvas mostradas, la que mejor represente los eventos observados en la tendencia general de todas las curvas, la que ayude a la extracción de resultados al tener una distribución más clara y precisa de los eventos.

Una vez seleccionada la curva más representativa de una concentración, se deben extraer los datos numéricos pertinentes. El criterio seguido es el siguiente: cada pico presente en la curva DSC se asocia a un evento que tiene lugar durante la fusión de la mezcla. Dado que en la mayoría de las ocasiones los picos quedan superpuestos, resulta imposible usar la definición de onset (norma ASTM E 2253 [4]) para definir cada uno de los eventos. Por tanto, se debe usar la temperatura pico como la asociada a cada evento, tal y como se ha descrito en el apartado 3 y se puede observar en la Figura 10. En los picos superpuestos en exceso, se debe identificar el punto de cambio de pendiente en la curva DSC como el asociado a dicho evento, utilizando como herramienta auxiliar la primera derivada de la señal DSC, tal y como muestra la Figura 11.

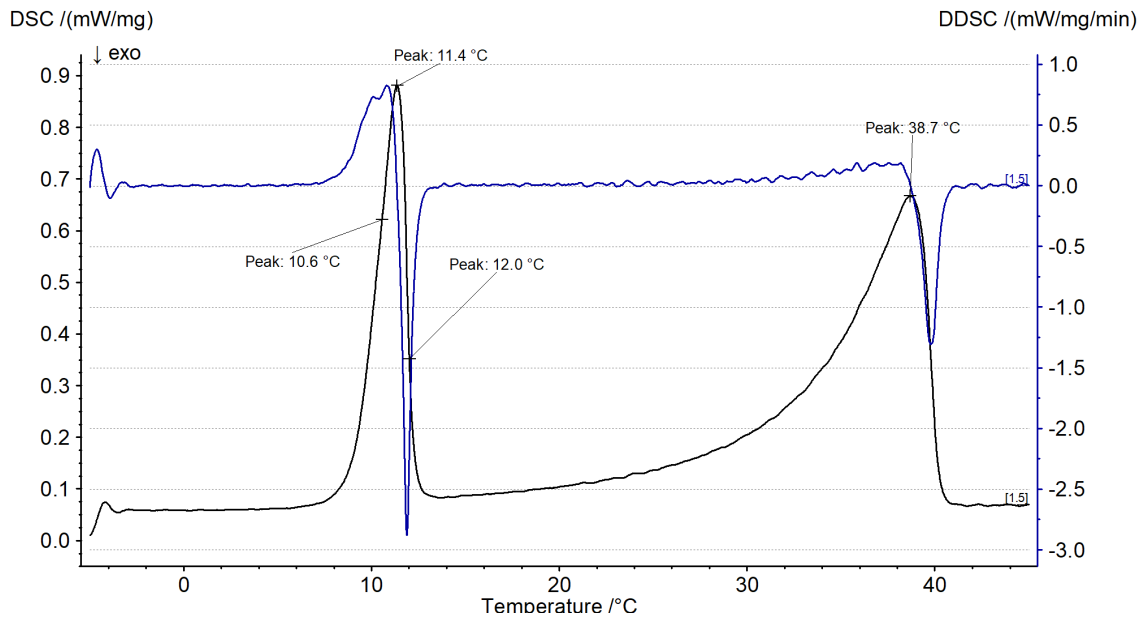


Figura 32. Ejemplo de curva DSC y la identificación de la temperatura de cada uno de los eventos (picos).

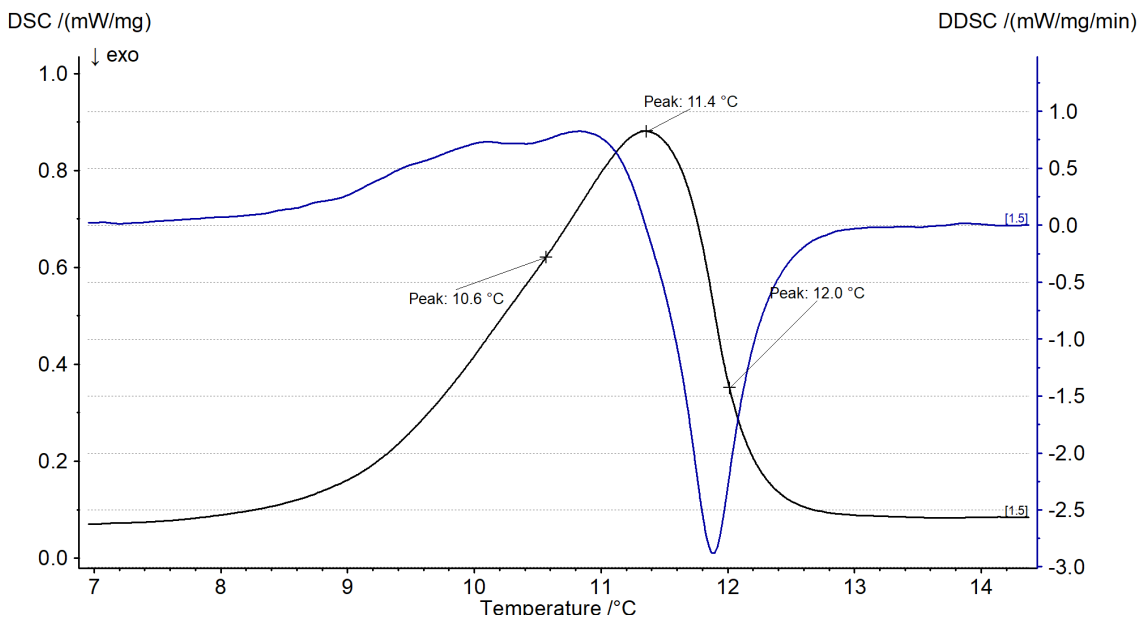


Figura 33. Ampliación del pico de menor temperatura mostrado en la Figura 10.

5.4. Graficado del diagrama de fase

Como resultado del análisis de la curva DSC de todas las concentraciones, para cada una de estas últimas se tiene información sobre una serie de eventos, sucediendo cada uno a una temperatura determinada.

El operario debe entonces identificar cada uno de los eventos que se asocian a cada uno de los picos observados en las curvas DSC: fusión, eutécticos, peritéticos, transiciones sólido-sólido, etc. Para ello, el operario debe graficar los puntos obtenidos en un sistema de ejes que muestre temperatura en función de la concentración.

Por lo general, las temperaturas vinculadas con la fusión varían con la concentración, mientras que las temperaturas del resto de eventos se mantienen constantes. Es posible trazar el diagrama de fase únicamente con los puntos medidos, o incluso con los modelos de ajuste descritos en el apartado 8 del presente capítulo. Sin embargo, para poder identificar mejor los eventos que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra, resulta especialmente útil trazar, de forma paralela al diagrama de fase, el conocido como diagrama de Tammann.

6. Desarrollo de los diagramas de Tammann de los Materiales de Cambio de Fase (PCM)

El conocido como diagrama de Tammann [22] consiste en una representación gráfica de la entalpía asociada a cada evento en función de la concentración. Al igual que en el diagrama de fase, por cada concentración medida tendremos una serie de puntos, correspondientes a cada uno de los eventos. La información mostrada está asociada, sin embargo, a la entalpía de cada evento, y no a la temperatura en la que tiene lugar.

La utilidad de este diagrama radica en que resulta de gran ayuda para ubicar la concentración real en la que se encuentran eventos de naturaleza eutéctica y similares. Este tipo de fenómenos presentan un comportamiento particular: la entalpía asociada presenta su valor máximo en la concentración eutéctica, punto en el que, además, el valor asociado a la fusión presenta un valor de cero. De esta forma, estudiando la tendencia de los puntos correspondientes a los eutécticos y a la fusión en los diagramas de Tammann, es posible ubicar con precisión la concentración eutéctica, o al menos con mayor precisión que empleando solo el diagrama de fase.

La metodología que se ha desarrollado en el apartado 5 del presente capítulo permite generar el diagrama de Tammann además del diagrama de fase, por lo que los aspectos referidos a la preparación de las muestras y el programa de temperaturas son exactamente los mismos, apareciendo las diferencias solo en el análisis de resultados y en el graficado del diagrama.

6.1. Análisis de resultados

Para el diagrama de fase, es necesario identificar la temperatura asociada a cada uno de los eventos que tienen lugar durante el calentamiento del material. En el caso del diagrama de Tammann, la información a extraer de la curva DSC es la energía, es decir, la entalpía, asociada a cada uno de los eventos identificados.

En este caso, el criterio es el ya descrito del área bajo la curva, siguiendo la norma ASTM E 793 [3]. Como criterio de separación entre picos a la hora de determinar la entalpía correspondiente a cada uno, se ha usado como referencia el punto de valor mínimo entre picos. En los casos en los que los picos se encuentran superpuestos, se ha considerado el límite como el propio pico superpuesto al pico principal, tal y como se observa en la Figura 12.

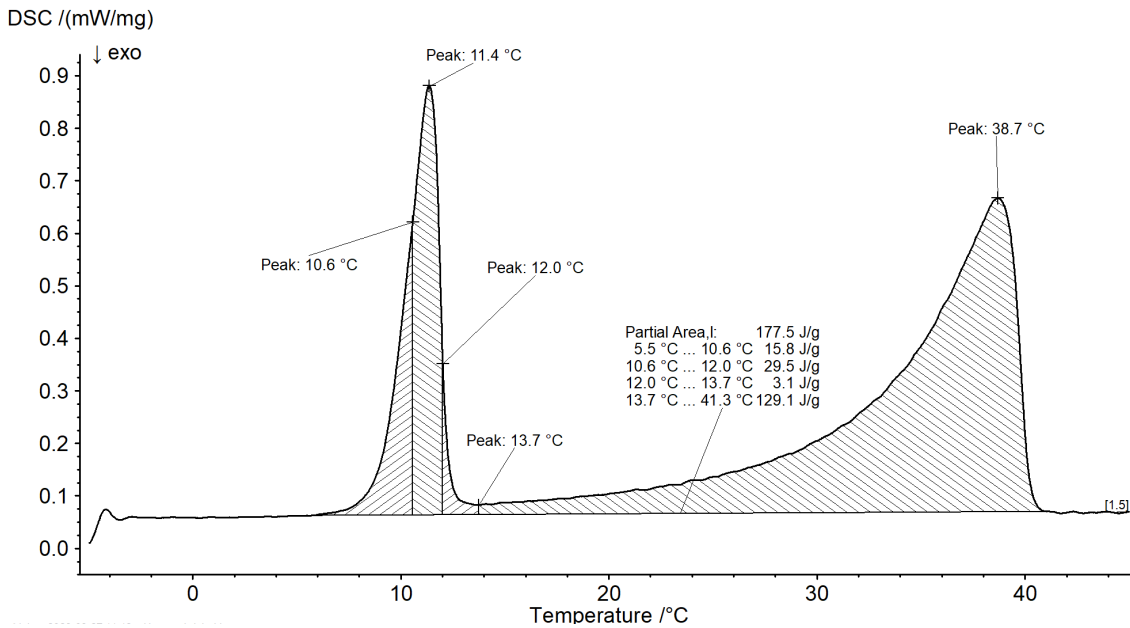


Figura 34. Ejemplo de curva DSC y el cálculo del área (entalpía) correspondiente a cada uno de los eventos (picos) identificados.

6.2. Graficado del diagrama de Tammann

Tras el análisis de resultados, se obtiene un conjunto de datos similar al de los diagramas de fase, pero con pares de datos entalpía-concentración. Representados en los ejes pertinentes, el operario debe emplear las tendencias de ciertos eventos para identificar su naturaleza. Mientras el eutéctico y la fusión presentan un comportamiento opuesto y variable de la entalpía con la concentración (como ya se ha descrito), los valores de energía de otros eventos suelen permanecer constantes con la concentración, si bien hay algunas transformaciones que también pueden manifestar un comportamiento variable. El operario debe entonces evaluar la tendencia de cada conjunto de valores de entalpía para identificar la naturaleza de cada evento.

Es recomendable trazar líneas discontinuas que ayuden al lector a interpretar el gráfico de forma correcta, uniendo los puntos correspondientes a los eventos de misma naturaleza y marcando su tendencia, como se puede observar en el ejemplo de la Figura 13, tomada y adaptada de [23].

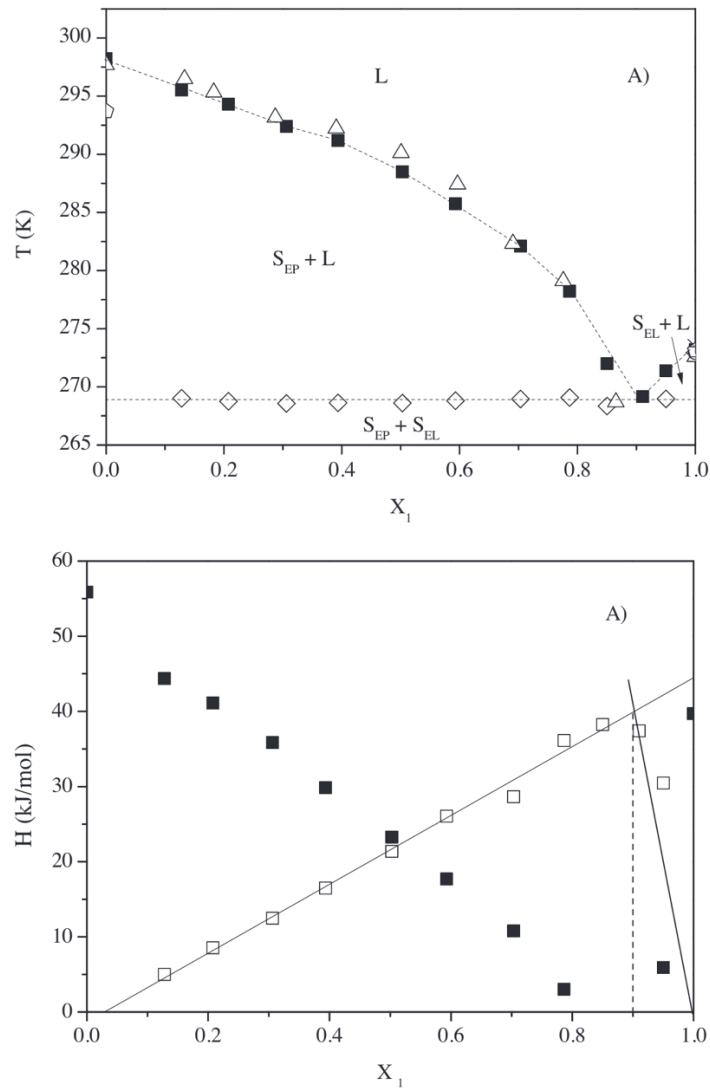


Figura 35. Diagrama de fase (arriba) y diagrama de Tammann (debajo) de la mezcla laurato de etilo con palmitato de etilo: línea de líquido (■), línea de líquido según [24] (Δ) y eutéctico (\diamond). Adaptado de [23].

7. Desarrollo de los Diagramas Dinámicos Temperatura-Tiempo-Transformación (DTTT) de Materiales de Cambio de Fase (PCM)

Las curvas DSC resultantes que ofrece el equipo tras realizar una medida suelen representarse como la señal térmica en función del tiempo, pudiendo cambiar la unidad del eje horizontal para representar la información en función de la temperatura, mucho más útil para la evaluación de los PCMs. Por tanto, en una medida DSC genérica está también presente la variable tiempo. Sin embargo, está estrechamente vinculada al programa de temperaturas programado por el operador, por lo que no tiene un carácter universal que se pueda asociar, por ejemplo, al propio material, y no a las condiciones concretas del experimento.

Esta es la razón por la que las representaciones gráficas más comunes obtenidas con un DSC, como los diagramas de fase, representan gráficamente dos variables fundamentales: la temperatura y las transformaciones (entendiendo por “transformaciones” cualquier evento que experimente la muestra durante los procesos de calentamiento y quede registrado en el DSC durante la medida).

Durante el desarrollo del presente trabajo, sin embargo, surgió la siguiente pregunta: ¿sería posible incorporar la variable tiempo de forma que quedara vinculada al material de forma genérica y no al programa específico de medida?

Para profundizar en el tema, se ha acudido a los conocidos diagramas Temperatura-Tiempo-Transformación (diagramas TTT) comúnmente empleados en el ámbito de la metalurgia [25]–[27]. El objetivo de estos gráficos es mostrar las diferentes transformaciones que experimentan metales y aleaciones cuando se les somete a procesos isotermos durante periodos de tiempo determinados (típicamente enfriamientos rápidos), permitiendo así elaborar una especie de “mapa de transformaciones”. Con semejante información, es posible saber el proceso térmico al que hay que someter la muestra (incluyendo temperaturas y tiempos de exposición) para que el material base experimente las transformaciones deseadas para obtener el producto final.

La Figura 14 muestra un ejemplo de diagrama TTT, el de un acero eutectoide, tal y como aparece en [28]. Teniendo en cuenta lo descrito, este diagrama muestra que, según el proceso térmico al que sometamos al acero, se pueden formar fases de bainita, perlita fina o perlita gruesa. El producto final tendrá, por tanto, propiedades muy diferentes si la transformación que ha tenido lugar en el material ha sido una u otra. Es por eso por lo que conocer cuándo tienen lugar qué transformaciones resulta crucial para producir aceros con unas propiedades específicas. Estos diagramas, además, suelen mostrar mediante líneas continuas y discontinuas los límites en los que la transformación se ha completado al 1%, 50% y 99%, para dar una noción del tiempo que hay que someter el material a las temperaturas pertinentes.

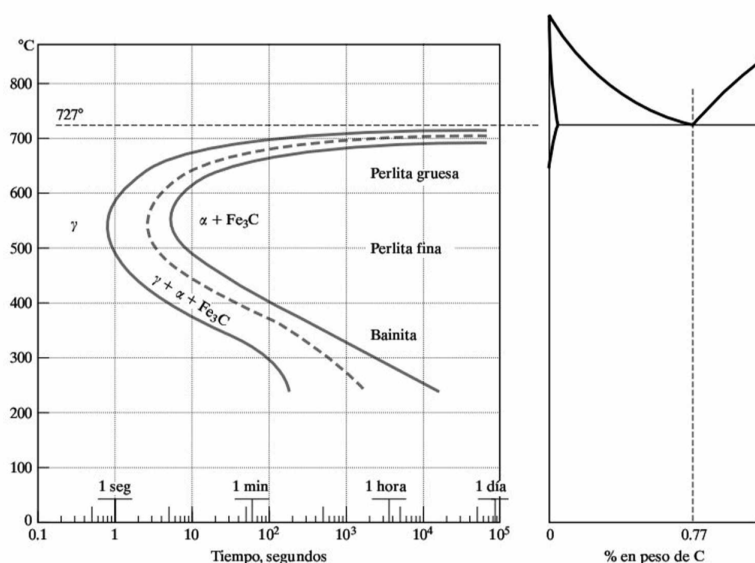


Figura 36. Diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación (TTT) de un acero eutectoide. Obtenido de [28].

Cabe también destacar que los diagramas TTT están estrechamente vinculados a los diagramas de fase de los aceros. Los aceros no dejan de ser una mezcla binaria de compuestos, en este caso hierro y carbono. Por tanto, se puede representar su diagrama de fase, mostrando el comportamiento del acero en las distintas posibles concentraciones del carbono en el hierro. Cuando hablamos de un diagrama TTT, estamos refiriéndonos a una sola concentración de todo el rango cubierto por el diagrama de fase. En el ejemplo de la Figura 14, el diagrama TTT mostrado corresponde a una concentración en peso del carbono de un 0.77%, la cual manifiesta un comportamiento eutéctico, tal y como se observa en el lado derecho de la imagen, que es un fragmento del diagrama de fase de la mezcla estudiada.

Por tanto, al hablar de un diagrama TTT, debemos hablar irremediablemente de la concentración de mezcla de materiales a la que hace referencia. Gracias a la información que el diagrama de fase arroja sobre esa concentración, podremos identificar qué tipo de estructura, material o fase tenemos en cada zona del diagrama TTT, pues han de corresponderse con las zonas descritas en el diagrama de fase.

Como se puede observar, estos diagramas consiguen el objetivo que se pretende alcanzar con los PCMs: representar las transformaciones que experimenta un acero sea cual sea el proceso térmico al que se le somete. Así, basta con acudir al diagrama TTT para saber en qué punto de transformación se encuentra el acero al someterlo durante un tiempo determinado a una temperatura determinada. Por tanto, parece razonable tomar como base los diagramas TTT metalúrgicos para su aplicación en materiales de cambio de fase.

Sin embargo, antes de trasladar las metodologías propiamente metalúrgicas al estudio de los PCMs, conviene indicar las diferencias que la aplicación de este tipo de diagramas a los PCMs supone con respecto a su aplicación a los aceros:

1. En los diagramas TTT de los aceros, el término “transformación” hace referencia a un cambio estructural del material metálico. En el ámbito de los PCMs, sin embargo, el término “transformación” hace referencia, principalmente, al fenómeno del cambio de estado y, además, al resto de transformaciones que pueda experimentar el material durante el calentamiento, como eutécticos, transformación sólido-sólido, etc.
2. En los aceros, el proceso habitual empleado para transformar los materiales consiste en calentar los metales hasta cierta temperatura para, a continuación, someterlos a un enfriamiento repentino y mantenerlos a esa temperatura durante un periodo de tiempo. En estos programas de temperatura, el proceso más interesante resulta ser el enfriamiento, ya que es la forma más adecuada para conseguir las condiciones necesarias para producir las transformaciones buscadas. En los PCMs, sin embargo, la información sobre el cambio de estado se obtiene, en general, a partir de los datos de calentamiento, ya que los datos arrojados por los procesos de enfriamiento suelen estar fuertemente condicionados por el sub-cooling, haciendo que sea difícil la repetibilidad de resultados.

3. En el caso de los metales, los procesos que resultan más beneficiosos para la obtención de las transformaciones buscadas son los procesos isoterms: mantener el metal a una temperatura concreta un determinado periodo de tiempo. En el estudio de los PCMs, por el contrario, los procesos más interesantes son los dinámicos, aquellos en los que la temperatura aumenta con respecto al tiempo a un ritmo determinado. Esto se deriva de la naturaleza propia de las transformaciones que estamos estudiando (los cambios de fase y fenómenos parecidos), que se manifiestan en los procesos de calentamiento, y no tanto en los procesos isoterms.
4. En el caso de los aceros, dependiendo de las condiciones del tratamiento térmico al que se someta la muestra, el proceso de transformación puede ser reversible o irreversible, permitiendo o no recuperar la estructura inicial, respectivamente. En el caso de los PCMs, sin embargo, basta con disminuir la temperatura por debajo del punto de fusión para obtener las mismas condiciones iniciales (dejando a un lado los casos concretos de determinadas estructuras sólido-sólido que requieren condiciones de enfriamiento características para generar determinadas estructuras en el material). Por tanto, en la mayoría de los casos, las transformaciones experimentadas por los PCMs son reversibles.

Teniendo todo esto en cuenta, se ha desarrollado para el presente trabajo una metodología de medida, análisis de resultados y graficado que permite desarrollar los que han sido llamados *Diagramas Dinámicos Temperatura-Tiempo-Transformación*, o diagramas DTTT, para los materiales de cambio de fase. La inclusión de la palabra “dinámico” se debe a la diferencia con respecto a los diagramas TTT tradicionales que se ha descrito en el punto 3 líneas arriba, haciendo referencia a los procesos dinámicos empleados para la medida de los PCMs, y no los procesos isoterms típicamente aplicados en los aceros.

Los diagramas DTTT se pueden desarrollar con cualquier equipo DSC, y en cuanto a preparación de muestras se refiere, el procedimiento es el mismo descrito en apartados anteriores.

La novedad reside en los programas de temperaturas a los que se someten las muestras y el análisis necesario para la generación de estos diagramas, todo lo cual se describe a continuación.

7.1. Programa de temperaturas

Como se ha indicado, en los diagramas DTTT se aplican procesos dinámicos de calentamiento, y no procesos isoterms de enfriamiento como en los diagramas TTT tradicionales. Esto supone un reto a la hora de introducir el elemento tiempo en los materiales de cambios de fase, ya que el tiempo está estrechamente vinculado a las velocidades de calentamiento. De hecho, este es el camino que se ha decidido seguir en el desarrollo de los nuevos diagramas DTTT: considerar la variable tiempo asociada a las

velocidades de calentamiento a las que se puede someter la muestra en los procesos dinámicos.

Para ello, una vez determinada la franja de temperaturas entre las que tienen lugar todas las transformaciones durante el cambio de estado, el programa de temperaturas consistirá en sucesivos calentamientos y enfriamientos entre dichos límites de temperatura, cada uno a una velocidad diferente cubriendo el rango de velocidades entre velocidades altas (20 K/min) y bajas (0.1 K/min).

La Figura 15 muestra un ejemplo de un programa de temperaturas empleado para el desarrollo de un diagrama DTTT. Abarca desde los -10 °C a los 40 °C y las siguientes velocidades de calentamiento y enfriamiento: 20, 10, 5, 1, 0.5, 0.25 y 0.1 K/min.

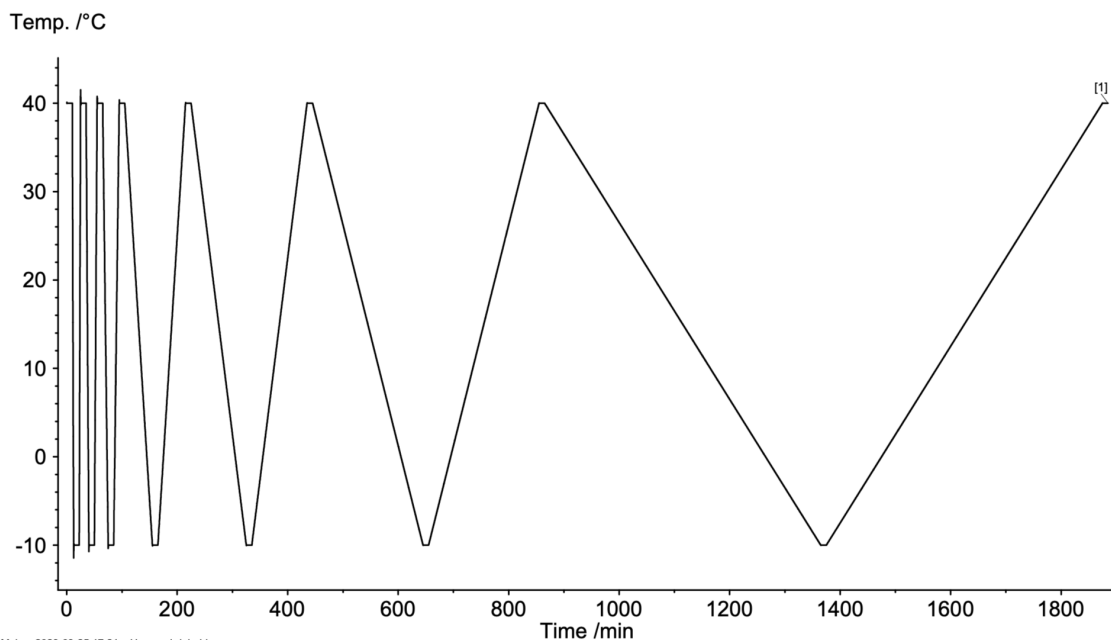


Figura 37. Ejemplo de programa de temperaturas empleado para el desarrollo de diagramas DTTT de PCMs.

Por lo general, la información que va a ser más representativa es la obtenida a partir de los procesos de calentamiento. Sin embargo, como se verá en los resultados, también es posible desarrollar los diagramas DTTT de los PCMs a partir de los datos de enfriamiento, con todas las consecuencias que ello implica.

Hay que destacar también que, durante el desarrollo de estos nuevos diagramas, se han repetido algunas de las medidas empleando un programa de temperaturas contrapuesto al descrito, empezando por las velocidades de calentamiento más bajas y elevando la velocidad hasta las más altas en los sucesivos calentamientos. La razón de esta decisión ha sido descartar los posibles efectos vinculados al programa de medida que pudieran asociarse al uso de un criterio de velocidades de-lentas-a-rápidas (*slow to fast*) o de-rápidas-a-lentas (*fast to slow*), asegurando unos resultados vinculados al material y no al proceso.

7.2. Análisis de resultados

La generación de los diagramas DTTT exige, además de un programa de medida concreto, un análisis de datos particular.

Por cada proceso de calentamiento, se obtiene una curva DSC con varios picos, representando el proceso de fusión completo de esa concentración de la mezcla. De esta curva se deben extraer las tres variables con las que vamos a generar el diagrama: temperaturas, transformaciones y tiempos.

El criterio seguido para la identificación de transformaciones es el mismo que el seguido en los diagramas de fase: cada pico en la curva corresponde a un evento a tener en cuenta. En cuanto a la temperatura, el criterio es también el mismo que en los diagramas de fase: el valor pico de temperatura de cada evento es el considerado como la temperatura en la que tiene lugar dicho evento.

En cuanto a la variable tiempo, para desarrollar estos diagramas se ha decidido trabajar con los llamados tiempos relativos. El uso del adjetivo “relativo” pretende simplemente indicar que estamos considerando cada calentamiento desde su comienzo, y no desde el comienzo del programa de sucesivos calentamientos. Esto está estrechamente vinculado al programa de temperaturas que se ha empleado, realizando todos los calentamientos de forma sucesiva en un único programa, en lugar de realizar cada calentamiento en un programa individual. A efectos prácticos, si bien el equipo DSC da valores de tiempo absolutos desde el comienzo del programa de temperaturas, el operario debe considerar los tiempos relativos desde el comienzo de cada uno de los calentamientos.

Por tanto, en el análisis de resultados, se deben extraer tres datos de las distintas curvas DSC obtenidas:

1. Cada uno de los eventos que tienen lugar, identificados como picos en la curva.
2. La temperatura a la que estos eventos tienen lugar, asociada a la temperatura pico de cada uno de los eventos.
3. El instante de tiempo, con respecto al comienzo del proceso de calentamiento particular, en el que la muestra alcanza la temperatura pico asociada a cada uno de los eventos.

7.3. Representación de los diagramas DTTT

Para facilitar la consulta de los diagramas DTTT generados, se ha escogido el siguiente formato de representación: la temperatura (eje vertical) expresada en función del logaritmo del tiempo relativo (eje horizontal). De esta forma, los eventos identificados en los calentamientos más lentos quedan relativamente cerca de los eventos de los

procesos rápidos de calentamiento, evitando que el diagrama quede muy dispersado en el eje horizontal al usar una escala no logarítmica.

En el desarrollo de estos diagramas, el primer paso ha sido representar las propias rampas de calentamiento a diferentes velocidades, como guía visual que sirve de ayuda a quienes se acercan por primera vez a este tipo de diagramas. Estas rampas serían líneas diagonales crecientes en un diagrama temperatura en función del tiempo, ya que son calentamientos a velocidades constantes. En la escala logarítmica, sin embargo, son curvas crecientes de forma logarítmica.

Sobre cada línea de calentamiento se ubican los pares de puntos de temperatura y logaritmo del tiempo relativo, correspondientes a los eventos identificados en cada calentamiento. Dado que la muestra es la misma en todos los calentamientos, ciertos eventos van a ser observables en todos los procesos de calentamiento, como la fusión y los eutécticos, por ejemplo. Uniendo los puntos de cada velocidad de calentamiento correspondientes a cada evento, se trazan líneas divisorias entre las diferentes zonas del diagrama DTTT. Cada zona delimitada de estos diagramas corresponderá a una fase concreta de las mostradas en el diagrama de fase para la concentración estudiada, que se deben identificar de forma adecuada.

8. Ajuste de los datos experimentales

Al estudiar mezclas binarias de compuestos como potenciales PCM basados en eutécticos, desarrollar el diagrama de fase de la mezcla resulta fundamental para comprender adecuadamente el comportamiento de estas, sea cual sea su concentración. De todos los datos arrojados por el DSC empleados para generar el diagrama de fase, los datos pertenecientes propiamente a la fusión son susceptibles de ser descritos empleando diversos modelos matemáticos de ajuste de datos experimentales. Estas ecuaciones de ajuste se usan con frecuencia en estudios del equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias, pero también se pueden aplicar al equilibrio sólido-líquido.

A continuación, se presentan los tres tipos de ajuste de datos que se han empleado en el presente trabajo en las mezclas de las que se ha realizado el diagrama de fase: modelos predictivos, ecuaciones de ajuste y modelos de ajuste [29].

8.1. Modelos predictivos

El modelo predictivo empleado para identificar la concentración aproximada de los eutécticos antes de medir las mezclas se basa en la sencilla asunción de que la mezcla se comporta como una disolución ideal. Partiendo de la consideración de igualdad de fugacidades entre ambas fases de la mezcla (sólido y líquido), es posible expresar la fracción de la fase líquida x en función de diversas propiedades termodinámicas medibles. Además, al suponer que se trata de una disolución ideal, se cumple que el coeficiente de actividad γ de la fase líquida es igual a 1, obteniendo así la ecuación 14:

$$\ln \frac{1}{x} = \frac{\Delta_{fus}h}{R \cdot T_t} \cdot \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \cdot \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \cdot \ln \frac{T_t}{T} \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde $\Delta_{fus}h$ es la entalpía de cambio de estado, Δc_p el calor específico a presión constante, T_t la temperatura del punto triple, T la temperatura de estudio y R la constante de los gases. Sin embargo, se pueden realizar dos simplificaciones a esta ecuación. En primer lugar, se pueden despreciar los términos de Δc_p por su pequeña influencia. Además, es posible sustituir las temperaturas del punto triple por las temperaturas de fusión del elemento estudiado. Teniendo estos dos hechos en cuenta, es posible expresar la temperatura de fusión de la mezcla para cualquier concentración x_i de ambos componentes de la mezcla empleando la ecuación 15:

$$T_m = \frac{1}{\frac{1}{T_i} - R \cdot \frac{\ln x_i}{H_i}} \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde T_m es la temperatura de fusión de la fracción molar x_i de la mezcla para el compuesto i , T_i es la temperatura de fusión del compuesto puro i y H_i su entalpía de fusión. Se debe aplicar esta ecuación dos veces, una por cada compuesto puro de la mezcla. Esta ecuación considera el sistema como un eutéctico simple, por lo que cada ecuación aplicada a uno de los dos compuestos representa cada una de las dos ramas del eutéctico, que se cortan precisamente en la concentración eutéctica.

8.2. Ecuaciones de ajuste

La ecuación de ajuste empleada ha sido la ecuación de Van Laar, que se obtiene a partir de desarrollo de Wohl para la energía Gibbs de exceso, truncado a partir del primer término, es decir, haciendo la simplificación de despreciar los coeficientes de interacción a partir del segundo término [30]. Así surge la llamada ecuación de Van Laar, que se muestra en la ecuación 16:

$$\frac{g^E}{R \cdot T} = \frac{2 \cdot a_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot q_1 \cdot q_2}{x_1 \cdot q_1 + x_2 \cdot q_2} \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde g^E es la energía Gibbs de exceso, T la temperatura de estudio, R la constante de los gases, x_1 y x_2 las fracciones molares de los componentes de la mezcla binaria y a_{12} , q_1 y q_2 los parámetros empleados en el desarrollo de Wohl. Teniendo en cuenta que para una ecuación ideal se cumple que:

$$g_i^{-E} = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente puro i , entonces es posible deducir a partir de la ecuación de Van Laar expresiones para los coeficientes de actividad, mostrados en las ecuaciones 18 y 19:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A}{B} \cdot \frac{x_1}{x_2}\right)^2} \quad (\text{Ec. 18})$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B}{A} \cdot \frac{x_2}{x_1}\right)^2} \quad (\text{Ec. 19})$$

Donde $A = 2 \cdot q_1 \cdot a_{12}$ y $B = 2 \cdot q_2 \cdot a_{12}$, ambos parámetros adimensionales. Por último, es posible expresar la temperatura de fusión de la mezcla para las diversas fracciones molares según la ecuación 20 [31]:

$$T_m = \frac{H_i}{\frac{H_i}{T_i} - R \cdot (\ln x_i + \ln \gamma_i)} \quad (\text{Ec. 20})$$

Donde T_m es la temperatura de fusión de la fracción molar x_i de la mezcla para el compuesto i , T_i es la temperatura de fusión del compuesto puro i , H_i su entalpía de fusión y γ_i los coeficientes de actividad calculados mediante la ecuación de Van Laar.

Para realizar el ajuste, se calculan los parámetros A y B a partir de los resultados experimentales mediante un ajuste por mínimos cuadrados mediante un algoritmo para parámetros no lineales [32], minimizando la función objetivo mostrada en la ecuación 21 [33] y evaluando la calidad del ajuste mediante la desviación cuadrática media (RMSD de sus siglas en inglés, *Root Mean Square Deviation*), expresada tal y como se muestra en la ecuación 22 [34]:

$$F_0 = \sum_{i=1}^N (T_i^{exp} - T_i^{calc})^2 \quad (\text{Ec. 21})$$

$$RMSD = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (T_i^{exp} - T_i^{calc})^2}{N} \right)^{0.5} \quad (\text{Ec. 22})$$

Donde F_0 es la función objetivo, $RMSD$ la desviación cuadrática media, N el número total de puntos experimentales, T_i^{exp} los puntos experimentales obtenidos y T_i^{calc} los resultados obtenidos mediante la ecuación de Van Laar para cada uno de los puntos experimentales i medidos.

8.3. Modelos de ajuste

8.3.1. Modelo de Wilson

Este modelo [35] expresa la energía de Gibbs de exceso de una mezcla de dos componentes, partiendo de consideraciones moleculares, tal y como muestra la ecuación 23:

$$\frac{g^E}{R \cdot T} = -x_1 \cdot \ln(x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2) - x_2 \cdot \ln(x_2 + \Lambda_{21} \cdot x_1) \quad (\text{Ec. 23})$$

En este caso, los coeficientes de actividad se deducen de las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2) + x_2 \cdot \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} \cdot x_1 + x_2} \right) \quad (\text{Ec. 24})$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} \cdot x_1) - x_1 \cdot \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} \cdot x_1 + x_2} \right) \quad (\text{Ec. 25})$$

Donde Λ_{12} y Λ_{21} son dos parámetros ajustables definidos como sigue:

$$\Lambda_{12} \equiv \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Ec. 26})$$

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Ec. 27})$$

Donde v_i es el volumen molar del líquido puro del compuesto i y λ son las energías de interacción entre moléculas según los subíndices indicados.

Para realizar el ajuste, se emplea mínimos cuadrados [32] en los elementos $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ y $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$, empleando la misma función objetivo (Ec. 21, [33]) y la misma desviación cuadrática media (Ec. 22, [34]) que las aplicadas en el caso de la ecuación de ajuste de Van Laar. En el presente trabajo, las ecuaciones empleadas para obtener los valores de temperatura de fusión de la mezcla a partir de los coeficientes de actividad y el resto de parámetros han sido las desarrolladas por Rocha et al., quienes reportan las extensas ecuaciones obtenidas al despejar el valor de la temperatura de fusión de las ecuaciones mencionadas correspondientes al modelo de Wilson [36].

8.3.2. Modelo NRTL

El nombre de este modelo [37] corresponde a las siglas en inglés de “*dos líquidos, no al azar*” (*nonrandom two liquids*), ya que parte del concepto de composición local empleado en el desarrollo del modelo de Wilson, pero este modelo sí es aplicable (al contrario que el de Wilson) tanto a sistemas completamente miscibles como a los parcialmente miscibles.

La ecuación NRTL empleada para la energía Gibbs de exceso corresponde a la ecuación 28:

$$\frac{g^E}{R \cdot T} = x_1 \cdot x_2 \cdot \left(\frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21}} + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right) \quad (\text{Ec. 28})$$

Donde:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{R \cdot T} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{R \cdot T} \quad (\text{Ec. 29})$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \cdot \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \cdot \tau_{21}) \quad (\text{Ec. 30})$$

Los parámetros g_{ij} presentan un significado similar a los parámetros λ_{ij} del modelo de Wilson, ya que es un parámetro energético propio de la interacción entre i y j , mientras que el parámetro α_{12} se relaciona con la distribución no al azar de la mezcla de ambos componentes. Teniendo todo esto en cuenta, la expresión de los coeficientes de actividad viene dada por las ecuaciones 31 y 32:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \cdot \left[\tau_{21} \cdot \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{(x_2 + x_1 \cdot G_{12})^2} \right] \quad (\text{Ec. 31})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \cdot \left[\tau_{12} \cdot \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{(x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2} \right] \quad (\text{Ec. 32})$$

Como se puede observar, este modelo presenta tres parámetros: $(g_{12} - g_{22})$, $(g_{21} - g_{11})$ y α_{12} . Sin embargo, se sabe experimentalmente que los valores de α_{12} suelen variar entre 0.2 y 0.47, por lo que es recomendable darle un valor de 0.3 al realizar el ajuste si no se conoce el valor exacto del parámetro para la mezcla estudiada. El ajuste, por mínimos cuadrados [32], se ha realizado aplicado a los parámetros $(g_{12} - g_{22})$ y $(g_{21} - g_{11})$, empleando la misma función objetivo (Ec. 21, [33]) y la misma desviación cuadrática media (Ec. 22, [34]) ya mencionadas. La expresión para determinar la temperatura de fusión a partir de los coeficientes de actividad corresponde también a la ya mencionada ecuación 20 [31] en este modelo.

9. Referencias

- [1] «DSC 214 Polyma», *NETZSCH - Analyzing and Testing. Leading in Thermal Analysis, Rheology and Fire Testing.* <https://analyzing-testing.netzsch.com/es/productos/calorimetria-diferencial-de-barrido/dsc-214-polyma> (accedido 21 de febrero de 2023).
- [2] «Princípio Funcional de um fluxo de calor DSC», *NETZSCH - Analyzing and Testing. Leading in Thermal Analysis, Rheology and Fire Testing.* <https://analyzing-testing.netzsch.com/es/landingpages/principio-funcional-de-um-fluxo-de-calor-dsc> (accedido 21 de febrero de 2023).
- [3] E37 Committee, «Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry», ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2018. doi: 10.1520/E0793-06R12.
- [4] E37 Committee, «Standard Test Method for Temperature and Enthalpy Measurement Validation of Differential Scanning Calorimeters», ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, Standard, 2021. Accedido: 14 de diciembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.astm.org/e2253-21.html>
- [5] L. Müller, G. Rubio-Pérez, A. Bach, N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, y J. Worlitschek, «Consistent DSC and TGA Methodology as Basis for the Measurement and Comparison of Thermo-Physical Properties of Phase Change Materials», *Materials*, vol. 13, n.º 4486, p. 20, 2020, doi: doi:10.3390/ma13204486.
- [6] Mettler Toledo, «Biblioteca DSC». <https://www.mt.com/es/es/home/search/library.tabs.custom3.html> (accedido 26 de febrero de 2023).

- [7] NETZSCH, «Application Literature - DSC», *NETZSCH - Analyzing and Testing. Leading in Thermal Analysis, Rheology and Fire Testing*. <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/media/application-literature> (accedido 26 de febrero de 2023).
- [8] International Organization for Standardization (ISO), «Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization (ISO 11357-3:2018)», International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, Norma UNE, oct. 2018. Accedido: 26 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://tienda.aenor.com/norma-une-en-iso-11357-3-2018-n0060709>
- [9] S. Gschwander, A. Lazaro, L. F. Cabeza, E. Günther, M. Fois, y J. Chui, «Development of a Test-Standard for PCM and TCM Characterization Part 1: Characterization of Phase Change Materials», 2011.
- [10] S. GSCHWANDER, M. DELGATO GRACIA, M. BRÜTTING, y Et Al., «Characterization of PCM, standardization in the frame of the IEA ECES Annex 33 and SHC Task 58.» International Institute of Refrigeration (IIR), 2018. doi: 10.18462/IIR.PCM.2018.0043.
- [11] C. Castellón, E. Günther, H. Mehling, S. Hiebler, y L. F. Cabeza, «Determination of the enthalpy of PCM as a function of temperature using a heat-flux DSC—A study of different measurement procedures and their accuracy», *International Journal of Energy Research*, vol. 32, n.º 13, pp. 1258-1265, 2008, doi: 10.1002/er.1443.
- [12] A. Ines Fernandez *et al.*, «Characterization of PCM conventional and non-conventional techniques», 2013, doi: 10.13140/2.1.1150.4646.
- [13] S. Drissi, A. Eddhahak, S. Caré, y J. Neji, «Thermal analysis by DSC of Phase Change Materials, study of the damage effect», *Journal of Building Engineering*, vol. 1, pp. 13-19, mar. 2015, doi: 10.1016/j.jobee.2015.01.001.
- [14] G. Hagelstein y S. Gschwander, «NUCLEATION OF PCMS IN CONFINED GEOMETRIES», 2016.
- [15] W. Zhao, D. M. France, W. Yu, T. Kim, y D. Singh, «Phase change material with graphite foam for applications in high-temperature latent heat storage systems of concentrated solar power plants», *Renewable Energy*, vol. 69, pp. 134-146, sep. 2014, doi: 10.1016/j.renene.2014.03.031.
- [16] A. de Gracia y L. F. Cabeza, «Phase change materials and thermal energy storage for buildings», *Energy and Buildings*, vol. 103, pp. 414-419, sep. 2015, doi: 10.1016/j.enbuild.2015.06.007.
- [17] T. Kousksou, P. Bruel, G. Cherreau, V. Leoussoff, y T. El Rhafiki, «PCM storage for solar DHW: From an unfulfilled promise to a real benefit», *Solar Energy*, vol. 85, n.º 9, pp. 2033-2040, sep. 2011, doi: 10.1016/j.solener.2011.05.012.
- [18] TA Instruments, «Sapphire Specific Heat Capacity Literature Values». Accedido: 22 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN8.pdf>
- [19] G. Ferrer, C. Barreneche, A. Solé, I. Martorell, y L. F. Cabeza, «New proposed methodology for specific heat capacity determination of materials for thermal

- energy storage (TES) by DSC», *Journal of Energy Storage*, vol. 11, pp. 1-6, 2017, doi: 10.1016/j.est.2017.02.002.
- [20] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, y H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. doi: 10.1007/978-3-662-06710-9.
- [21] J. E. K. Schawe y U. Hess, «Influence of Moisture on the Glass Transition of A Spray-Dried Compound Using the Isoseptom Method», 2002.
- [22] G. G. Chernik, «Phase equilibria in phospholipid-water systems», *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 61, pp. 65-129, 1995, doi: 10.1016/0001-8686(95)00262-O.
- [23] M. D. Robustillo, D. F. Barbosa, A. J. de A. Meirelles, y P. de A. Pessôa Filho, «Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl palmitate and ethyl stearate», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 358, pp. 272-281, 2013, doi: 10.1016/j.fluid.2013.08.024.
- [24] M. C. Costa, L. A. D. Boros, M. L. S. Batista, J. A. P. Coutinho, M. A. Krähenbühl, y A. J. A. Meirelles, «Phase diagrams of mixtures of ethyl palmitate with fatty acid ethyl esters», *Fuel*, vol. 91, n.º 1, pp. 177-181, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.07.018.
- [25] N. Lu, J. Kang, y A. J. Shahani, «Origins of Non-random Particle Distributions and Implications to Abnormal Grain Growth in an Al-3.5 Wt Pct Cu Alloy», *Metall Mater Trans A*, vol. 52, n.º 3, pp. 914-927, mar. 2021, doi: 10.1007/s11661-020-06125-0.
- [26] M. C. M. Rodrigues, T. Garcin, y M. Militzer, «In-situ measurement of α formation kinetics in a metastable β Ti-5553 alloy using laser ultrasonics», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 866, p. 158954, jun. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158954.
- [27] N. Sohrabi, J. E. K. Schawe, J. Jhabvala, J. F. Löffler, y R. E. Logé, «Critical crystallization properties of an industrial-grade Zr-based metallic glass used in additive manufacturing», *Scripta Materialia*, vol. 199, p. 113861, jul. 2021, doi: 10.1016/j.scriptamat.2021.113861.
- [28] J. F. Shackelford, *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*, 6a ed. Madrid: Pearson-Prentice-Hall, 2008.
- [29] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, y E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Pearson, 1999.
- [30] K. Wohl, «Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems», *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 42, pp. 215-249, 1946.
- [31] D. W. Slaughter y M. F. Doherty, «Calculation of solid-liquid equilibrium and crystallization paths for melt crystallization processes», *Chemical Engineering Science*, vol. 50, n.º 11, pp. 1679-1694, 1994.
- [32] D. W. Marquardt, «An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters», *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, vol. 11, n.º 2, pp. 431-441, 1963.
- [33] S. Chabane, M. Benziane, K. Khimeche, D. Trache, S. Didaoui, y N. Yagoubi, «Low-temperature behavior of diesel/biodiesel blends», *Journal of Thermal Analysis and*

Calorimetry, vol. 131, n.º 2, pp. 1615-1624, 2018, doi: 10.1007/s10973-017-6614-8.

- [34] S. Noshadi y R. Sadeghi, «Differential scanning calorimetry determination of Solid–Liquid equilibria phase diagrams for binary monocarboxylic acids solutions», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 486, pp. 1-10, 2019, doi: 10.1016/j.fluid.2018.12.035.
- [35] G. M. Wilson, «Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 86, n.º 2, pp. 127-130, 1964, doi: 10.1021/ja01056a002.
- [36] S. A. Rocha, L. K. da Silva, L. A. D. Boros, M. A. Krahenbuhl, y R. Guirardello, «Solid-Liquid Equilibrium Calculation and Parameters Determination in Thermodynamic Models for Binary and Ternary Fatty Mixtures», *Chemical Engineering Transactions*, vol. 37, pp. 535-540, 2014, doi: 10.3303/CET1437090.
- [37] H. Renon y J. M. Prausnitz, «Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures», *AIChE J.*, vol. 14, n.º 1, pp. 135-144, ene. 1968, doi: 10.1002/aic.690140124.

4. Determinación experimental de la estabilidad térmica de los Materiales de Cambio de Fase (PCMs). Análisis Termogravimétrico

Índice del capítulo

- 1. INTRODUCCIÓN**
- 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**
- 3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**
 - 3.1. EQUIPO EMPLEADO
 - 3.2. PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN DEL EQUIPO
 - 3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE MEDIDA CON UN EQUIPO TGA
- 4. PASOS PRELIMINARES**
 - 4.1.1. *Medida en blanco*
 - 4.1.2. *Preparación de muestras*
 - 4.1.3. *Programa de temperaturas*
 - 4.1.4. *Realización de las medidas*
 - 4.1.5. *Análisis de resultados*
- 5. REFERENCIAS**

1. Introducción

Si bien la información más relevante a la hora de estudiar un material de cambio de fase es la referida a las temperaturas y entalpías de cambio de estado, tal y como hemos visto en el Capítulo 3, existen algunos fenómenos físicos y químicos que pueden no aparecer reflejados en la información arrojada por un DSC o, al menos, no reflejados por completo. La razón de esto es que dichos cambios en el compuesto estudiado llevan asociado un cambio de masa, generalmente una pérdida de masa, y el DSC parte de la premisa de que la masa de la muestra permanece constante a lo largo de toda la medida. La técnica del DSC es, por tanto, la más recomendable para estudiar aquellos fenómenos que no llevan asociado un cambio en la masa, como el cambio de estado de sólido a líquido. Sin embargo, aquellos procesos en los que la muestra presenta pérdidas de masa aparecerán reflejados en la curva del DSC como meros cambios a masa constante, lo que no refleja la realidad al completo y puede inducir a errores en la determinación de los fenómenos que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra.

Así, eventos tales como la fusión, las transiciones cristalinas y las reacciones de estado sólido se suelen medir empleando la calorimetría diferencial de barrido. Por el contrario, el estudio de la vaporización, la sublimación, la sorción en todas sus variantes, la deshidratación o la descomposición y degradación química requiere de técnicas que tengan en cuenta la variación en la masa cuando la muestra es sometida a procesos de calentamiento. [1]

Aunque estos fenómenos puedan resultar secundarios con respecto a las propiedades de almacenamiento térmico, conocerlas es esencial para el desarrollo de nuevos materiales que puedan ser utilizados como PCMs. En las sales hidratadas, por ejemplo, será crucial conocer las temperaturas en las que la muestra pierde cantidades de agua críticas para su adecuado funcionamiento. En cuanto a los compuestos orgánicos, determinar las temperaturas máximas a las que el material comienza a descomponerse y degradarse permitirá establecer el régimen de temperaturas en el que el PCM puede trabajar sin deteriorarse. Siempre que estemos dentro de ese rango de temperaturas, el material podrá usarse durante un número de ciclos apropiado sin perder sus propiedades ni impedir el correcto funcionamiento global del equipo de almacenamiento.

Este tipo de información se registra mediante la técnica del Análisis Termogravimétrico.

2. Técnica experimental del Análisis Termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termogravimétrico (o TGA de sus siglas en inglés, *Thermogravimetric Analysis*) es la técnica experimental más empleada a la hora de determinar las transformaciones fisicoquímicas que sufre una muestra cuando es calentada a altas temperaturas, siempre y cuando dichas transformaciones lleven asociado un cambio en la masa. Es precisamente este cambio en la masa la propiedad medida por esta técnica.

Para ello, este tipo de equipos cuentan con un horno donde se coloca la muestra que va a ser sometida al calentamiento. Aparte de los termopares, los sensores y las resistencias necesarias para garantizar una ejecución precisa del programa de temperaturas especificado por el operador, el elemento clave de estos equipos es el soporte sobre el que se ubica la muestra. La base que sostiene el crisol es móvil: se encuentra en voladizo sobre un mecanismo similar al de una balanza tradicional, capaz de registrar cambios minúsculos en la masa de la muestra, incluso a altas temperaturas, al comparar su masa con una masa de referencia. Esta es precisamente la curva de resultados que arrojará el equipo: la variación de la masa inicial con respecto a la temperatura, a medida que esta va aumentando. La Figura 1 muestra un sencillo esquema de la estructura y los elementos principales de un equipo de análisis termogravimétrico.

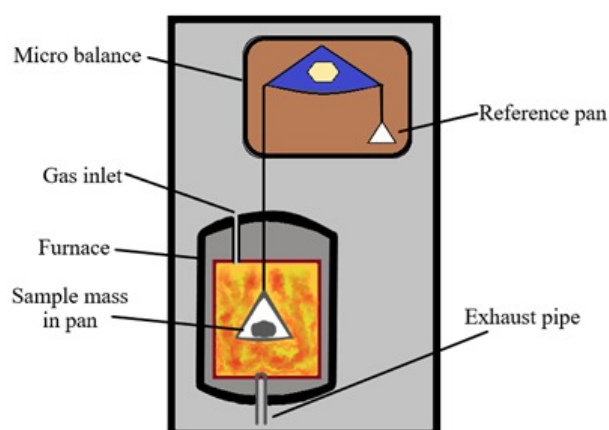


Figura 38. Esquema de un equipo de análisis termogravimétrico [2].

El análisis termogravimétrico es una técnica destructiva por definición. Se busca conocer la máxima temperatura que puede alcanzar la muestra antes de descomponerse o degradarse y, para hacerlo, se somete la muestra a temperaturas muy elevadas que garanticen el sometimiento de esta a su temperatura límite. Tras pasar por el TGA, la cantidad de material restante en el crisol es minúscula o/e inservible, y no puede ser reutilizada, ya que ha perdido sus propiedades constitutivas características, como su composición o la estructura química.

Esta es la razón por la que estos equipos cuentan con un flujo de gas, llamado *gas de purga*, que fluyen de manera constante a través del horno durante los procesos de calentamiento. La función de este gas es, fundamentalmente, expulsar fuera del horno aquellos elementos volátiles generados por la muestra al degradarse, evitando así su depósito en el horno y su consiguiente ensuciamiento. Las sustancias químicas seleccionadas para cumplir semejante función suelen ser inertes para evitar que el propio gas interactúe químicamente con la muestra, siendo el nitrógeno (N_2) el gas comúnmente más empleado. Sin embargo, si lo que se busca es estudiar el fenómeno de combustión de la muestra y su correspondiente degradación, puede resultar interesante sustituir el N_2 por otros gases reactivos, como el aire o el oxígeno (O_2), para garantizar la combustión de la muestra durante el calentamiento. Por esta misma razón, no conviene usar el hidrógeno (H_2) como gas de purga, ya que es altamente inflamable

y puede producir grandes daños al prenderse por las altas temperaturas alcanzadas durante la medida.

Otro flujo de gas necesario para el correcto funcionamiento del equipo es el llamado *gas de protección*. Su función es la de mantener los elementos internos del equipo y la balanza de medida en una atmósfera que permita su adecuada conservación evitando, por ejemplo, la oxidación de los materiales. Por ello, al contrario que en el caso del gas de purga, el compuesto empleado para esta función debe ser siempre un gas inerte, típicamente N_2 . El gas de protección, además, debe prevenir la intrusión de compuestos procedentes de la muestra que puedan resultar dañinos para los materiales internos. Esta es la razón por la que el flujo de gas de protección deberá ser siempre superior al flujo del gas de purga, para garantizar la dirección del flujo siempre desde el interior del equipo hacia el exterior, y no al revés.

Los compuestos a medir deben ser depositados en crisoles que sean capaces de resistir altas temperaturas sin degradarse. Un material comúnmente utilizado para fabricar estos crisoles es la alúmina (óxido de aluminio, Al_2O_3), que permite, además, que los crisoles puedan ser lavados y reutilizados. En caso de incompatibilidades entre la muestra y la alúmina o la necesidad de medir en distintos rangos de temperaturas, se pueden emplear crisoles de otros materiales como el aluminio (Al), platino (Pt), oro (Au) o incluso el zafiro, entre otros.

Existe un tipo especial de equipos de medida de TGA que combinan las medidas termogravimétricas con las medidas de calorimetría diferencial DSC. Estos equipos, llamados comúnmente TGA/DSC, parten del principio básico de medición de la técnica del TGA. La diferencia, sin embargo, radica en que la balanza simple del equipo tradicional se sustituye por la célula de medida habitual de los equipos DSC, con dos sensores, uno para un crisol de referencia vacío y otro para el crisol con la muestra a medir, estando además dicha célula en voladizo. La ventaja de este tipo de equipos radica en que el equipo produce simultáneamente tanto la curva TGA como una curva DSC, la cual se adapta al cambio en la masa que se produce en la muestra durante el calentamiento y descarta también la energía vinculada al recipiente de la muestra al emplear un crisol de referencia vacío. Así, pudiendo estudiar simultáneamente ambas curvas TGA y DSC, no solo se obtiene información de ambas clases (tanto temperaturas de degradación y pérdidas de masa como temperaturas y entalpías de cambio de estado), sino que se facilita la identificación de los distintos eventos que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra, al igual que su naturaleza.

3. Determinación experimental del Análisis Termogravimétrico (TGA)

3.1. Equipo empleado

El equipo de medida empleado para realizar el trabajo de la presente tesis ha sido un TGA/DSC 2 de la marca Mettler Toledo, con número de serie B439085322, ubicado en el laboratorio analítico del *Competence Center Thermal Energy Storage* (CCTES) de la

Hochschule Luzern (Lucerne University of Applied Sciences and Arts), en el Lucerne School of Engineering and Architecture de la Technikumstrasse, en Horw, Lucerna (Suiza), empleado durante la estancia de investigación allí realizada durante el periodo julio – septiembre de 2019

Dicho equipo está conectado a un ordenador con el software STARe Default DB V12.00 de Mettler Toledo. El rango de temperaturas admitido de la celda parte de la temperatura ambiente y puede llegar hasta los 1100 °C, pudiendo cubrir dicho rango en 10 min durante el calentamiento y en 22 min durante el enfriamiento, con una exactitud de ± 0.3 K y una precisión de ± 0.2 K/min. La resolución en la temperatura del horno es de 0.001 K. El máximo ratio de calentamiento admitido es de 150 K/min, y el de enfriamiento de -20 K/min. El volumen de muestra máximo admitido es 900 μ L.

En cuanto a la balanza, el rango de medida es ≤ 1 g, con una resolución de 1.0 μ g, una exactitud en el pesaje de 0.005% y una precisión de 0.0025 %. En lo que concierne al sensor, se trata de un sensor TGA/DSC LF/1100 de superficie cerámica equipado con seis termopares, una sensibilidad de 0.1 mW, una resolución de temperatura de 0.00003 K y una reproducibilidad de la entalpía con una desviación estándar mejor que el 5 %.

Como equipos complementarios, se dispone de un robot automático para el manejo de muestras, que permite introducir, extraer e intercambiar los crisoles según una programación previa, y un refrigerador por criostato, que permite enfriar la muestra.



Figura 39. Equipo TGA/DSC 2 de Mettler Toledo, con campana extractora de gases.

3.2. Procedimiento de calibración del equipo

Al tratarse el equipo de un TGA/DSC, se realizan dos tipos de calibraciones diferentes:

Por un lado, al igual que un DSC, se deben calibrar los sensores térmicos para asegurar que los resultados de las medidas de temperatura y entalpía son correctos. Para ello se usan materiales cuyos datos de cambio de estado estén bien definidos, como los metales. En este caso, para las calibraciones se emplean indio (In), zinc (Zn) y oro (Au), con calentamientos a 10 K/min bajo atmósfera de nitrógeno (N₂) y condiciones estándar, cubriendo siempre el rango de temperaturas apropiado para que se produzca la fusión de cada uno de los metales. Tras la medida, se extraen los resultados de la temperatura de onset y la entalpía del cambio de estado para cada uno de los metales, se compara con los valores de la literatura y se realiza el ajuste de aquellos valores que se desvíen de la referencia. De esta forma, se pueden ajustar tanto la temperatura de la muestra y la temperatura del crisol de referencia como el flujo de calor, para el rango de temperaturas completo del equipo.

Por otro lado, también se puede calibrar la balanza, para asegurar que las medidas de pérdida de masa son correctas. En este caso, la calibración se lleva a cabo empleando solamente la balanza interna del equipo, sin necesidad de introducir elementos externos en el proceso. Se trata, por tanto, de un proceso automático del equipo que conviene realizar cada cierto número de medidas, como se indica en el siguiente apartado.

3.3. Procedimiento experimental de medida con un equipo TGA

La información presentada en este apartado se basa en el trabajo realizado y ya publicado en un artículo [3], fruto de una estancia de trabajo de tres meses en el *Hochschule Luzern (Lucerne University of Applied Science and Arts)*, ubicada en la ciudad de Lucerna (Suiza), durante el verano del año 2019. El trabajo se llevó a cabo con el grupo de trabajo *Competence Centre Thermal Energy Storage (CTES)*, en un proyecto conjunto con la empresa internacional suiza de fabricación de equipos de medida Mettler Toledo. El objetivo de dicho proyecto era, entre otras cosas, elaborar una metodología de medida para el TGA que fuese rápida, eficiente y obtuviese resultados certeros y precisos. Para ello, se realizó una búsqueda bibliográfica que recopiló toda la información disponible, incluyendo la ofrecida por los propios fabricantes de equipos de medida, tales como Mettler Toledo [4]–[11], NETZSCH [12] y Perkin Elmer [13], estándares ofrecidos por la *American Society for Testing and Materials (ASTM)* [14] y otros documentos [15]. Empleando el método científico y las pruebas experimentales mediante ensayo-error y, tras analizar cuidadosamente los resultados, se desarrolló la metodología de medida expuesta a continuación.

3.3.1. Pasos preliminares

El equipo TGA debe encenderse la noche previa al día en que se vaya a realizar la medida, para garantizar que el criostato y la balanza son capaces de alcanzar el estado de equilibrio durante la noche.

Siempre que el equipo esté encendido, tanto el gas de protección como el gas de purga deben estar fluyendo por el equipo. Se recomienda usar N_2 para las medidas estándar y O_2 para experimentos donde se busque la combustión de la muestra, pero no se debe usar nunca H_2 por su alta inflamabilidad y el riesgo consiguiente para el equipo y el operador. El flujo de gas de protección debe ser siempre mayor que el flujo de gas de purga, recomendando unos valores de flujo de 30 y 10 ml/min respectivamente.

Se debe comprobar regularmente el estado del equipo, por lo menos una vez al mes, y se debe realizar la calibración del TGA al menos una vez al año.

Se deben usar siempre guantes y pinzas para cualquier operación que se realice, ya que ni los crisoles ni las partes internas del TGA deben ser tocados directamente con las manos para evitar la contaminación del horno o de la muestra.

3.3.2. Medida en blanco

Para corregir el efecto de flotación, se debe realizar una medida en blanco antes de cada set de medidas. Para ello, se debe colocar un crisol vacío en la balanza (además del crisol vacío de referencia) y lanzar una medida en las mismas condiciones en las que se va a realizar la medida de la muestra (velocidad de calentamiento, flujo de gases, tipo de crisol, etc.).

Si el TGA no ha sido usado durante un largo periodo de tiempo, conviene realizar tres medidas en blanco, descartando la primera y seleccionando la más estable de entre las otras dos. Es apropiado realizar una nueva medida en blanco aproximadamente cada cuatro muestras o cada cinco horas de funcionamiento del equipo para garantizar el uso de una medida en blanco apropiada. Se debe realizar una nueva medida en blanco cada vez que cambien las condiciones del experimento (como el rango de temperaturas, el flujo de gases o la velocidad de calentamiento).

3.3.3. Preparación de muestras

El material del crisol debe ser compatible con la sustancia a medir para evitar el deterioro del equipo, por lo que se recomienda el uso de crisoles de alúmina.

La muestra debe ser representativa del material a caracterizar, por lo que este debe ser mezclado o agitado de forma adecuada antes de extraer la muestra pertinente si no se trata de un compuesto puro.

Se recomienda el uso de pipetas desechables o jeringuillas al manipular muestras líquidas. Si las muestras son sólidas, de deben reducir a un polvo lo más fino posible mediante el uso de un mortero, usando una micro espátula para verter la muestra en los crisoles. Si no es posible moler la muestra por su naturaleza o porque se vería afectada en exceso por el proceso, se deben preparar muestras que tengan la misma forma y tamaño para poder garantizar la repetibilidad.

La cantidad de muestra a colocar en el crisol depende de la naturaleza del material a medir: entre 5 y 10 mg para compuestos orgánicos y entre 10 y 30 mg para compuestos inorgánicos, teniendo en cuenta las diferencias de densidades que suelen existir entre estos materiales y siempre garantizando que el fondo del crisol queda completamente cubierto. En el caso de muestras sólidas, puede ser recomendable usar un émbolo para presionar la muestra dentro del crisol y garantizar un mayor contacto entre el fondo del crisol y la muestra.

La masa de la muestra se debe medir con una balanza con una tolerancia máxima de ± 0.001 mg, comprobando la validez de este dato mediante la balanza interna del propio TGA.

Se ha de evitar en todo momento alterar térmicamente la muestra antes de ser medida si se quieren evitar resultados falseados.

3.3.4. Programa de temperaturas

Se deben tener en cuenta los siguientes pasos a la hora de definir el programa de temperaturas que se usará en el experimento:

- Empezar con un tramo isoterma de 10 min a 40 °C para garantizar la estabilidad térmica de la muestra antes del calentamiento.
- Continuar con un tramo dinámico desde los 40 °C hasta los 600 °C a una velocidad de calentamiento constante de 10 K/min.
- Si se está empleando un DSC/TGA y se quiere obtener también la curva DSC, terminar el programa con un tramo isoterma de 10 min a 600 °C para corregir la desviación de la curva de flujo de calor si fuera necesario.

La Figura 3 muestra el diagrama del programa de temperaturas descrito completo.

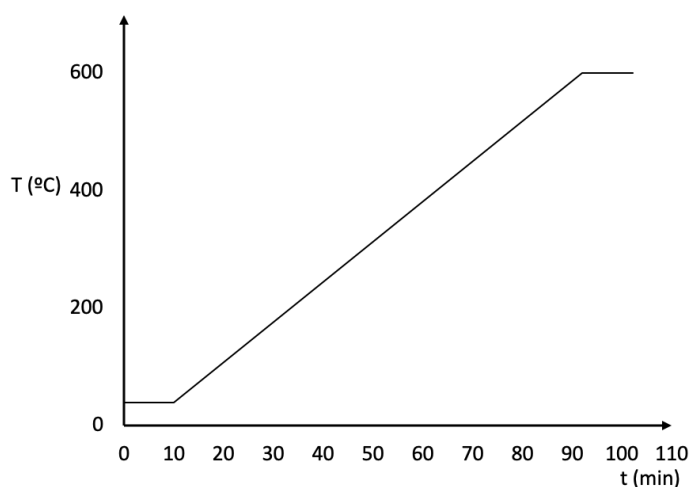


Figura 3. Programa de temperatura completo para las medidas mediante la técnica del TGA. Se indican la duración y la temperatura de cada paso del programa, aplicado a todos los materiales [3].

El límite superior de temperatura de 600 °C es suficiente para los materiales que han sido medidos durante la tesis.

3.3.5. Realización de las medidas

Se aconseja preparar tres muestras diferentes por cada material a medir para obtener una mejor distribución estadística. Si se reutilizan los crisoles de alúmina, deben ser limpiados con una mezcla 0.1M de ácido clorhídrico (HCl) en agua, puestos en una estufa y mantenidos a altas temperaturas durante un periodo de tiempo que garantice la eliminación de todos los residuos. Los crisoles deben ser retirados cuando estén deteriorados o tengan un exceso de acumulación de residuos en el fondo.

3.3.6. Análisis de resultados

Antes de comenzar el análisis, se debe seleccionar la línea de base más estable de entre las medidas en blanco realizadas, y sustraerla de la curva TGA del material medido. Para poder tener en cuenta de forma fiable cualquier evento térmico sucedido durante la medida, se recomienda calcular la primera derivada de la curva de pérdida de masa (conocida como DTG).

Para determinar la pérdida de masa de un evento concreto, se han de trazar dos líneas horizontales sobre la curva TGA, una antes del evento y otra después, y considerar la diferencia entre estos dos valores horizontales. La curva DTG es conveniente para localizar tanto el comienzo como el final del evento, es decir, los puntos en los que el valor de la curva es cero, tal y como se puede observar en la Figura 4.

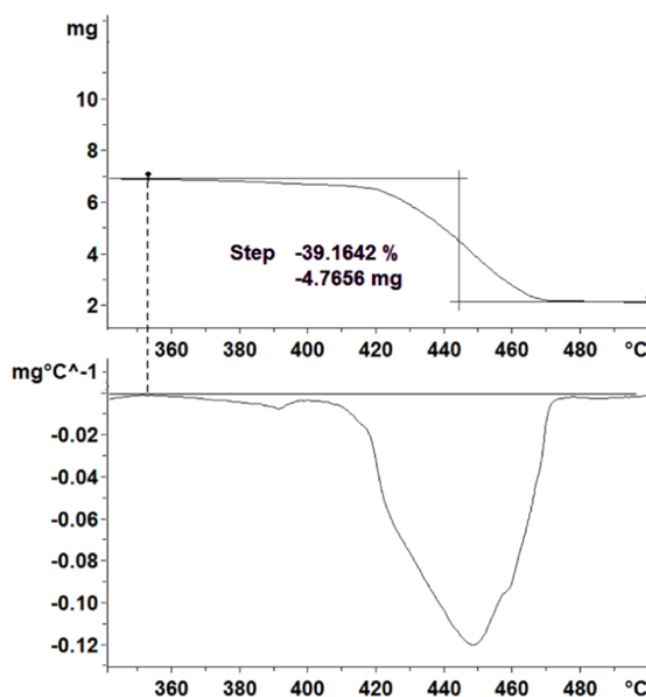
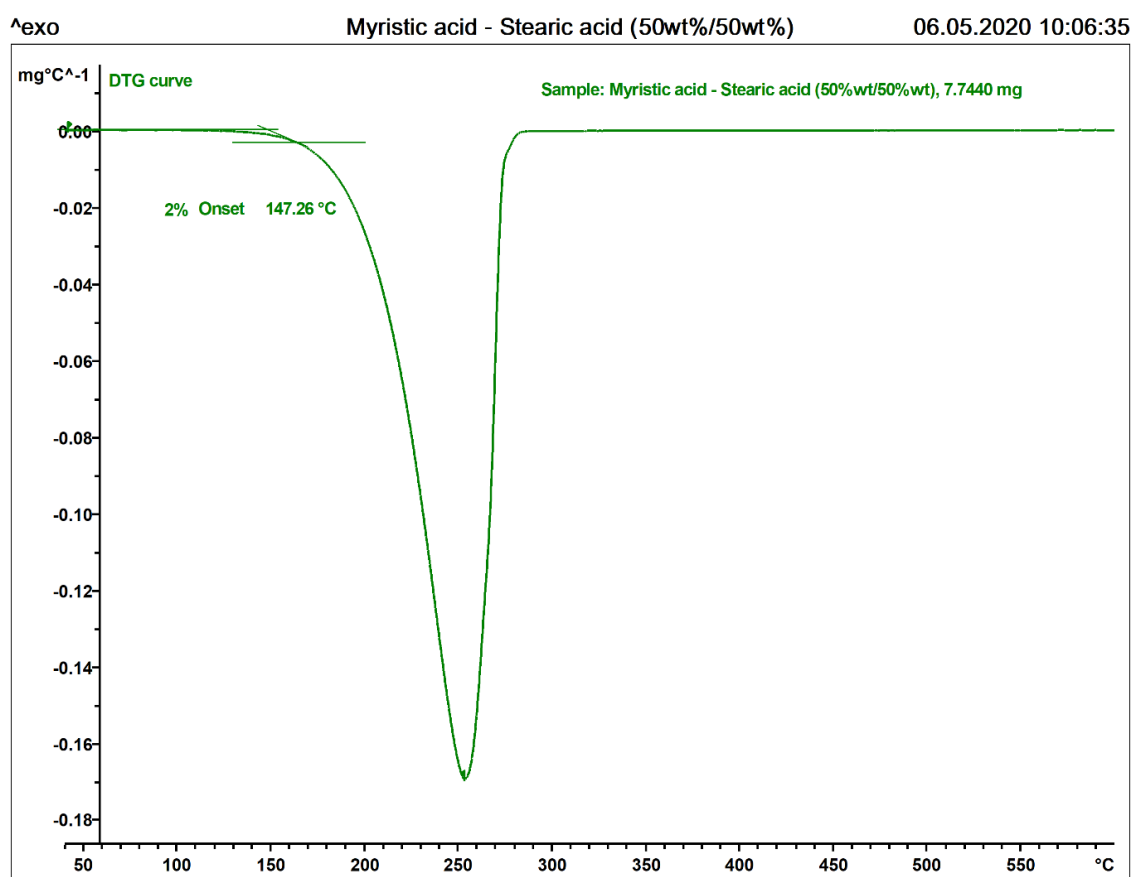


Figura 4. En la gráfica superior, cálculo de la pérdida de masa, expresado como un cambio relativo en la masa, de un evento en una curva TGA. El comienzo y el final del evento térmico son determinados usando la curva de la primera derivada (DTG), mostrada en la gráfica inferior [3].

Cuando se comparan varias muestras del mismo material, conviene usar la curva de pérdida de masa relativa en lugar de la absoluta, para discriminar el efecto de las diferentes masas de las muestras y poder realizar una comparación adecuada.

Si la curva TGA muestra varios pasos, como la curva TGA de una sal hidratada, cada uno de ellos debe ser analizado como un evento independiente con sus propios valores de temperatura y pérdida de masa.

La temperatura de aplicación máxima del material se define, a partir de los experimentos realizados mediante la técnica del TGA, como la temperatura de onset fruto de la intersección de dos líneas: la línea tangente en las condiciones estables de la muestra previas al evento, por un lado, y la línea tangente a la curva en el punto en el que la velocidad de pérdida de masa ha variado un 2%, tal y como se muestra en la Figura 5. Calculado mediante la evaluación de la curva de la primera derivada DTG, este desplazamiento del 2% es relativo con respecto a la altura pico entre la temperatura inicial de 40 °C y el primer pico de valor mínimo en la curva DTG. Esta metodología se basa en evaluaciones similares empleadas en otros materiales, como en la definición de la transición vítrea descrita en la norma DIN 65583 [16].



DEMO Version

STAR[®] SW 16.30 T4

Figura 5. Cálculo de la temperatura máxima de operación en la curva DTG. La temperatura máxima de operación se define mediante la intersección de la línea tangente en condiciones estables (lado izquierdo) con la línea tangente al pico en el punto del cambio del 2% en la velocidad de pérdida de masa (lado derecho). [3]

4. Referencias

- [1] A. W. Coats and J. P. Redfern, "Thermogravimetric analysis. A review," *Analyst*, vol. 88, no. 1053, pp. 906–924, 1963, doi: 10.1039/AN9638800906.
- [2] "Fundamentos del análisis termogravimétrico," *Espectrometros*, Oct. 13, 2020. <https://espectrometria.com.mx/fundamentos-del-analisis-termogravimetrico/> (accessed Dec. 27, 2022).
- [3] L. Müller, G. Rubio-Pérez, A. Bach, N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, and J. Worlitschek, "Consistent DSC and TGA Methodology as Basis for the Measurement and Comparison of Thermo-Physical Properties of Phase Change Materials," *Materials*, vol. 13, no. 4486, p. 20, 2020, doi: doi:10.3390/ma13204486.
- [4] Mettler Toledo, "A Guide to Routine Thermal Analysis." <https://www.mt.com/id/en/home/library/guides/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-guide-routine.html> (accessed Jan. 02, 2023).
- [5] Mettler Toledo, "Thermal Analysis Tips and Hints Booklet." <https://www.singapore.mt.com/be/en/home/library/applications/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-tips-and-hints.html> (accessed Jan. 02, 2023).
- [6] Mettler Toledo, "Thermal Analysis of Polymers – Selected Applications." <https://www.mt.com/in/en/home/library/applications/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-of-polymers.html> (accessed Jan. 02, 2023).
- [7] Mettler Toledo, "Thermal Analysis UserCom 13." <https://www.mt.com/es/es/home/library/usercoms/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-usercom-13.html> (accessed Jan. 02, 2023).
- [8] Mettler Toledo, "Thermal Analysis UserCom 21." <https://www.mt.com/es/es/home/library/usercoms/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-usercom-21.html> (accessed Jan. 02, 2023).
- [9] Mettler Toledo, "Thermal Analysis UserCom 22." <https://www.mt.com/es/es/home/library/usercoms/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-usercom-22.html> (accessed Jan. 02, 2023).
- [10] Mettler Toledo, "Thermal Analysis UserCom 30." <https://www.mt.com/es/es/home/library/usercoms/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-usercom-30.html> (accessed Jan. 02, 2023).
- [11] Mettler Toledo, "Thermal Analysis UserCom 41." <https://www.mt.com/es/es/home/library/usercoms/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-usercom-41.html> (accessed Jan. 02, 2023).
- [12] NETZSCH, "Application Literature - Rheology," NETZSCH - Analyzing and Testing. Leading in Thermal Analysis, Rheology and Fire Testing. <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/media/application-literature> (accessed Jan. 02, 2023).
- [13] Perkin Elmer, "Thermogravimetric Analysis (TGA) A Beginner's Guide." Accessed: Jan. 02, 2023. [Online]. Available: https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/GDE_TGABeginnersGuide.pdf?_ga=2.148996278.1285188431.1672660501-764864058.1672660501

- [14] E37 Committee, "Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry," ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, Standard, 2017. doi: 10.1520/E2550-17.
- [15] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, "Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodvalidierung." 2006.
- [16] "DIN 65583:1999-04, Aerospace - Fibre reinforced materials - Determination of glass transition of fibre composites under dynamic load", doi: 10.31030/8016582.

5. Determinación experimental de la densidad y la viscosidad a presión atmosférica de los Materiales de Cambio de Fase (PCMs)

Índice del capítulo

- 1. INTRODUCCIÓN**
- 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE MEDIDA DE DENSIDAD Y VISCOSIDAD**
 - 2.1. TÉCNICAS DE MEDIDA EXPERIMENTALES DE LA DENSIDAD
 - 2.1.1. *Medida de la densidad mediante tubo en U vibrante*
 - 2.2. TÉCNICAS DE MEDIDA EXPERIMENTALES DE LA VISCOSIDAD
 - 2.2.1. *Medida de la viscosidad mediante viscosímetro de rotación. Viscosímetro Stabinger*
 - 2.2.2. *Medida de la viscosidad mediante viscosímetro de rotación. Viscosímetro de plato y cono*
- 3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DE MEDIDA DE LA DENSIDAD Y LA VISCOSIDAD A PRESIÓN ATMOSFÉRICA**
 - 3.1. EQUIPO EMPLEADO PARA LA MEDIDA DE LA DENSIDAD Y LA VISCOSIDAD: VISCOSÍMETRO STABINGER
 - 3.1.1. *Procedimiento de calibración del equipo Stabinger*
 - 3.1.2. *Procedimiento experimental de medida con el equipo Stabinger*
 - 3.2. EQUIPO EMPLEADO PARA LA MEDIDA DE LA VISCOSIDAD: VISCOSÍMETRO DE PLATO Y CONO
 - 3.2.1. *Procedimiento de calibración del viscosímetro de plato y cono*
 - 3.2.2. *Procedimiento experimental de medida con el viscosímetro de plato y cono*
- 4. AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES**
 - 4.1. AJUSTE DE LOS DATOS DE DENSIDAD
 - 4.2. AJUSTE DE LOS DATOS DE VISCOSIDAD
- 5. REFERENCIAS**

1. Introducción

Debido al hecho de que los materiales de cambio de fase son empleados en sistemas de almacenamiento térmico, las propiedades que suscitan más interés son aquellas vinculadas al calor y la transmisión de energía térmica, como la temperatura de cambio de estado, la entalpía de fusión y solidificación, la conductividad térmica, entre otras. Sin embargo, debido a la complejidad que presentan los sistemas TES más allá de las condiciones controladas del laboratorio, otras propiedades físicas deben también ser estudiadas para poder garantizar un correcto diseño del equipo de almacenamiento, como son la densidad y la viscosidad.

Primero, la densidad es la propiedad que indica la masa de material que podemos encontrar en un volumen determinado. Se expresa como masa por unidad de volumen, y por eso sus unidades en el Sistema Internacional (SI) son kg/m^3 .

Cuando en la literatura científica se indican las propiedades deseables de los materiales candidatos a ser usados como PCMs, al referirse a las propiedades físicas, se suelen mencionar dos condiciones para la selección vinculadas particularmente a la densidad. En primer lugar, los PCMs deben tener una alta densidad, de forma que podamos incluir una mayor cantidad de material de almacenamiento en el menor espacio posible, ya que el espacio disponible es un recurso escaso a la hora de implantar e instalar nuevos sistemas TES. Por otro lado, conviene que la densidad de los PCMs apenas varíe durante el proceso de almacenamiento, tanto en el aumento de temperatura como en el cambio de estado. Si la masa de PCM almacenada sufre cambios drásticos de volumen en el proceso, el sistema global puede verse dañado si los materiales constitutivos (tanques, tuberías, conexiones, etc.) no son capaces de absorber dichos cambios [1].

Con respecto a esto último, conocer la densidad es importante de cara a poder determinar algunas propiedades derivadas de ésta, como es la expansividad isobárica del material, que expresa la variación del volumen al modificarse la temperatura manteniendo la presión constante. La relación entre ambas propiedades queda marcada por la ecuación 1:

$$\alpha_p = - \left(\frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde α_p es la expansividad isobárica del material, ρ es la densidad, T la temperatura y p la presión.

Para obtener el valor de α_p , primero se realiza un ajuste por mínimos cuadrados a los valores experimentales de densidad (Ec. 2) para luego, una vez obtenidos los correspondientes parámetros, determinar la expansividad isobárica en función de la temperatura de la derivada (Ec. 3):

$$\rho_p(T) = A_1 + A_2 \cdot T + A_3 \cdot T^2 \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\alpha_p = -\frac{A_2 + 2 \cdot A_3 \cdot T}{A_1 + A_2 \cdot T + A_3 \cdot T^2} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde A_1 , A_2 y A_3 son los parámetros obtenidos por el ajuste por mínimos cuadrados de la densidad a un polinomio de segundo grado.

Por lo tanto, la densidad es una propiedad física importante que se debe tener en cuenta según el tipo de equipo TES que se quiera crear. Sin embargo, la disponibilidad de datos confiables varía según el tipo de material que se quieran utilizar como PCM. Si se desean emplear compuestos puros, es altamente probable que su densidad sea un dato de sobra conocido. Es el caso, por ejemplo, de los metales puros para aplicaciones TES a altas temperaturas o, en el caso de los compuestos orgánicos, los ácidos grasos o los ésteres de ácidos grasos, sobre todo si presentan una cadena de carbonos corta. Para estos compuestos, bastará una búsqueda rápida en un buen manual de referencia para conocer con precisión y exactitud el valor de su densidad, al menos para una temperatura determinada [2]. Lo mismo sucede con los PCMs comerciales, cuya densidad aparecerá reflejada (aunque pueda ser de forma aproximada) en la hoja de especificaciones del producto [3]. A pesar de todo, existen algunas sustancias cuya densidad es difícil de determinar, como las sales hidratadas, a lo que hay que sumar el hecho de que es una propiedad física y, por tanto, una propiedad secundaria en lo que a caracterización experimental de materiales para almacenamiento térmico se refiere. Esa es la razón por la que puede llegar a ser difícil encontrar referencias para los valores de densidad de algunos PCMs [4], sobre todo de sus mezclas, lo que manifiesta la necesidad de su determinación experimental en el laboratorio.

En cuanto a la viscosidad, la ley de viscosidad de Newton la describe como una fuerza por unidad de área, proporcional a un gradiente de velocidad y un espesor. La acción de una fuerza sobre la superficie de un fluido en dirección perpendicular a la misma provoca la aparición de un esfuerzo cortante que genera un flujo de cantidad de movimiento en la dirección de la aplicación de la fuerza, tal y como expresa la mencionada ley mostrada en la ecuación 4:

$$\tau_{x,y} = -\eta \frac{dv_x}{dy} = \frac{F_x}{A_y} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde $\tau_{x,y}$ es el esfuerzo cortante, η es la viscosidad, v_x es el gradiente de velocidades en la dirección x del deslizamiento, y es el espesor de la capa de fluido, F_x la fuerza aplicada y A_y el área de la superficie del fluido en la dirección perpendicular al deslizamiento. Así, las unidades de la viscosidad dinámica η son Pa·s en el SI.

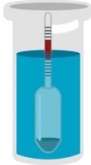

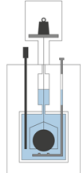
Al contrario que la densidad, la viscosidad es una propiedad física en la que no se suele reparar durante las primeras fases de desarrollo de un sistema de almacenamiento térmico. Existen actualmente diversas herramientas informáticas que permiten simular el comportamiento de los PCMs en aplicaciones concretas, pero la correcta simulación de los cambios de estado es una labor ardua de realizar debido a la complejidad natural de la misma y a las simplificaciones que deben realizarse en cualquier tipo de simulación. En este caso, una simplificación ampliamente extendida es la consideración de que el PCM no experimenta convección natural durante el cambio de estado [5]. Conocida como la *solución de Newmann*, este modelo da resultados precisos a costa de ignorar la información relativa al frente de fusión durante el cambio de fase de sólido a líquido. Sin embargo, son varios los estudios que han confirmado que el fenómeno de la convección natural tiene lugar en los procesos de fusión de los PCMs [6], al igual que existen artículos que muestran el error cometido al descartarlo [7], [8]. Por tanto, la viscosidad dinámica η y, por extensión, la viscosidad cinemática φ (cociente entre η y ρ), son propiedades con creciente interés por parte de la comunidad científica cuya determinación experimental es, sin embargo, todavía poco frecuente, lo que pone sobre la mesa la necesidad de nuevos estudios reológicos de los PCMs.



2. Técnicas experimentales de medida de densidad y viscosidad

2.1. Técnicas de medida experimentales de la densidad

Antes de describir en detalle cada una de las técnicas experimentales de medida de la densidad empleadas en el presente trabajo, la Tabla 1 muestra un resumen de las distintas técnicas existentes para la medida experimental de la densidad.

Tabla 1. Resumen de las técnicas experimentales de medida de la densidad. Imágenes obtenidas de [9] y [10].

Tipo de método	Técnica	Método de cálculo de la densidad	Esquema
Métodos directos de medida	Hidrómetros	Mediante un cuerpo flotante de vidrio graduado con un peso de metal en su interior, sumergido en el líquido a medir.	
	Picnómetros	Mediante el conocimiento de la masa y el volumen exacto de una muestra del líquido	
	Balanzas hidrostáticas	Mediante el principio de Arquímedes	

Métodos indirectos de medida	Densímetros de oscilación mecánica	Mediante la frecuencia de oscilación de un tubo de vidrio oscilante en forma de U, contenedor del líquido	
	Refractómetros	Mediante el índice de refracción del líquido	

2.1.1. Medida de la densidad mediante tubo en U vibrante

A la hora de medir la densidad de una sustancia, la técnica comúnmente más empleada es la densimetría mediante tubo en U vibrante. Tal y como indica su nombre, el sensor de medida es un tubo en forma de U que es estimulado de forma electrónica para conseguir que vibre en su frecuencia característica, tal y como se muestra en la Figura 1.

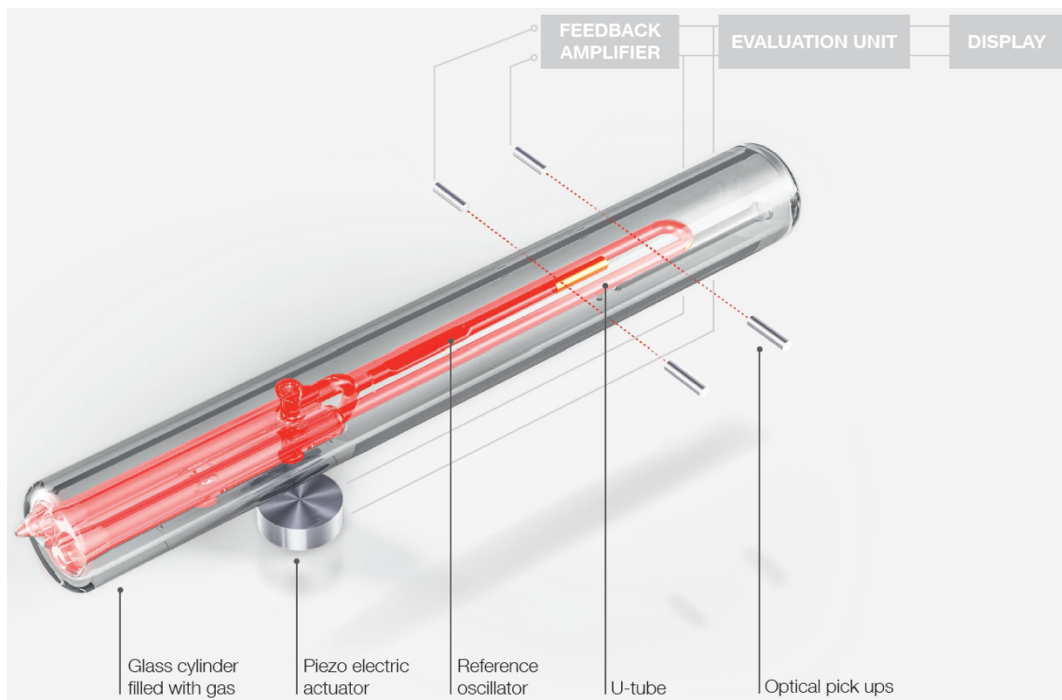


Figura 1. Celda de medida de un densímetro mediante tubo en U vibrante [9].

Para hacer la medida, el tubo es llenado con el fluido del que se quiere conocer la densidad. Es precisamente la diferencia entre las densidades de los distintos compuestos lo que hace que, al ser excitado, el tubo presente una frecuencia de resonancia característica diferente. Esta frecuencia se puede expresar tal y como muestra la ecuación 5:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde f es la frecuencia de resonancia, m la masa total del tubo en U y K su constante elástica.

Hablamos de masa total del tubo porque m es la suma del tubo vacío más la masa del material en su interior, que se puede expresar en función de su densidad y el volumen total del tubo, siendo este último un dato conocido. Así, podemos expresar la frecuencia característica según la ecuación 6:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m_U + \rho V}} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde m_U es la masa del tubo en U vacío, ρ es la densidad del material medido y V el volumen total interior del tubo.

Despejando la densidad, es posible expresarla en función del periodo de oscilación del tubo mediante una ecuación cuadrática con dos parámetros, tal y como muestran las ecuaciones 7 a 10.

$$\rho = -\frac{m_U}{V} + \frac{K}{4\pi^2 V} \tau^2 \quad (\text{Ec. 7})$$

$$A = \frac{K}{4\pi^2 V} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$B = -\frac{m_U}{V} \quad (\text{Ec. 9})$$

$$\rho = A \cdot \tau^2 + B \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde τ es el periodo de oscilación del tubo. Los parámetros A y B son los que hay que determinar mediante la calibración del equipo empleando sustancias de densidad conocida.

El sensor en forma de U puede estar hecho de vidrio o de metal. La ventaja de que el tubo sea de vidrio es que permite observar la muestra dentro del mismo, pudiendo así garantizar que el tubo está adecuadamente limpio o que no hay presencia de burbujas que puedan perturbar la medida. Gracias a su coeficiente de temperatura y su sensibilidad basada en su bajo peso específico, el vidrio está presente en los densímetros más precisos. Sin embargo, hay muestras como el ácido fluorhídrico (HF) o el sulfuro de hidrógeno (H_2S) que atacarían el vidrio y producirían daños graves en el equipo. Para

estos casos, hay que acudir a densímetros que cuenten con sensores hechos de metal o aleaciones.

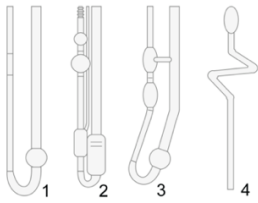
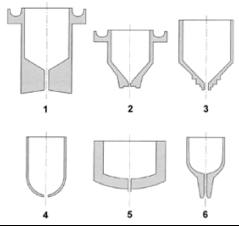
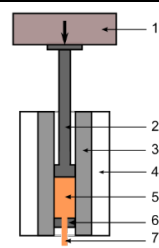
El tubo está unido al equipo mediante conexiones flexibles que eliminen las vibraciones procedentes del exterior, además de una masa de contrapeso para descartar las vibraciones internas indeseadas, como las debidas a los componentes electrónicos. La regulación térmica de la celda de medida se consigue mediante elementos Peltier, y la excitación electrónica mediante elementos magnéticos y bobinas o con elementos piezoeléctricos. La medida de la frecuencia característica se hace de forma óptica mediante un rayo láser que registra las oscilaciones del tubo. Por último, hay que mencionar que el tubo de medida suele estar encerrado en un compartimento de vidrio para protegerlo del exterior. Además, dicho compartimento está lleno de un gas inerte que garantiza una correcta transmisión térmica entre la celda de medida y la unidad de regulación de temperatura.

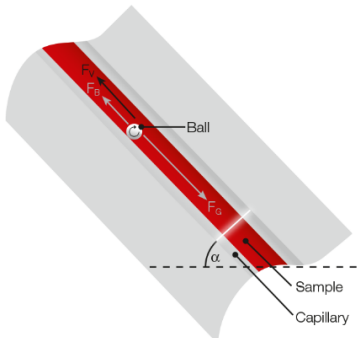
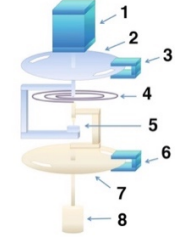
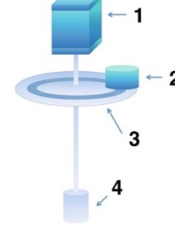
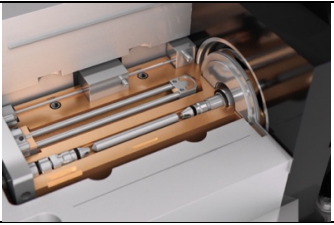
La realización de medidas con este tipo de equipos está regida según la norma ISO 15212-1:1998 [11].

2.2. Técnicas de medida experimentales de la viscosidad

La Tabla 2 recoge las técnicas de medida de la viscosidad disponibles actualmente. A continuación, en los apartados siguientes, se explican en detalle las técnicas empleadas en el presente trabajo para medir la viscosidad.

Tabla 2. Resumen de las principales técnicas experimentales existentes de medida de la viscosidad. Imágenes obtenidas de [12] y [13].

Tipo de método	Técnica	Método de cálculo de la viscosidad	Esquema
Gravimétricos	Capilares de vidrio	Mediante el tiempo que tarda en fluir el fluido, por gravedad, a través de un capilar de vidrio de dimensiones conocidas	
	Copas de flujo	Mediante el tiempo que tarda en fluir un volumen conocido de fluido, por gravedad, al salir de la copa	
A presión	Capilares a presión	Mediante el mismo método que los capilares de vidrio, pero con flujo forzado mediante un peso o una presión elevada	

De cuerpo móvil	Caída de esfera	Mediante el tiempo que tarda una esfera de peso conocido, por gravedad, en atravesar una capa determinada del fluido en un tubo vertical	
	Esfera rodante	Mediante el mismo método que la caída de esfera, pero deslizando la esfera por un tubo o plano con inclinación	
Rotacionales	Instrumentos de muelle	Mediante la resistencia que ofrece el fluido a la rotación de una pieza móvil inmersa en este, medido mediante un sistema de muelles	
	Instrumentos de servo motor	Mediante el mismo método que los instrumentos de muelle, pero la medida se realiza mediante un servo motor y sensores electrónicos	
	Instrumento Stabinger	Mediante la diferencia de velocidades entre dos rotores, uno inmerso en el fluido y otro conteniendo el fluido	

2.2.1. Medida de la viscosidad mediante viscosímetro de rotación. Viscosímetro Stabinger

Los viscosímetros de rotación llamados Stabinger son equipos de medida recientes que, sin embargo, arrojan mejores resultados que los métodos gravitacionales tradicionales de medida de la viscosidad, combinando la viscosimetría rotacional con el efecto de capilaridad al incorporar una modificación del Principio de Couette [14].

La celda de medida de estos equipos consiste en dos rotores, uno exterior y uno interior, tal y como muestra la Figura 2. El rotor exterior es un tubo hueco llenado con la muestra a medir, y en su interior se ubica el segundo rotor más pequeño, una pieza cilíndrica hueca con un imán interno que flota libremente en el líquido gracias a las fuerzas de empuje. Todo ello se encuentra ubicado en un bloque de cobre de temperatura controlada para garantizar condiciones estables durante la medida. Un motor hace girar el rotor exterior a una velocidad constante, y debido a las fuerzas viscosas que se dan en

la muestra ubicada entre el rotor exterior y el interior, este último comienza a girar también, a una velocidad menor, colocándose en el centro de la muestra por combinación de la lubricación hidrodinámica y las fuerzas centrífugas. Como el rotor tiene un imán en su interior, al girar se genera un campo magnético alterno que, al inducir corrientes eléctricas en el bloque de cobre, genera a su vez corrientes parásitas opuestas que ralentizan el rotor. La velocidad de equilibrio se alcanza cuando el par motor del rotor es igual al par de retardo causado por la viscosidad de la muestra, velocidad que se relaciona de forma directa con la viscosidad mediante la adecuada calibración del equipo con sustancias de referencia. El propio imán del rotor es empleado para medir su velocidad de giro mediante un sensor de efecto Hall. La ecuación 11 muestra la relación entre la viscosidad dinámica y las velocidades de los rotores, mientras que las ecuaciones 12 a 15 describen el equilibrio de pares sobre el que se fundamenta la medida:

$$\eta \sim \frac{1}{n_2 - n_1} \quad (\text{Ec. 11})$$

$$M_D = M_R \quad (\text{Ec. 12})$$

$$M_D = K_1 \cdot \eta \cdot (n_2 - n_1) \quad (\text{Ec. 13})$$

$$M_R = K_2 \cdot n_1 \quad (\text{Ec. 14})$$

$$\eta = \frac{K}{\frac{n_2}{n_1} - 1} = \frac{K}{\frac{n_2 - n_1}{n_1}} \rightarrow K = \frac{K_2}{K_1} \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde η es la viscosidad dinámica, n_2 la velocidad del rotor externo, n_1 la velocidad del rotor interno, M_D el par motor del rotor, M_R el par de retardo y las constantes K , K_1 y K_2 las constantes obtenidas durante el ajuste del equipo [12].

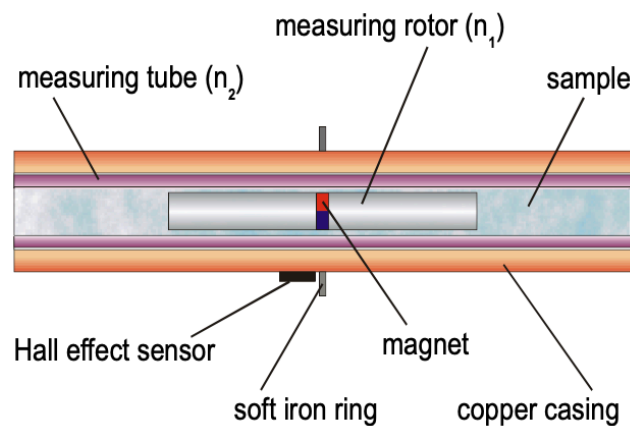


Figura 2. Célula de medida de un viscosímetro cinemático de rotor giratorio [16].

La realización de medidas mediante este tipo de equipos está normalizada mediante la norma ASTM D7042 [15].

2.2.2. *Medida de la viscosidad mediante viscosímetro de rotación. Viscosímetro de plato y cono*

Otra forma de medir la viscosidad consiste en el empleo de un equipo cuyo elemento más característico es un plato rotatorio que puede tener geometría plana o cónica con un ángulo en la punta muy pequeño (normalmente 1° , nunca más de 4°). Este plato es móvil en dirección vertical, y está ubicado sobre una superficie plana calibrada, tal y como muestra la Figura 3. Sobre esta superficie se vierte la sustancia cuya viscosidad se quiere conocer, de forma que, cuando desciende el cono o el plato móvil, queda entre este y la superficie plana una fina capa del material a medir, con un grosor entre 50 y 210 μm . El plato es capaz de girar gracias a un motor a una velocidad moderada y constante, y tiene además un medidor de par, de forma que es capaz de detectar la diferencia entre el par generado por el motor y el par causado por la viscosidad del fluido que se resiste al movimiento giratorio entre el plato y la superficie plana. Esta diferencia de par es la que, mediante una conversión adecuada a través de una relación directa, arroja el resultado de la viscosidad dinámica en $\text{mPa}\cdot\text{s}$ [17].

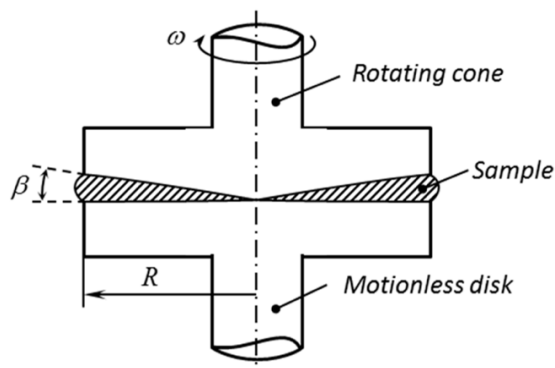


Figura 3. Esquema del conjunto de elementos de medida de un viscosímetro como el descrito: superficie plana, muestra y plato en forma de cono [21].

Es frecuente además que la superficie plana se encuentre conectada a algún tipo de sistema de regulación térmico, como un baño termostático, lo que permite realizar medidas de viscosidad a varias temperaturas.

La realización de este tipo de medidas está regulada según las normas ISO 3219:2021 [18], [19] e ISO 6721-10:2015 [20] para platos en forma de cono y platos planos, respectivamente.

3. Procedimiento experimental de medida de la densidad y la viscosidad a presión atmosférica

3.1. Equipo empleado para la medida de la densidad y la viscosidad: viscosímetro Stabinger

Para la realización de medidas de densidad mediante tubo en U vibrante y de viscosidad mediante viscosímetro Stabinger se ha usado el equipo SVM 3000 del fabricante Anton Paar, perteneciente al grupo de investigación *iENERGIA* (Área de Máquinas y Motores Térmicos, Departamento de Ingeniería Electromecánica), localizado en el Laboratorio de Ingeniería Energética de la Escuela Politécnica Superior (Campus Vena) de la Universidad de Burgos (España). Este equipo permite medir al mismo tiempo, con la misma muestra, tanto la densidad ρ como la viscosidad dinámica η y la cinemática φ , siempre de materiales en estado líquido. La Figura 4 muestra el equipo descrito.

El densímetro de este equipo cuenta con un tubo vibrante en forma de U fabricado con vidrio de borosilicato. Esta celda es capaz de medir materiales en estado líquido cuya densidad se encuentre en el rango de 0.65 a 3.0 g/cm³. La incertidumbre expandida ($k = 2$) en los resultados es de ± 0.0005 g/cm³ en el rango de 0.65 a 1.5 g/cm³ y de ± 0.0020 g/cm³ fuera de dicho rango, mientras que la repetibilidad es de ± 0.0002 g/cm³.



Figura 4. Equipo SVM 3000 de Anton Paar de la Universidad de Burgos (UBU).

En cuanto al viscosímetro, el rotor interno está hecho de titanio, mientras que el rotor exterior está fabricado con una aleación comercial Hastelloy[®] C276. El rango de medidas que el equipo es capaz de realizar es de 0.2 a 20000 mPa·s para la viscosidad dinámica y de 0.2 a 20000 mm²/s para la viscosidad cinemática, con una reproducibilidad de $\pm 0.35\%$ y una repetibilidad de $\pm 0.1\%$ del valor medido en ambos casos. La viscosidad máxima de la muestra admitida para el llenado del equipo es de 2000 mPa·s.

El equipo cuenta con un sistema de regulación de temperatura que permite realizar medidas entre los 20 y los 105 °C, con una reproducibilidad de ± 0.02 °C en el rango de

15 a 105 °C y de ± 0.05 °C fuera de dicho rango. La repetibilidad de la temperatura es de ± 0.005 °C.

Por otro lado, la incertidumbre relativa de la viscosidad dinámica es del 2% ($k = 2$). Las incertidumbres expandidas de la densidad y la temperatura son de 0.0005 g/cm³ ($k = 2$ con un intervalo de confianza del 95%) y 0.04 K, respectivamente [22].

La cantidad de muestra mínima necesaria para realizar la medida conjunta de la densidad y la viscosidad es de aproximadamente 7 ml.

El equipo cuenta además con un sistema para el llenado de muestras a altas temperaturas, llamado *Hot Filling Attachment*. Su función principal es mantener la muestra en estado líquido durante el llenado cuando la temperatura de fusión del material es relativamente alta. Esto se logra mediante el empleo de piezas hechas a medida fabricadas con materiales aislantes térmicos, para evitar la solidificación del material durante la medida.

También cuenta con un depósito de residuos conectado al orificio de salida de las muestras del equipo, para recoger tanto las muestras una vez medidas como los restos de residuos tras las limpiezas. También cuenta con una bomba de aire interna que permite expulsar cualquier residuo que pueda quedar en el equipo tras la limpieza.

Por último, hay que mencionar que la interacción con el equipo se realiza mediante una pantalla y botones integrados de navegación, ya que en este caso no se tiene ningún ordenador conectado al equipo para el manejo de este mediante software específico.

3.1.1. Procedimiento de calibración del equipo Stabinger

La calibración del equipo Stabinger se puede realizar para ajustar tanto los valores de viscosidad como los de densidad. Es posible introducir cinco puntos de calibración por temperatura y cinco niveles de temperatura de forma que, si se realiza una medida fuera del rango de temperaturas de los puntos de calibración existentes, el equipo extrapolará los datos mediante un ajuste polinómico.

Es importante que los puntos de calibración viscosidad-temperatura cumplan una serie de condiciones en cuanto a la distancia entre los puntos para que la calibración se pueda considerar correcta. La mínima distancia de viscosidad entre los puntos de calibración debe de ser de factor 1.25 en ambas direcciones (-20%/+25%), y en temperatura debe de haber como mínimo 3 °C o más de diferencia entre los puntos. Esto evita que el gradiente de la curva de calibración sea demasiado pronunciado, ya que, si los puntos están muy juntos, se afectan negativamente los unos a los otros. En cuanto a la distancia máxima entre los puntos de calibración, el límite viene determinado por los valores de viscosidad. Para viscosidades hasta 10 mm²/s, el límite máximo viene marcado por un factor 5; para viscosidades mayores de 100 mm²/s, el factor es 10; para viscosidades entre 10 y 100 mm²/s, el factor será de un valor entre 5 y 10 siguiendo una transición continua entre ambos valores de viscosidad.

Las desviaciones máximas admitidas entre los valores medidos y los valores de referencia de las sustancias de calibración empleadas son de un 1% para la viscosidad, un 0.1% para la densidad y 0.05 °C para la temperatura.

En cuanto al procedimiento de calibración, el primer paso es introducir el nombre de la sustancia de referencia que se va a emplear. Después, para la temperatura a la que se va a medir dicha sustancia, hay que introducir el correspondiente valor de viscosidad y densidad según la información de referencia de esta (datos aportados por el proveedor), siguiendo los límites máximos y mínimos ya indicados. Para este trabajo, se han empleado como sustancia de referencia para la calibración compuestos provistos por Anton Paar, producidos según la normativa ISO 17034:2016 [23]. Sus nombres comerciales son APN7.5 (lote N.º 2141304), APS3 (lote N.º 1141306), APN 26 (lote N.º 6142503) y APN415 (lote N.º 1132211). Las Tablas 3 a 6 muestran los datos de los valores de calibración de cada uno de los fluidos.

Tabla 3. Valores de calibración de la sustancia de referencia APN7.5.

Temp. (°C)	Visc. cinemática (mm²/s)	Visc. dinámica (mPa·s)	Densidad (g/cm³)
20.00	12.25	10.03	0.8190
25.00	10.39	8.475	0.8157
40.00	6.730	5.422	0.8057
60.00	4.220	3.344	0.7925
80.00	2.905	2.264	0.7792
100.00	2.137	1.637	0.7658

Tabla 4. Valores de calibración de la sustancia de referencia APS3.

Temp. (°C)	Visc. cinemática (mm²/s)	Visc. dinámica (mPa·s)	Densidad (g/cm³)
20.00	4.487	3.726	0.8300
25.00	3.966	3.279	0.8269
40.00	2.881	2.336	0.8164
60.00	2.005	1.609	0.8026
80.00	1.499	1.182	0.7886
100.00	1.174	0.9093	0.9745

Tabla 5. Valores de calibración de la sustancia de referencia APN26.

Temp. (°C)	Visc. cinemática (mm²/s)	Visc. dinámica (mPa·s)	Densidad (g/cm³)
20.00	61.18	50.21	0.8207
25.00	48.06	39.78	0.8176
40.00	26.55	21.46	0.8081
60.00	13.85	11.02	0.7955
80.00	8.259	6.468	0.7831
100.00	5.437	4.189	0.7705

Tabla 6. Valores de calibración de la sustancia de referencia APN415.

Temp. (°C)	Visc. cinemática (mm ² /s)	Visc. dinámica (mPa·s)	Densidad (g/cm ³)
20.00	1365	1156	0.8467
25.00	980.0	826.8	0.8437
40.00	407.5	340.2	0.8348
60.00	157.5	129.6	0.8229
80.00	73.56	59.66	0.8111
100.00	39.67	31.71	0.7994

3.1.2. Procedimiento experimental de medida con el equipo Stabinger

3.1.2.1. Pasos preliminares

Tras encender el equipo, el rotor comienza a girar a la llamada “velocidad de llenado”, una velocidad baja en la que la celda está vacía, pero en unas condiciones favorables al llenado. El equipo debe estar siempre en este estado a la hora de rellenar la celda con la muestra para garantizar la calidad de los resultados.

Para un mejor manejo de los resultados que se van a obtener, se aconseja introducir el nombre de la muestra a medir, aunque pueda resultar tedioso por la interfaz del equipo.

3.1.2.2. Selección del modo de instrumento

El siguiente paso es determinar el modo de instrumento con el que se va a realizar la medida. Existen diversos modos en función del tipo de medida que se quiera realizar: medidas de un solo punto, medidas recurrentes, medidas rápidas, medidas lentas... Para este trabajo, el modo de instrumento empleado ha sido el “M9 – Temp. Range Scan” (M9 – Escaneo en rango de temperaturas, en español), que permite realizar la medida de una misma muestra a varias temperaturas. El usuario debe definir el rango de temperaturas (tanto el límite inferior como el superior) y el salto de temperatura existente entre punto y punto de medida.

3.1.2.3. Preparación de la muestra

Por la técnica de medida en la que se basa el equipo Stabinger, solo puede realizar medidas de densidad y viscosidad de muestras en estado líquido. Por lo tanto, si la muestra a medir tiene una temperatura de fusión superior a la temperatura ambiente, deberá ser primero calentada y fundida antes de poder ser introducida en el equipo. Si este es el caso, conviene usar el accesorio *Hot Filling Attachment* para prevenir la solidificación de la muestra durante la medida.

Conviene indicar que hay que tener especial cuidado en la medida de muestras cuya temperatura de fusión sea demasiado alta, ya que el material puede solidificarse en el periodo de tiempo que se tarda en introducir la muestra en el equipo, aún a pesar del

uso del *Hot Filling Attachment*. En ese sentido, se desaconseja la medida de materiales cuyo cambio de estado se produzca a 35 °C o más, a no ser que se cuente con un sistema de fabricación propia que garantice el mantenimiento de la muestra en estado líquido durante toda la medida.

La muestra se ha de recoger en una jeringuilla, de forma que sea representativa del material a medir (en caso de que se trate de una mezcla y no de un compuesto puro). Si se quiere realizar una medida a una sola temperatura, con 7 ml será suficiente. En caso de querer realizar más medidas a diferentes temperaturas, una jeringuilla de 10 ml o más es recomendable.

Se aconseja utilizar jeringuillas *luer lock*, con rosca en la punta (Figura 5), ya que permite el acoplamiento de la jeringuilla con el orificio de entrada de la muestra al equipo, facilitando el proceso de medida.



Figura 5. Jeringuilla luer lock con rosca en la punta.

3.1.2.4. Realización de las medidas

Una vez está todo listo, con la jeringuilla, se debe introducir la muestra en el equipo, empleando una cantidad suficiente para que la celda de medida quede completamente llena, tanto la del densímetro como la del viscosímetro, es decir, unos 4 ml. A efectos prácticos, basta con introducir muestra en el equipo hasta que se observe la presencia de muestra en el orificio de salida al depósito de residuos.

Antes de comenzar propiamente la medida, el equipo activa el motor del rotor de forma preventiva para garantizar una correcta humidificación de la celda antes de la medida y así proporcionar mejores resultados.

Tras esta pre-humidificación, el equipo solicita al operario que introduzca 1 ml más de muestra y, a continuación, realiza la primera medida de densidad y viscosidad. Una vez terminada, solicita al operario la introducción de 1 ml más de muestra para poder realizar una segunda medida, de la cual se extrae el resultado final que es dado por el equipo al operario.

Si los valores medidos entran dentro de las desviaciones admitidas por el equipo, la medida se considera correcta y se activa la opción de guardado del resultado en la memoria del equipo. En caso contrario, aparece en pantalla un indicador y el equipo

solicita la introducción de más cantidad muestra en la celda para poder repetir la medida una vez más.

3.1.2.5. Limpieza del equipo

Una vez realizada la medida, se puede emplear la propia jeringuilla para expulsar lo que queda de muestra fuera de la celda, hasta el depósito de residuos.

Para limpiar adecuadamente el equipo, hay que seleccionar el disolvente apropiado para eliminar los residuos de muestra remanentes en la celda tras la medida. Dicho disolvente debe ser capaz de disolver el material medido sin deteriorar ninguna de las piezas interiores del equipo, ya que podría causar daños irreparables. En el presente trabajo se ha empleado el equipo Stabinger para medir ésteres de ácidos grasos, por lo que se emplearon como disolventes metanol (CH_3OH) y acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$).

En cuanto al procedimiento, una vez se ha expulsado la muestra del equipo, se deben inyectar en la celda de medida unos 5 ml de metanol, empleando una jeringuilla específica para este compuesto, sin contaminación de otro tipo de muestras. Tras esto, se puede lanzar una medida rápida simple que acelere el rotor a las velocidades de medida sin que el resultado arrojado por el equipo resulte de interés (en este caso, se emplea el modo de instrumento "M1 – Single Point UF", *M1 – Punto individual ultra rápido*, en español). Con esto se pretende eliminar cualquier resto de la muestra permitiendo que el metanol disuelva todo lo que hubiera podido quedar residualmente en la celda. Esta medida rápida se puede realizar más de una vez, añadiendo entre cada lanzamiento una inyección de 1 ml adicional de metanol, para garantizar una mejor limpieza. Una vez realizada la limpieza con metanol, se debe repetir el procedimiento, esta vez con acetona, para garantizar la disolución y eliminación de cualquier resto todavía presente en el equipo, tanto de metanol como de muestra. Por último, empleando la bomba de aire incorporada en el equipo, se debe insuflar aire a la celda para expulsar los restos menos volátiles de la medida, además de para limpiar bien el orificio de entrada de las muestras.

En caso de que la muestra sea difícil de limpiar o se hayan medido varios materiales de manera consecutiva, se debe realizar una limpieza profunda del equipo mediante el desmontaje de la celda de medida del viscosímetro. Se deben manejar las piezas con cuidado, sobre todo los dos rotores (especialmente el interno), ya que cualquier deformación que puedan sufrir por una caída o un impacto puede alterar los resultados obtenidos durante la medida. Se recomienda usar acetona para limpiar las piezas, prestando especial atención a las piezas de cobre, propensas al óxido, sobre todo midiendo compuestos como los ácidos grasos. El equipo cuenta con herramientas específicas para realizar una limpieza adecuada. La Figura 5 muestra una visión de conjunto del despiece de la celda de medida de la viscosidad y del *hot filling attachment*, donde se puede observar además el rotor de medida.



Figura 6. Despiece de la celda de medida y el hot filling attachment del viscosímetro Stabinger.

3.1.2.6. Extracción de los resultados

Todos los resultados de las medidas realizadas quedan almacenados en la memoria del equipo. Una vez terminada la medida, se puede acceder a los mismos mediante los botones y la pantalla integradas en el equipo. Por cada medida, se registra el día y la hora de la medida, el nombre de la muestra y los valores obtenidos de densidad, viscosidad dinámica y viscosidad cinemática.

Extraídos los datos del equipo, se pueden registrar en un ordenador para su posterior análisis mediante diversos programas de análisis disponibles, como Excel.

3.2. Equipo empleado para la medida de la viscosidad: viscosímetro de plato y cono

Para la realización de medidas de viscosidad mediante viscosímetro de cono y plato se ha empleado un reómetro compacto modular modelo MCR 302e de la marca Anton Paar, con el número de serie 81681181, ubicado en el laboratorio analítico del *Competence Center Thermal Energy Storage (CCTES)* de la *Hochschule Luzern (Lucerne University of Applied Sciences and Arts)*, en el *Lucerne School of Engineering and Architecture* en Horw, Lucerna (Suiza), empleado durante la estancia de investigación allí realizada durante el periodo julio – septiembre de 2019. Dicho equipo está conectado a un ordenador con el software *RheoCompass* provisto por el fabricante, versión *Professional 1.19.266*. Para este trabajo se ha empleado un plato de medida de forma cónica modelo CP 50-0,5/Q1 (número de material 3354). El equipo descrito es el mostrado en la Figura 5.



Figura 7. Equipo MCR 302e de Anton Paar de la Hochschule Luzern (HSLU)

Cuenta con un motor sincrónico de imanes permanentes de conmutación electrónica (EC) que permite valores de torque comprendidos entre 0.5 y 230 mNm y un rango de velocidades angulares del plato de medida de 0 a 314 rad/s. En cuanto al rango de fuerza normal que el motor es capaz de ofrecer, comprende desde los -50 hasta los 50 N.

En cuanto al sistema de regulación térmica, permite la realización de medidas a temperaturas que van desde los -160 °C hasta por encima de los 1000 °C.

El equipo cuenta además con un flujo de aire constante que mantiene el rodamiento interno en suspensión, de forma que este flujo de aire no se debe detener nunca para evitar su deterioro al interrumpir su estado de suspensión.

3.2.1. Procedimiento de calibración del viscosímetro de plato y cono

Como se desarrollará en el apartado siguiente, cada día, antes de empezar el conjunto de medidas, se debe realizar una calibración del motor rutinaria.

Sin embargo, una vez al año, se deben realizar calibraciones de comprobación para asegurar que los resultados arrojados por el equipo siguen siendo correctos. Esta calibración se puede realizar con diversos materiales. En el caso del equipo utilizado, esta calibración anual se realiza con dos compuestos: agua ultrapura (H₂O) a 25 °C y un patrón de calibración estándar de viscosidad con un valor de 3.291 mPa·s a 25 °C, provisto por Sigma Aldrich (producto S3-500ML, [24]) acorde a la normativa ISO 17034 [25] y el curso acreditativo ISO/IEC 17025:2017 [26].

Las calibraciones anuales se deben efectuar siguiendo la misma metodología descrita en el siguiente apartado.

3.2.2. Procedimiento experimental de medida con el viscosímetro de plato y cono

3.2.2.1. Pasos preliminares

El equipo debe estar conectado a un ordenador con el software específico del reómetro para poder operar y extraer resultados. Primero se debe encender el reómetro y, una vez que la pantalla indique que el arranque se ha completado, entonces se debe encender el ordenador y abrir el software del proveedor del equipo. Antes de lanzar cualquier tipo de medida, se debe comprobar que, efectivamente, el software está en comunicación con el reómetro.

Garantizada la comunicación, el primer paso es inicializar el equipo para que realice las primeras comprobaciones. La cabeza de medida se mueve entonces a la parte más alta para comprobar el sensor de altura. Al mismo tiempo, la cabeza realiza una serie de rotaciones a alta velocidad para comprobar que el sensor se encuentra en la posición adecuada.

Tras esto, se debe retirar la tapa protectora de la cabeza de medida y acoplar el plato en forma de cono con el que se va a realizar la medida, comprobando primero que este se encuentra limpio y en buen estado. Una vez ensamblado, el equipo debe hacer la comprobación de posición cero en la que el plato en forma de cono está en pleno contacto con la base plana de medida del equipo. Así, el equipo establece la altura cero a partir de la cual especificar las alturas necesarias para llevar a cabo la medida, garantizando que la señal de posición del cono es correcta.

Una vez al día, antes de realizar las primeras medidas, se debe llevar también a cabo una calibración del motor para determinar la fricción del rodamiento al aire, sin muestra. Para llevarlo a cabo, se debe colocar el cono de medida, a través del software de manejo del reómetro, a una altura del plato base de 1 mm, para que el equipo pueda calcular la fuerza que debe aplicar el motor para hacer girar el cono. Existe un programa específico para llevar a cabo esta calibración, pero el operario debe colocar manualmente y garantizar que el cono de medida se encuentra en la altura adecuada (1 mm). Garantizadas dichas condiciones, se debe iniciar la calibración, que requiere de tan solo tres minutos para completarse.

3.2.2.2. Preparación de la muestra

El viscosímetro de plato y cono solo puede trabajar con muestras en estado líquido. Al seleccionar la porción de material a medir, esta debe ser representativa de todo el material, por lo que agitar el material antes de extraer la muestra puede ser necesario al medir mezclas.

En caso de que la temperatura de fusión del PCM sea superior a la temperatura ambiente, se debe fundir primero el material en una mufla, hasta que se encuentre en estado

líquido. La solidificación de la muestra durante la medida puede dañar el equipo, por lo que se debe garantizar mediante un programa de temperaturas adecuado que la muestra va a permanecer en estado líquido durante toda la medida.

La muestra se debe manejar siempre con guantes para evitar su posible contaminación.

3.2.2.3. Realización de las medidas

Antes de colocar la muestra sobre el plato de medida, se debe colocar el cono en la altura de carga de muestras, 60 mm, que está registrada como la posición estándar de carga del equipo.

Se debe indicar al equipo las temperaturas a las que se desea medir la viscosidad antes de realizar la medida. En caso de que la primera toma de datos sea a una temperatura diferente a la temperatura ambiente, se debe indicar al equipo que el plato de medida alcance dicha temperatura, esperando después un tiempo para garantizar el equilibrio térmico.

Alcanzada la temperatura inicial de medida, la muestra se debe verter sobre el plato empleando una pipeta. La superficie completa del cono de medida debe quedar cubierta con la muestra, siendo para ello necesarios unos 3 ml de material. Usando la pipeta, el material a medir se debe verter en el centro del plato.

Una vez vertido el material, se debe indicar al equipo que comience la medida. El cono baja entonces hasta la posición de ajuste, 0.098 mm. Mientras el cono está en modo de espera, el operario debe retirar con una espátula o un trozo de papel absorbente la muestra sobrante que queda fuera de la superficie del cono de medida, garantizando en todo momento que la superficie total del cono siga cubierta con la muestra para garantizar la obtención de resultados correctos.

Tras completar todos estos pasos, se debe dar comienzo a la medida, en la que se alcanzan las revoluciones y temperaturas necesarias para la toma de datos programada previamente por el operario. Es entonces cuando se debe introducir el nombre de la muestra medida.

Finalizada la medida, el cono vuelve a la posición de espera.

3.2.2.4. Limpieza del equipo

Tanto el plato como el cono de medida se deben limpiar empleando un paño sin pelusa y 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$), asegurándose de que no quedan restos de PCM.

Si no se van a realizar más medidas, se debe retirar el cono y guardarlo con cuidado en su caja, colocar la tapa protectora en la cabeza de medida del equipo y apagar el equipo tras cerrar el software en el ordenador.

3.2.2.5. Extracción de los resultados

Concluida la medida, el software arroja tanto una tabla de datos con los puntos medidos con una gráfica. En la gráfica, se muestran los puntos experimentales como la viscosidad (mPa·s) en función de la velocidad de corte (1/s). La tabla, por su parte, arroja más datos: el tiempo de medida (min), la temperatura (°C), la presión ejercida por el cono (Pa), la viscosidad (mPa·s), el momento (mN·m) y la velocidad de corte (1/s).

Toda esta información se puede exportar como un archivo PDF para su posterior manejo.

4. Ajuste de los datos experimentales

4.1. Ajuste de los datos de densidad

Para el ajuste de datos experimentales de densidad a presión atmosférica, se ha empleado una ecuación polinómica de segundo grado, como la ya descrita ecuación 2:

$$\rho_p(T) = A_1 + A_2 \cdot T + A_3 \cdot T^2 \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde ρ es la densidad, T es la temperatura y los parámetros A_1 , A_2 y A_3 son los parámetros cuyo valor se obtiene por un ajuste de mínimos cuadrados mediante un algoritmo para parámetros no lineales [27]. Esta ecuación polinómica corresponde a la parte de la ecuación de Tammann-Tait [28] que se emplea para el cálculo de la densidad a la presión atmosférica. La eficacia del empleo de esta ecuación se ha podido comprobar experimentalmente en publicaciones previas del grupo de investigación.

Una vez obtenidos los parámetros de ajuste de la ecuación, se ha calculado con ellos, además, el coeficiente de expansividad isobárica α_p , una propiedad derivada, empleando la ya descrita ecuación 3:

$$\alpha_p = -\frac{A_2 + 2 \cdot A_3 \cdot T}{A_1 + A_2 \cdot T + A_3 \cdot T^2} \quad (\text{Ec. 3})$$

4.2. Ajuste de los datos de viscosidad

Para realizar el ajuste de los datos experimentales de viscosidad, en función de la temperatura y a presión constante, se ha empleado llamada ecuación de Andrade [29]:

$$\eta(T) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T - C}\right) \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde η es la viscosidad, T la temperatura y A , B y C los parámetros de ajuste. Los valores de estos parámetros se obtienen por ajuste mediante un algoritmo de estimación de mínimos cuadrados, en concreto para parámetros no lineales [27].

5. Referencias

- [1] A. Frazzica y L. F. Cabeza, Recent Advancements in Materials and Systems for Thermal Energy Storage - An Introduction to Experimental Characterization Methods. Switzerland: Springer, Cham, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-96640-3>
- [2] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet version 2005. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. [En línea]. Disponible en: <http://www.hbcpnetbase.com>
- [3] A. M. Nair, C. Wilson, M. J. Huang, P. Griffiths, y N. Hewitt, «Phase change materials in building integrated space heating and domestic hot water applications: A review», Journal of Energy Storage, vol. 54, p. 105227, oct. 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.105227.
- [4] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, y A. I. Fernández, «Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review», Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 15, n.º 3, pp. 1675-1695, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.11.018.
- [5] A. S. Fleischer, Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials. Cham: Springer International Publishing, 2015. doi: 10.1007/978-3-319-20922-7.
- [6] S. Jegadheeswaran y S. D. Pohekar, «Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review», Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 13, n.º 9, pp. 2225-2244, dic. 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.06.024.
- [7] P. Lamberg y K. Sirén, «Analytical model for melting in a semi-infinite PCM storage with an internal fin», Heat and Mass Transfer, vol. 39, n.º 2, pp. 167-176, ene. 2003, doi: 10.1007/s00231-002-0291-1.
- [8] P. Lamberg, R. Lehtiniemi, y A.-M. Henell, «Numerical and experimental investigation of melting and freezing processes in phase change material storage», International Journal of Thermal Sciences, vol. 43, n.º 3, pp. 277-287, mar. 2004, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2003.07.001.
- [9] Anton Paar, «Density and density measurement :: Anton Paar Wiki», Anton Paar. <https://wiki.anton-paar.com/uk-en/density-and-density-measurement/> (accedido 20 de enero de 2023).
- [10] «Digital Refractometer: SmartRef :: Anton-Paar.com», Anton Paar. <https://www.anton-paar.com/no-en/products/details/smartref/> (accedido 7 de marzo de 2023).

- [11] Technical Committee 48, «Oscillation-type density meters — Part 1: Laboratory instruments», International Organization for Standardization (ISO), Standard, oct. 1998. Accedido: 24 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/28482.html>
- [12] Anton Paar, «How to measure viscosity :: Anton Paar Wiki», Anton Paar. <https://wiki.anton-paar.com/es-es/como-medir-la-viscosidad/> (accedido 25 de enero de 2023).
- [13] «Viscosímetro cinemático automático: SVM :: Anton-Paar.com», Anton Paar. <https://www.anton-paar.com/es-es/productos/detalles/svm-series/> (accedido 8 de marzo de 2023).
- [14] C. W. Macosko, Rheology: Principles, Measurements, and Applications. Wiley, 1994. Accedido: 20 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.wiley.com/en-us/Rheology%3A+Principles%2C+Measurements%2C+and+Applications-p-9780471185758>
- [15] D02 Committee, «Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)», ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, Standard, dic. 2021. doi: 10.1520/D7042-21A.
- [16] F. Novotny-Farkas y W. Böhme, «The Stabinger Viscometer: A Unique New Instrument for Oil Service Laboratories», presentado en World Tribology Congress II, 2001. Accedido: 20 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.presentica.com/doc/11237361/the-stabinger-viscometer-a-unique-new-instrument-for-oil-service>
- [17] T. Mezger, The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers, 5th revised edition. Hannover: Vincentz, 2020.
- [18] Technical Committee 35, «Rheology — Part 1: Vocabulary and symbols for rotational and oscillatory rheometry», International Organization for Standardization (ISO), Standard, may 2021. Accedido: 24 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/76032.html>
- [19] Technical Committee 35, «Rheology — Part 2: General principles of rotational and oscillatory rheometry», International Organization for Standardization (ISO), Standard, may 2021. Accedido: 24 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/76033.html>
- [20] Technical Committee 61, «Plastics — Determination of dynamic mechanical properties — Part 10: Complex shear viscosity using a parallel-plate oscillatory rheometer», International Organization for Standardization (ISO), Standard, sep. 2015. Accedido: 24 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/62159.html>
- [21] L. Lang, S. Alexandrov, E. Lyamina, y V. M. Dinh, «The Behavior of Melts with Vanishing Viscosity in the Cone-and-Plate Rheometer», Applied Sciences, vol. 10, n.º 1, p. 172, dic. 2019, doi: 10.3390/app10010172.

- [22] I. Abala et al., «Density, Viscosity, Refractive Index, and Related Thermophysical Properties of Dibutyl Ether +2-Butanol + Cyclohexane Ternary Systems», *J. Chem. Eng. Data*, vol. 67, n.º 12, pp. 3532-3542, dic. 2022, doi: 10.1021/acs.jced.2c00298.
- [23] ISO/CASCO Committee on conformity assessment, «General requirements for the competence of reference material producers (ISO 17034:2016)», International Organization for Standardization (ISO), Standard. Accedido: 23 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/29357.html>
- [24] «General Purpose Viscosity Standard; UKAS ISO/IEC17025 and ISO 17034 certified viscosity 3.291 mPa.s (25 °C) | Sigma-Aldrich». <http://www.sigmaaldrich.com/> (accedido 28 de febrero de 2023).
- [25] Comité Técnico CTN 66/SC 2 - Evaluación de la conformidad, «Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia. (ISO 17034:2016)», Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Spain, Standard, jun. 2017. [En línea]. Disponible en: <https://tienda.aenor.com/norma-une-en-iso-17034-2017-n0058602>
- [26] «ISO/IEC 17025:2017 Preparation for Laboratory Accreditation», UKAS. <https://www.ukas.com/training-and-advisory/training/courses/iso-iec-17025-prepare-accreditation/> (accedido 28 de febrero de 2023).
- [27] D. W. Marquardt, «An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters», *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, vol. 11, n.º 2, pp. 431-441, 1963.
- [28] P. Tait, «Physics and Chemistry of the Voyage of HMS Challenger», Vol. II, Part IV, SP LXI, 1888.
- [29] E. N. da C. Andrade, «XLI. A theory of the viscosity of liquids.—Part I», *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 17, n.º 112, pp. 497-511, feb. 1934, doi: 10.1080/14786443409462409.

6. Determinación experimental de la conductividad térmica de los Materiales de Cambio de Fase (PCMs)

Índice del capítulo

1. INTRODUCCIÓN

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

2.1. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA MEDIANTE LA TÉCNICA DEL HILO CALIENTE (THW)

2.2. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA MEDIANTE LA TÉCNICA DEL PUENTE CALIENTE (THB)

3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

3.1. EQUIPO EMPLEADO: CONDUCTIVÍMETRO DE HILO CALIENTE KD2 PRO

3.1.1. *Procedimiento de medida con el conductivímetro de hilo caliente KD2 Pro*

3.2. EQUIPO EMPLEADO: CONDUCTIVÍMETRO DE PUENTE CALIENTE THB 100

3.2.1. *Procedimiento de medida con el conductivímetro de puente caliente THB 100*

4. REFERENCIAS

1. Introducción

Tal y como se ha indicado en el Capítulo 5, hay una serie de propiedades que, si bien no están directamente vinculadas con el almacenamiento de energía, es igualmente conveniente su estudio, pues ciertos valores de estas propiedades pueden conducir a la creación de un equipo de almacenamiento térmico incapaz de cumplir las especificaciones requeridas.

Una de estas propiedades es la conductividad térmica del material que, si bien pertenece al conjunto de propiedades termofísicas que caracterizan a un PCM, no suele ser el objetivo principal de estudio de estos materiales.

La conductividad térmica es una propiedad que indica la capacidad de un material para transmitir energía térmica. Esta propiedad indica la cantidad de calor que un material puede conducir a través de sí mismo por unidad de tiempo y unidad de área, siempre que haya un gradiente de temperaturas entre dos puntos del material que permita el flujo de calor. Así, las unidades de esta propiedad son las del calor expresados por unidad de tiempo, por espesor de un metro de separación entre capas, y unidad de diferencia de temperatura. En el Sistema Internacional, las unidades de la conductividad térmica son $W/(m \cdot K)$.

A mayores valores de conductividad, mayor será la cantidad de calor que un material es capaz de transmitir, como en el caso de los metales. Por el contrario, a menores valores de conductividad, el material presentará una peor transmisión del calor, objetivo principal de los materiales aislantes.

Otra propiedad que se suele indicar es la llamada difusividad térmica, que hace referencia a la capacidad de un material para transmitir calor gracias a la conducción térmica, al movimiento de sus partículas, respecto al calor que almacena ese material. Se define como la razón entre la conductividad térmica del material y su calor específico por la densidad, por lo que indica la cantidad de tiempo que tarda el calor en propagarse a través de un material, tal y como muestra la ecuación 1. Las unidades de la difusividad térmica en el Sistema Internacional son valores de área por unidad de tiempo, mm^2/s .

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde α es la difusividad térmica, k la conductividad térmica, ρ la densidad y c_p el calor específico del material.

Los materiales con alta difusividad térmica, como los metales, transmitirán el calor rápidamente, mientras que materiales con baja difusividad térmica como los aislantes requieren de mucho tiempo para transmitir el calor.

La conductividad térmica puede llegar a ser una propiedad determinante a la hora de seleccionar un material como PCM. Si presenta valores demasiado bajos de conductividad, es posible que no pueda adaptarse a las condiciones de almacenamiento térmico requeridas, desencadenando consecuencias como el hecho de que parte del PCM quede sin fundir al terminar el ciclo, reduciendo considerablemente la efectividad del equipo de almacenamiento, o que se requieran periodos de carga y descarga demasiado lentos.

Por tanto, es una medida importante que se debe conocer y medir.

2. Técnicas experimentales de medida de la conductividad térmica

La Tabla 1 muestra un resumen de las diferentes técnicas experimentales existentes utilizadas para determinar la conductividad térmica de los materiales, especialmente de los PCMs [1].

Para la realización de esta Tesis se han empleado dos técnicas diferentes de medida de la conductividad térmica: la técnica del hilo caliente y la técnica del puente caliente, siendo la segunda una variante de la primera.

Tabla 1. Resumen de las principales técnicas de medida de la conductividad térmica existentes. Adaptado de [1].

Tipo de método	Técnica	Método de medida de la conductividad
Métodos estacionarios	Placa caliente protegida	Mide la transferencia de calor entre una placa caliente y el material, este último protegido de agentes externos por una placa adicional.
	Medidor del flujo de calor	Una muestra plana y homogénea se somete a un gradiente de temperaturas. Dos sensores ubicados a distancias conocidas miden el flujo de calor a través del material.
Métodos transitorios	Fuente de placa transitoria	Se aplica un pulso de calor a través de una placa delgada y homogénea del material, midiendo la respuesta temporal de la temperatura a distintas distancias del origen del pulso de calor
	Hilo caliente transitorio	Un hilo de metal, calentado eléctricamente, es inmerso en el material a medir. Se determina la conductividad del material midiendo la velocidad a la que el hilo se enfría tras el calentamiento.
	Impulso láser	Se aplica un pulso de energía laser en un lado de la muestra y se mide la temperatura en el lado opuesto, determinando la velocidad a la que la energía se difunde a través de la muestra.

	DSC modulado	Se aplica un programa de temperaturas de forma sinusoidal a la muestra mediante un equipo DSC, midiendo la energía absorbida y cedida por el material y relacionándola con las características modulares del programa de temperaturas.
	Método 3ω	Se mide la amplitud y fase de la corriente eléctrica generada en un material como respuesta a la aplicación de una corriente alterna y una señal de calor modulada en frecuencia.
	Método de los termopares	Se aplica una fuente de calor en un extremo de la muestra y se usan varios termopares para medir la temperatura a diferentes distancias del punto de aplicación de calor.

2.1. Medida de la conductividad térmica mediante la técnica del hilo caliente (THW)

La técnica de medida transitoria del hilo caliente (THW de las siglas en inglés, *Transient Hot Wire*) consiste fundamentalmente en una aguja en cuyo interior se encuentra un sensor en forma de hilo fino metálico, una resistencia térmica para generar calor en el hilo y un sensor de temperatura para medir la variación de la temperatura del sensor con el tiempo, tal y como se muestra en la Figura 1. Versiones más modernas de esta técnica incluyen dos agujas, separando la fuente de calor del sensor de temperatura, lo que permite medir, además de la conductividad térmica, la difusividad y el calor específico del material estudiado.

La forma más apropiada para el sensor es un hilo metálico con un diámetro pequeño y una longitud mucho mayor, por ejemplo, cien veces mayor que el diámetro. Es la propia aguja la que se sumerge en el material cuya conductividad térmica se quiere medir, pues el sensor debe estar completamente inmerso en la muestra a medir. Las condiciones de medida deben ser tales que la temperatura y la composición del material medido se mantengan estables en el tiempo durante la medida. Estas condiciones son las ideales, y se deben intentar alcanzar en la medida de lo posible.

Un sensor de dimensiones ideales sería demasiado pequeño y frágil, mientras que un sensor más largo requiere mayores tiempos de calentamiento y puede inducir la convección en muestras líquidas. A efectos prácticos, el sensor debe ser suficientemente robusto como para permitir su uso, teniendo siempre en cuenta que se debe tratar con cuidado, ya que su deformación conduciría a resultados falseados.

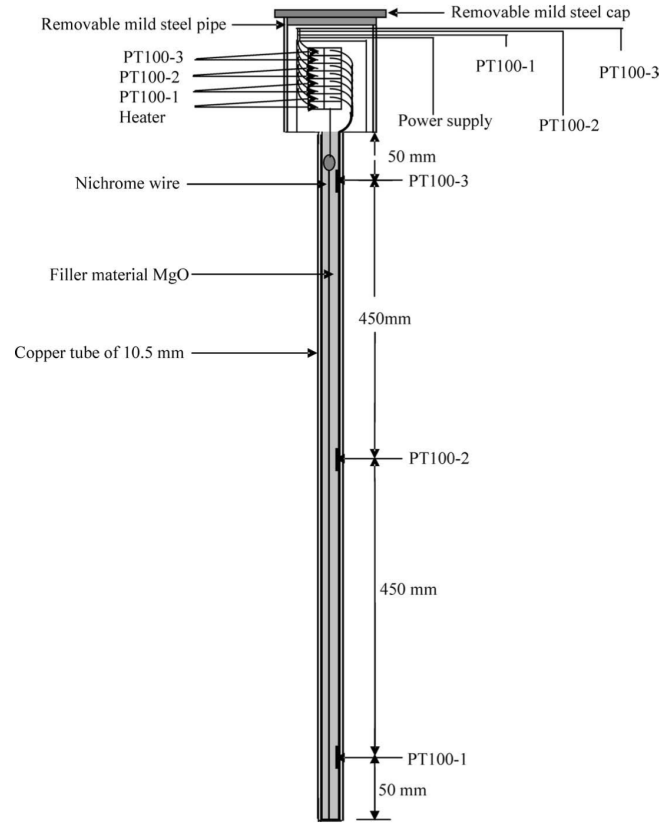


Figura 40. Ejemplo de aguja experimental para la medida de la conductividad térmica de suelos [2]. La estructura de las agujas empleadas en la medida de PCMs es más sencilla y de menor tamaño, pero la filosofía es la misma.

El equipo de medida emplea diversos algoritmos para transformar las señales de temperatura detectadas por el sensor en valores de conductividad térmica del material estudiado, realizando siempre la medida como un calentamiento del sensor seguido de un enfriamiento de este por la disipación del calor a través de la muestra.

En el caso de los sensores de doble aguja, los resultados se analizan empleando un ajuste por mínimos cuadrados [3] y las ecuaciones 2 a 4:

$$T^* = b_0 \cdot t + b_1 \cdot E_i \cdot \left(\frac{b_2}{t} \right) \quad (\text{Ec. 2})$$

$$T^* = b_0 \cdot t + b_1 \cdot \left(E_i \cdot \left(\frac{b_2}{T} \right) - E_i \cdot \left(\frac{b_2}{t - t_h} \right) \right) \quad (\text{Ec. 3})$$

Siendo:

$$T^* = \frac{4 \cdot \pi \cdot (T - T_0)}{q} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde T^* expresa el valor de temperatura con respecto al tiempo, t_h es la cantidad de tiempo durante la que se calienta el sensor, E_i es la ecuación exponencial integral [4], T_0 es la temperatura al comienzo de la medida, q es el flujo de calor generado y b_0 , b_1 y b_2 son los valores a obtener mediante el ajuste por mínimos cuadrados. La ecuación 2 se aplica durante los primeros t_h segundos, durante el calentamiento, mientras que la ecuación 3 se aplica el resto del tiempo, cuando no se está generando calor en el sensor. Habiendo realizado el ajuste pertinente, se puede calcular la conductividad térmica mediante la ecuación 5 y la difusividad mediante la ecuación 6:

$$k = \frac{1}{b_1} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$\alpha = \frac{r^2}{4 \cdot b_2} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde r es la distancia que separa ambas agujas del sensor de medida.

En el caso de los sensores con una sola aguja, las ecuaciones que relacionan la temperatura durante el calentamiento y el enfriamiento son las ecuaciones 7 y 8, respectivamente:

$$T = m_0 + m_2 \cdot t + m_3 \cdot \ln t \quad (\text{Ec. 7})$$

$$T = m_1 + m_2 \cdot t + m_3 \cdot \ln \left(\frac{t}{t - t_h} \right) \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde m_0 es la temperatura ambiente durante el calentamiento y m_1 , m_2 y m_3 son los parámetros a obtener mediante el ajuste por mínimos cuadrados. La conductividad térmica se calcula, entonces, con la ecuación 9:

$$k = \frac{q}{4 \cdot \pi \cdot m_3} \quad (\text{Ec. 9})$$

Al ser estas ecuaciones una aproximación para largos periodos de tiempo de la ecuación 2, solo se emplean los dos tercios finales de todos los datos recopilados durante el calentamiento y el enfriamiento, empleando en el cálculo solo los datos realmente representativos de la conductividad térmica del material.

El empleo de este método está enmarcado en la norma ISO 8894-1:2010 [5].

2.2. Medida de la conductividad térmica mediante la técnica del puente caliente (THB)

El método de medida transitorio del puente caliente (THB de sus siglas en inglés, *Transient Hot Bridge*) supone una evolución del método de medida del hilo caliente y el método de la cinta caliente o hilo caliente paralelo (THS, *Transient Hot Strip*, norma UNE-EN 993-15:2005 [6]). En lugar de usar un único hilo (sencillo o doble) y con el objetivo de aumentar la resistencia para obtener una mayor señal de salida, se emplea un hilo curvado, distribuido en forma de meandro, tal y como muestra la Figura 2. Para solventar la desventaja que supone la existencia de terminaciones eléctricas dentro de la zona de medida, se separa el hilo curvado en dos segmentos de diferente longitud (la llamada *cinta tándem*), logrando así una fuente de calor uniforme sin terminaciones eléctricas en el área de medida. Por último, para mejorar la sensibilidad de la cinta tándem, se crea una red en forma de puente con cuatro cintas tándem, ubicados por pares en el centro de una lámina de sujeción y una única cinta en ambos bordes, tal y como se observa en la Figura 3.



Figura 41. Esquema de un sensor de hilo curvado, obtenido de [7].

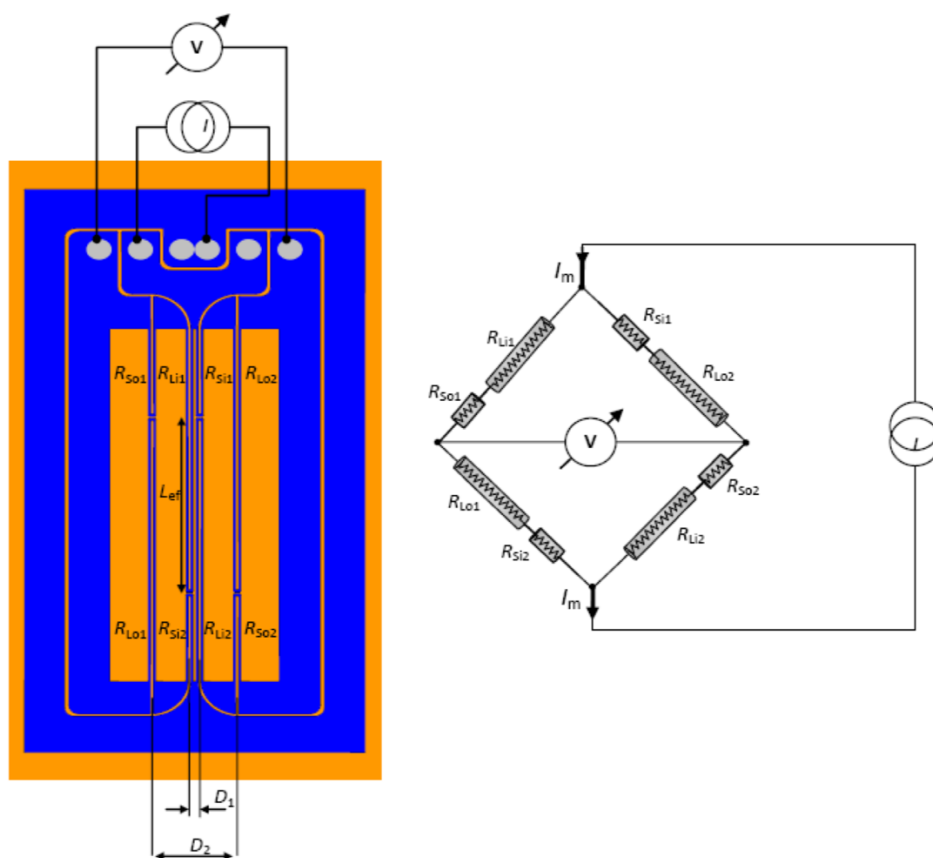


Figura 42. Esquema de un sensor THB (izquierda) y distribución de las cintas tándem en estructura de puente (izquierda). Adaptado de [7].

Igual que en el caso del método THW, el sensor de medida THB cuenta con resistencias emisoras de calor y sensores de temperatura. Las señales de salida de un equipo de esta clase son las mostradas en la Figura 4. Por un lado, la señal eléctrica directamente medida en V en función del logaritmo neperiano del tiempo y, por otro, la primera derivada de dicha curva, es decir, su pendiente. El cálculo de la conductividad térmica se obtiene a partir del valor máximo de la señal de la primera derivada, es decir, del máximo gradiente de temperatura de la señal original, pues está directamente relacionada con la conductividad térmica del material estudiado. En cuando a la difusividad, es proporcional al tiempo necesario para alcanzar dicho valor máximo de la señal, tal y como expresan las ecuaciones 10 a 12.

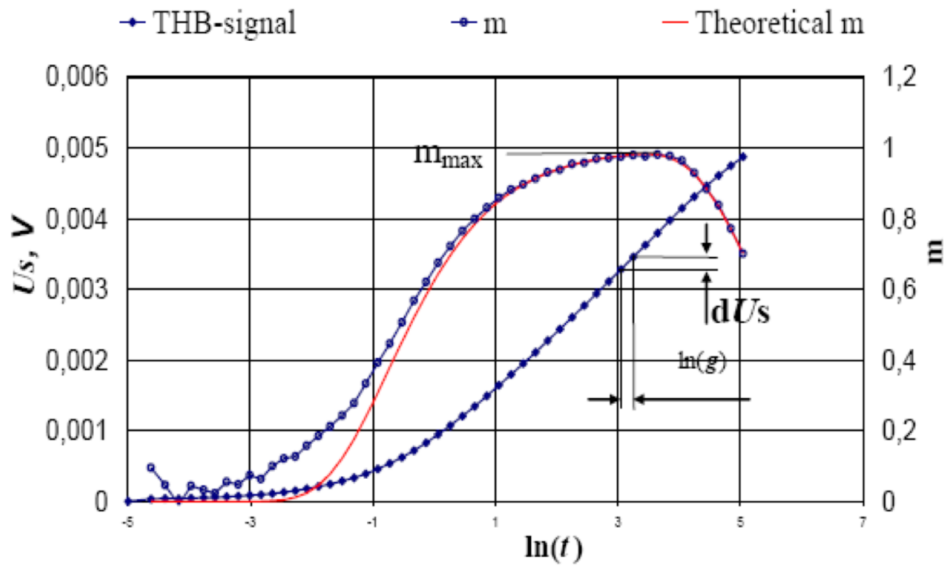


Figura 43. Señales de salida de un equipo de medida THB: (1) señal directa “THB-signal” del equipo, U_s , medida en voltios (V) en función del logaritmo neperiano del tiempo $\ln(t)$; (2) señal “m”, primera derivada de la señal U_s , es decir, la pendiente de la curva, adimensional; (3) curva que muestra el comportamiento teórico de la primera derivada de la señal, en condiciones ideales. Obtenido de [7].

$$TC = \frac{\alpha \cdot R_{eff}^2 \cdot \ln(g)}{4 \cdot \pi \cdot L_{eff} \cdot d(U_s)_{max}} \cdot \left(\frac{I_m}{2}\right)^3 \cdot m_{max} \quad (\text{Ec. 10})$$

Siendo:

$$m_{max} = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{\frac{2 \cdot D_1^2}{D_2^2 - D_1^2}} - \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{\frac{2 \cdot D_2^2}{D_2^2 - D_1^2}} \quad (\text{Ec. 11})$$

$$TD = \frac{D_2^2 - D_1^2}{8 \cdot t_{max} \cdot \ln\left(\frac{D_2}{D_1}\right)} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde TC es la conductividad térmica, TD la difusividad térmica, α el coeficiente térmico de la resistencia específica del níquel (material habitualmente empleado para fabricar estos sensores), R_{eff} la resistencia eléctrica efectiva de L_{eff} , la longitud efectiva del sensor, $\ln(g)$ el logaritmo neperiano del tiempo correspondiente a la señal de máxima pendiente $d(U_s)_{max}$, tal y como muestra la Figura 4, m_{max} la pendiente máxima de la señal alcanzada en el instante de tiempo t_{max} , I_m la corriente eléctrica que genera el calentamiento, y D_1 y D_2 parámetros geométricos del propio sensor tal y como muestra la Figura 3.

3. Determinación experimental de la conductividad térmica

3.1. Equipo empleado: conductímetro de hilo caliente KD2 Pro

Uno de los equipos que se han empleado durante la realización de esta tesis para medir la conductividad térmica es el dispositivo *KD2 Pro Thermal Properties Analyzer*, fabricado por Decagon Devices, Inc., ubicado en el laboratorio del *Grupo de Diseño y Optimización de Procesos y Materiales (Grup de disseny i Optimització de processos i materials, DIOPMA)* del *Departament de Ciència de Materials i Química Física* de la Facultad de Ciencias de la Universitat de Barcelona (UB) en España, empleado durante la estancia de investigación allí realizada durante el periodo julio – octubre de 2021. Este equipo es mostrado en la Figura 5.



Figura 44. Equipo KD2 Pro Thermal Properties Analyzer, de Decagon Devices, Inc., ubicado en la Universitat de Barcelona (UB).

Este equipo es capaz de medir conductividad y resistividad térmica, capacidad calorífica volumétrica específica y difusividad térmica, empleando los diversos sensores de aguja (tanto simple como doble) que acompañan al equipo, el cual funciona empleando cuatro

baterías de tipo AA. Cuenta con una pantalla LCD, seis botones de operación y control y un almacenamiento capaz de guardar los datos de 4095 medidas.

El controlador es capaz de generar temperaturas en la franja de los 0°C a los 50 °C, mientras que los sensores son capaces de detectar temperaturas entre los -50 °C y los 150 °C.

De los sensores disponibles, para el presente trabajo se ha empleado el sensor pequeño de aguja simple KS-1, con una aguja de diámetro 1.3 mm y 6 cm de longitud. Este sensor es capaz de medir conductividades térmicas en el rango de 0.02 a 2 W/(m·K) y resistividades térmicas en el rango de 50 a 5000 K·cm/W. La medida de la conductividad tiene una precisión de $\pm 5\%$ para valores de 0.2 a 2 W/(m·K) y de ± 0.01 W/(m·K) para valores de 0.02 a 0.2 W/(m·K) de conductividad.

Dentro de los accesorios que acompañan al equipo se encuentra un vial de glicerina (glicerol) como sustancia de referencia, para comprobar que el equipo funciona correctamente y arroja resultados adecuados. La conductividad térmica del glicerol a 20 °C es de 0.285 W/(m·K).

3.1.1. Procedimiento de medida con el conductímetro de hilo caliente KD2 Pro

3.1.1.1. Pasos preliminares

El equipo KD2 Pro, al contrario que los equipos descritos anteriormente, no tiene un procedimiento periódico de calibración del equipo. Sin embargo, el proveedor del equipo sí que ofrece materiales de referencia para comprobar que el equipo mide correctamente.

Antes de realizar la medida del material estudiado, se debe medir la conductividad térmica del material de referencia disponible, siguiendo los pasos que se van a describir a continuación. Tras la medida, los resultados de conductividad térmica medidos deben ser iguales o muy cercanos a la información disponible del material de referencia. Se deben hacer varias medidas si en los primeros intentos los resultados no coinciden, ya que el equipo debe alcanzar el equilibrio térmico para poder ofrecer resultados correctos.

3.1.1.2. Preparación de las muestras

En caso de estar midiendo la conductividad térmica de materiales en estado líquido, como se ha hecho al emplear el equipo KD2 Pro para realizar las medidas del presente trabajo, se debe colocar el material a medir en un vial, preferiblemente de vidrio, cuyas dimensiones sean apropiadas al tamaño de la aguja. Esto implica que la longitud del vial debe ser mayor a la longitud de la aguja de medida. En cuanto al diámetro, es recomendable que el vial no tenga un diámetro demasiado pequeño, para evitar que el material del propio vial afecte a las medidas de conductividad.

En caso de estar midiendo mezclas líquidas, se debe agitar bien el vial antes de realizar la medida, para garantizar una distribución lo más homogénea posible de los componentes de la mezcla.

La temperatura de la muestra debe permanecer constante a lo largo de toda la medida. Si la muestra se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente y requiere de una fuente de calor para permanecer en estado líquido, se deben seguir las siguientes recomendaciones. En primer lugar, no se debe calentar el material desde el fondo del vial, empleando por ejemplo un plato calefactor, ya que este sistema genera convección natural en el líquido e impide la obtención de resultados correctos. Tampoco se debe colocar la mezcla en cámaras frigoríficas o refrigeradores, ya que las vibraciones del compresor inducen medidas erróneas de la conductividad. La opción más recomendable es usar un baño termostático, pero sin realizar medidas cuando el equipo está encendido, ya que las vibraciones de la bomba también perturban la medida. En este caso, se debe calentar la muestra empleando el baño termostático hasta que la muestra alcance la temperatura deseada. Entonces, se debe apagar el equipo, esperar un tiempo a que desaparezcan todas las vibraciones y, entonces, realizar la muestra una vez hayan alcanzado el equilibrio térmico tanto la muestra como el sensor, aprovechando la inercia térmica del agua del baño termostático.

Tal y como se ha indicado, se debe evitar la presencia de vibraciones externas en la muestra que distorsionen la medida al inducir convección natural. Fuentes de vibraciones como sistemas de aire acondicionado, ventiladores de ordenadores cercanos, gente en movimiento en el laboratorio y otros equipos cercanos deben evitarse, llegando a emplear un plato anti-vibraciones en caso de que sea necesario.

3.1.1.3. Realización de las medidas

Primero, el operario debe seleccionar la aguja más apropiada para realizar la medida deseada, teniendo en cuenta los valores aproximados de conductividad térmica que se esperan obtener, las dimensiones del vial, otras propiedades a medir (como la difusividad o el calor específico, que requieren del uso del sensor de aguja doble), etc.

Se debe insertar la aguja en el vial que contiene el material a medir, de forma que la aguja quede completamente sumergida en el material. Este proceso se debe realizar sin doblar o dañar la aguja de medida, ya que una deformación de esta modifica los componentes internos e induce la obtención de resultados erróneos. La posición ideal de la aguja es en el centro del vial y en posición vertical.

Una vez insertada la aguja de medida, se deben esperar 15 minutos sin alterar el sistema para que este alcance el equilibrio térmico antes de realizar cualquier tipo de medida. De igual manera, se deben esperar unos 15 minutos entre medidas para que la muestra y la aguja puedan alcanzar de nuevo el equilibrio térmico, ya que el calor generado durante la medida, aunque pequeño, altera el sistema y perturba el equilibrio térmico.

Alcanzado el equilibrio térmico, basta con indicarle al equipo que comience la medida mediante su interfaz de usuario. Se debe comprobar que el equipo ha detectado bien la

aguja que estamos empleando para la medida, y no debe producirse ningún tipo de perturbación de la muestra durante la medida.

La medida de la conductividad en líquidos de baja viscosidad requiere de tiempos de medida cortos para evitar que el calor generado altere demasiado la muestra. Tiempos de medida de 1 min son recomendables.

3.1.1.4. Limpieza del equipo

Una vez finalizada la medida, se debe extraer la aguja del vial con cuidado, para evitar su deformación. La mejor forma de limpiar la aguja es empleando un paño limpio o papel. En caso de que este método de limpieza no sea suficiente y queden todavía restos de la muestra, se debe buscar un disolvente adecuado para el material medido, siempre teniendo en cuenta que no sea incompatible con los materiales de la aguja.

3.2. Equipo empleado: conductímetro de puente caliente THB 100

El segundo equipo de conductividad térmica empleado es el conductímetro de puente caliente THB 100, con número de serie 6664/8087/15, del proveedor Linseis Messgeräte GmbH, ubicado en el laboratorio analítico del *Competence Center Thermal Energy Storage (CCTES)* de la *Hochschule Luzern (Lucerne University of Applied Sciences and Arts)*, en el *Lucerne School of Engineering and Architecture* en Horw, Lucerna (Suiza), empleado durante la estancia de investigación allí realizada durante el periodo julio – septiembre de 2019. El equipo descrito es el mostrado en la Figura 6.

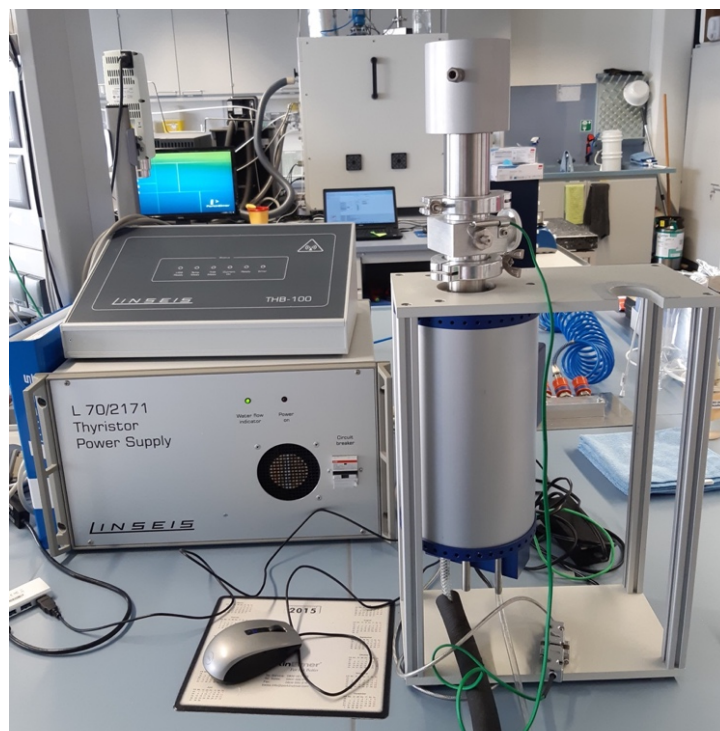


Figura 45. Equipo THB 100 de Linseis Messgeräte GmbH, ubicado en la Hochschule Luzern (HSLU).

Este equipo permite medir valores de conductividad térmica entre 0.005 y 500 W/(m·K), valores de difusividad entre 0.05 y 300 mm²/s y valores de calor específico de 100 a 5000 kJ/(m³·K). Permite tiempos de medida desde aproximadamente 1 min hasta los 10 min para muestras sólidas y 120 s para muestras líquidas.

Son dos los sensores que se han empleado para realizar medidas con este equipo: un sensor THB6K/MFR 13306 para la medida de muestras líquidas, y un sensor THB6K 13306 para la medida de muestras sólidas. Ambos presentan unas dimensiones de 22 x 42 mm, con un rango de temperatura de -100 °C a 200 °C en atmósfera de aire y un rango de medida de 0.02 a 5 W/(m·K). La precisión de medida es mejor al 3% en la mayoría de los materiales.

El equipo está conectado a un ordenador que cuenta con el software Linseis TA Software, Versión 2.3.1.74-2018-09-20-15-23-38, para el manejo del equipo y la obtención y análisis de los resultados.

3.2.1. Procedimiento de medida con el conductímetro de puente caliente THB 100

3.2.1.1. Preparación de las muestras

La preparación de muestras para la medida de PCMs con el equipo THB 100 depende de si el material a medir estará en estado sólido durante la medida o en estado líquido.

Si la muestra es líquida, se debe verter en un recipiente de metal preparado para ello, uno de los accesorios que acompañan al equipo. Se debe verter suficiente muestra como para que el sensor de medida quede completamente cubierto dentro del recipiente de metal.

El sensor que se debe utilizar para las muestras líquidas es el THB6K/MFR, que viene equipado con una fina lámina de metal que garantiza la correcta posición del sensor durante la medida. En caso de que el sensor se haya combado (sin llegar a deformarse y generar resultados erróneos), se deben emplear pequeñas gomas elásticas que garanticen el contacto entre el sensor y la lámina de metal, de forma que el sensor esté lo más plano posible.

Una vez está todo preparado, se debe introducir el recipiente de metal con el sensor correctamente colocado dentro de la cámara térmicamente aislada que acompaña al equipo de medida, encargada de generar la temperatura adecuada para la medida y evitar perturbaciones térmicas y mecánicas del exterior.

Si la muestra es sólida, se deben preparar bloques del PCM de unas dimensiones determinadas. Se deben seguir los pasos descritos a continuación.

En primer lugar, sobre una superficie de vidrio lo más plana posible, se debe colocar una lámina de papel de aluminio de forma que quede completamente lisa. Es recomendable verter una pequeña cantidad de agua sobre el vidrio antes de colocar el papel de

aluminio para poder eliminar mejor las burbujas y arrugas que puedan surgir durante su colocación.

Después, unos pequeños bloques de metal de una altura determinada (en torno a los 3 cm), creados para este propósito, se deben colocar sobre el papel de aluminio de forma que generen entre ellos espacios cuadrados de 12 cm de lado. Es recomendable usar cinta adhesiva para garantizar que los bloques no se mueven durante la preparación de las muestras. Se deben colocar teniendo sumo cuidado de no romper el papel de aluminio. En estos huecos se debe verter el PCM en estado líquido, previamente fundido con una mufla o una fuente de calor, rasando a la altura de los bloques de metal. Se debe esperar entonces a que los bloques solidifiquen, pudiendo emplear un refrigerador para que el proceso sea más rápido.

Una vez los bloques han solidificado, se deben preparar para poder realizar la medida. Para ello, se deben colocar dos bloques de la muestra del mismo material, uno sobre otro, de forma que las superficies lisas que han estado sobre el papel de aluminio estén en contacto. Entre medias, lo más centrado posible, se debe colocar el sensor THB6K, evitando cualquier tipo de deformación del sensor durante el proceso. Para garantizar que el contacto entre el sensor y la muestra es el mayor posible, es recomendable emplear otro accesorio: una pequeña prensa, acorde con las dimensiones descritas de los bloques, que permite ejercer presión al conjunto de los bloques de PCM y el sensor, garantizando un mejor contacto entre muestra y sensor.

Al medir muestras sólidas, la muestra permanece descubierta, no como las muestras líquidas, por lo que se debe ubicar en una zona en la que no se produzcan perturbaciones térmicas o mecánicas de la muestra. Esto implica, además, que el equipo no puede realizar medidas de conductividad de muestras sólidas a diferentes temperaturas, solo a temperatura ambiente.

3.2.1.2. Realización de las medidas

La realización de medidas es la misma tanto para muestras líquidas como sólidas.

El equipo THB 100 debe estar encendido y conectado al ordenador, además de estar abierto el software informático de manejo del equipo. El operario debe comprobar, una vez abierto el programa, que el sensor detectado corresponde con el sensor que se está empleando. En caso de no haber conectado todavía el sensor, el software ofrece información útil de cada sensor para elegir el más conveniente según la aplicación. Una vez seleccionado y conectado, el programa muestra los parámetros específicos del sensor empleado, como los valores máximos de temperatura y corriente admitidos.

Antes de comenzar la medida, el operario debe configurar diversos parámetros relativos a la medida. El software permite variar un conjunto de variables para obtener mejores resultados: el tiempo y la corriente de medida, la corriente empleada para medir la temperatura en las medidas preliminares, número de medidas preliminares antes de efectuar la medida de la que se obtendrán los resultados, número de medidas a realizar, tiempo de espera entre cada una de las medidas para que el equipo alcance de nuevo el

equilibrio, y la temperatura máxima en la que, si se alcanza, la medida será interrumpida para evitar el deterioro del sensor.

El tiempo de medida debe ser suficientemente largo como para que se alcance el punto de pendiente máxima de la señal THB, tal y como se ha descrito en el apartado 2.2. La corriente de medida debe ser tal que la temperatura de la muestra no aumente más de 2 °C. Es recomendable usar un valor de 10 A para la corriente empleada en las medidas de temperatura preliminares. El tiempo de espera entre medidas debe ser al menos 10 veces el tiempo de medida, aunque se puede ajustar en sucesivos experimentos según convenga.

Una vez configurados todos los datos de entrada, el operario debe cambiar a la ventana de lanzamiento de medida, donde se encuentran los botones que permiten iniciar y detener la medida. Además, en la parte izquierda aparecen otros parámetros correspondientes a la medida en curso: el estado, la corriente y la tensión de medida, y la temperatura del punto de medida correspondiente. Durante las medidas preliminares, aparece también marcado el número de medidas preliminares previamente indicado por el operario y el número de la medida preliminar que se encuentra realizando el equipo. De igual forma, durante las medidas, aparece el número de medidas totales y el número de la medida que se esté realizando. Por último, aparecen también diversos tiempos, como el tiempo desde el comienzo de la medida o el tiempo hasta el siguiente cambio. En caso de que aparezca algún error, este estará indicado en el apartado de estado.

En la parte derecha de la ventana aparece una gráfica en la que se representan tres curvas en el transcurso de la medida: temperatura de la muestra (en °C) en función del tiempo (en s), señal de tensión en el puente (en V) en función del logaritmo neperiano del tiempo, y la derivada de la señal de tensión en el puente.

Una vez terminada la medida, aparece en el apartado de resultados el valor medido de conductividad térmica en $W/(m \cdot K)$, además del resultado de la difusividad térmica medida en mm^2/s , ambos seguidos del valor de la incertidumbre de la medida en %. Un valor de incertidumbre bajo es un buen indicador de la calidad de los resultados obtenidos. Por último, aparecen los valores recomendados de corriente y tiempo de medida en caso de que se quiera repetir la medida con estos parámetros, generados por el software a partir de los resultados obtenidos.

Conviene destacar la conveniencia de realizar varias medidas para obtener valores correctos de conductividad térmica, ya que el operario debe tantear y encontrar los parámetros adecuados de corriente (en mA) y tiempo (en s) de medida que arrojan resultados correctos, pues estos dependen sobre todo y principalmente de estas dos variables.

Para encontrar los valores adecuados de corriente, el operario debe saber que los valores de conductividad son independientes de la corriente de medida siempre que esta esté por debajo del valor crítico. A partir de este punto de corriente, se crea un campo de temperaturas turbulento, no uniforme. Esto hace que la muestra no pueda transportar todo el calor generado, dando lugar a valores de conductividad decrecientes

a medida que aumenta el valor de la corriente por encima del valor crítico. Debido a esto, es recomendable realizar la medida varias veces empleando valores diferentes de corriente y representar en una gráfica la conductividad térmica en función de la corriente. Los valores correctos de conductividad serán aquellos que sean uniformes con la corriente (una variación admitida del 1-2%), previos a la caída de sus valores al superar la corriente crítica. El valor de corriente crítica depende de la conductividad térmica del material: a menos conductividad térmica, menor será el valor de la corriente crítica.

De forma paralela, el operario debe determinar el tiempo de medida adecuado para el material estudiado. Para valores pequeños de tiempo, la conductividad es dependiente del tiempo de medida. Sin embargo, superado un valor determinado, los valores de conductividad son constantes, independientes del tiempo de medida, ya que se habrá superado el punto de máxima pendiente de la señal de tensión, tal y como se ha explicado en el apartado 2.2.

Por tanto, el operario debe ir tanteando, medida a medida, hasta que los valores de tiempo y corriente de medida sean los adecuados y arrojen valores precisos y constantes de conductividad térmica.

4. Referencias

- [1] A. Palacios, L. Cong, M. E. Navarro, Y. Ding, y C. Barreneche, «Thermal conductivity measurement techniques for characterizing thermal energy storage materials – A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 108, pp. 32-52, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.03.020.
- [2] A. Dali Naidu y D. N. Singh, «A generalized procedure for determining thermal resistivity of soils», *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 43, n.º 1, pp. 43-51, ene. 2004, doi: 10.1016/S1290-0729(03)00103-0.
- [3] D. W. Marquardt, «An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters», *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, vol. 11, n.º 2, pp. 431-441, 1963.
- [4] M. Abramowitz y I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, 10th ed. en National Bureau of Standards Applied Mathematics, no. 55. 1972. Accedido: 30 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en: https://personal.math.ubc.ca/~cbm/aands/abramowitz_and_stegun.pdf
- [5] ISO/TC 33 Refractories, «Refractory materials — Determination of thermal conductivity — Part 1: Hot-wire methods (cross-array and resistance thermometer) ISO 8894-1:2010», International Organization for Standardization (ISO), Standard, may 2010. Accedido: 31 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/50737.html>
- [6] Comité Técnico CTN 61 - Materiales Refractarios, «Métodos de ensayo para productos refractarios conformados densos. Parte 15: Determinación de la conductividad térmica mediante el método del hilo caliente (paralelo). UNE-EN

993-15:2005», Normalización Española (UNE), Spain, Standard, sep. 2005.
Accedido: 31 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en:
<https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0034348>

[7] Linseis Messgeraete GmbH, «Manual Transient Hot Bridge THB 100».

7. Producción y estudio de Materiales de Cambio de Fase mejorados con Nanopartículas (NEPCM)

Índice del capítulo

1. INTRODUCCIÓN
2. PRODUCCIÓN DE PCMS MEJORADOS CON NANOPARTÍCULAS (NEPCM)
3. TÉCNICA DE MEDIDA: CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)
4. TÉCNICA DE MEDIDA: CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE HILO CALIENTE (THW)
5. TÉCNICA DE MEDIDA: ESPECTROMETRÍA POR INFRARROJOS (FTIR)
6. REFERENCIAS

1. Introducción

Tal y como se ha descrito en el Capítulo 6, la conductividad térmica de los PCMs puede ser una propiedad limitante en aquellos casos en los que el material presente unos valores bajos. De hecho, parte de la comunidad científica centra sus esfuerzos en desarrollar tecnologías que permitan aumentar el valor de conductividad térmica de aquellos materiales con baja conductividad sin que el resto de las propiedades térmicas se vean perjudicadas, como la entalpía de cambio de estado o el calor específico.

La conductividad térmica es una propiedad que puede incrementarse a nivel de sistema o a nivel del propio PCM. Modificando elementos del sistema, es posible mejorar la transmisión térmica entre el sistema de almacenamiento y el fluido caloportador, añadiendo aletas o tubos de calor (*heat pipes*), por ejemplo [1], [2]. En cuanto a la mejora del propio PCM, las técnicas empleadas son principalmente dos [3]: la mezcla del PCM con partículas de alta conductividad térmica [4], [5] y el encapsulado del PCM [6], [7].

Las mejoras del propio sistema son convenientes cuando el equipo de almacenamiento térmico está en proceso de desarrollo y se pueden evaluar e incorporar cambios sustanciales sin que esto suponga un detrimento de la integridad o eficiencia del sistema global. Sin embargo, en sistemas ya instalados en los que se han percibido ineficiencias a posteriori, conviene recurrir a mejoras del propio PCM empleado. La encapsulación del PCM ofrece alternativas según el tamaño disponible (desde la escala macroscópica a la microscópica), y el abanico de soluciones comerciales y distribuidores disponibles de esta tecnología crece día a día. Por último, el empleo de nanopartículas debe su versatilidad al conjunto de materiales que se pueden emplear para enriquecer la conductividad, tal y como muestra la Tabla 1.

Tabla 1. Tipos de nanopartículas comúnmente empleadas.

Tipos de nanopartículas	Ejemplos
Elementos basados en carbono	Grafito, grafeno, fibras de carbono, etc.
Elementos metálicos	Espumas, partículas, óxidos, polvos, etc.
Otro tipo de materiales	Nitruro de boro hexagonal, sílice mesoporosa, etc.

En la presente Tesis, centrada en la caracterización termofísica analítica de los PCMs, quedan fuera del campo de estudio las mejoras de la conductividad a nivel del sistema térmico completo. En cuanto a la mejora de los propios PCM, se ha trabajado con nanopartículas para la mejora de su conductividad y no en el encapsulamiento.

La investigación del presente trabajo en torno a este tema se ha realizado durante la estancia llevada a cabo en el periodo julio – octubre 2021 en el laboratorio del *Grupo de Diseño y Optimización de Procesos y Materiales (Grup de disseny i Optimització de processos i materials, DIOPMA)* del *Departament de Ciència de Materials i Química Física* de la Facultad de Ciencias de la Universitat de Barcelona (UB) en España.

Este capítulo describe las metodologías desarrolladas en la elaboración de dicho trabajo.

2. Producción de PCMs mejorados con nanopartículas (NEPCM)

Los materiales seleccionados para mejorar la conductividad de los PCMs suelen mezclarse con estos en forma de nanopartículas, con el fin de que el pequeño tamaño de las partículas permita su correcta dispersión en el PCM base. Esta es la razón por la que estos nuevos materiales (la mezcla de PCM con nanopartículas) se conocen como materiales de cambio de fase mejorados con nanopartículas, o NEPCM de sus siglas en inglés (*Nano-Enhanced Phase Change Materials*).

Como ya se ha mencionado, se deben emplear nanopartículas de materiales que presenten una elevada conductividad térmica, siendo los más empleados elementos metálicos y basados en carbono. Si bien los metales presentan una elevada conductividad térmica, es verdad que su peso molecular es elevado. El carbono, por otro lado, es más ligero, por lo que conseguir su dispersión en el PCM base es más sencillo. Se debe tener en cuenta la compatibilidad de materiales en la aplicación final del NEPCM, seleccionando el material de las partículas según sea conveniente.

La forma común de expresar la cantidad de nanopartículas presentes en el NEPCM es mediante el porcentaje en masa (wt.%) de partículas con respecto a la masa total. Es frecuente encontrar una concentración de 1 wt.% de nanopartículas, un porcentaje con frecuencia suficiente para mejorar la conductividad térmica del material sin perjudicar otras propiedades interesantes del PCM [8]. Sin embargo, esto depende tanto del PCM base como de la partícula empleada, por lo que un estudio que evalúe varias posibles concentraciones para seleccionar la óptima es recomendable, manteniendo siempre porcentajes bajos para evitar el depósito de partículas por saturación del PCM.

Esto permite que una balanza baste para determinar la cantidad de partículas en masa a añadir, siempre que se conozca la masa disponible de PCM base. Es recomendable que la balanza tenga una precisión de, al menos, ± 0.1 mg para un correcto pesaje de las masas a emplear.

Es recomendable preparar los NEPCM en viales de vidrio, para evitar la incompatibilidad de materiales. Además, la porosidad de los polímeros empleados en algunas clases de viales de plástico puede ser demasiado grande para el PCM contenido, lo que desemboca en el "sudado" de los viales: incapaces de contener el PCM, este comienza a migrar a través de la superficie del vial hacia el exterior en forma de pequeñas gotas. El empleo de viales de vidrio evita, además, la degradación de los viales al someterlos a altas temperaturas, algo que puede ser necesario al emplear técnicas como el sonicado por ultrasonidos.

En algunos casos, la combinación PCM + nanopartícula presentará condiciones favorables por sus propiedades (pesos moleculares, densidades, etc.), lo que permitirá que un simple agitado del vial asegure una distribución homogénea y estable de las partículas en suspensión en el PCM. Sin embargo, es recomendable en la mayoría de los casos emplear alguna técnica que garantice una dispersión de las partículas en el PCM estable en el tiempo.

Una forma de hacerlo es a través del empleo de ultrasonidos, mediante una sonda ultrasónica. El operario debe seleccionar las condiciones de sonicado que garanticen la correcta dispersión de las nanopartículas, es decir, tanto la amplitud de la onda emitida como el tiempo de exposición a los ultrasonidos. Este proceso, por la activación que supone para las moléculas, conduce al calentamiento de la mezcla, por lo que el empleo de viales de vidrio resulta conveniente. Se debe manejar la muestra con cuidado después del sonicado, para evitar quemaduras o derrames indeseados.

A pesar de todo, la exposición a ultrasonidos no garantiza que el NEPCM vaya a ser estable en el tiempo, y es algo que se debe comprobar antes de realizar cualquier análisis del material. Por ello, se deben dejar reposar los recién preparados NEPCM durante un tiempo, un día, por ejemplo, y comprobar si con el paso del tiempo las partículas permanecen suspendidas en el PCM o, por el contrario, se depositan en el fondo del vial. A tales efectos, es recomendable fotografiar los viales con el tiempo para poder comprobar mejor qué muestras permanecen estables y cuáles no, ya que es probable que, aunque siga habiendo partículas en suspensión, parte de ellas se depositen, lo que se identifica en un cambio en la tonalidad de la mezcla (siempre que se usen viales transparentes) hacia colores más claros.

Una vez que la mezcla es estable, se puede proceder a su estudio mediante las técnicas analíticas pertinentes. En la presente Tesis, los NEPCM producidos se han evaluado mediante tres técnicas experimentales: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), conductividad térmica y espectroscopía de infrarrojos (FTIR).

3. Técnica de medida: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Parte de la caracterización de los NEPCMs producidos en el presente trabajo se ha llevado a cabo empleando los dos equipos DSC ubicados en la Universitat de Barcelona ya descritos en el Capítulo 3. De esta forma se han medido la temperatura y entalpía de fusión, además del calor específico del sólido y el líquido, tanto de los PCMs base como de los NEPCMs desarrollados, para comprobar si dichas propiedades se ven afectadas por la adición de nanopartículas. Se remite al lector a dicho Capítulo para una mayor profundización en el tema.

4. Técnica de medida: conductividad térmica de hilo caliente (THW)

Los NEPCMs aquí estudiados han sido evaluados también mediante la medida de la conductividad térmica con conductímetro de hilo caliente (THW de sus siglas en inglés, *Transient Hot Wire*), concretamente el equipo ubicado en la Universitat de Barcelona ya descrito en el Capítulo 6. Dado que el objetivo del trabajo ha sido comprobar la variación de la conductividad de los PCMs con la adición de nanopartículas, esta parte de la evaluación ha resultado fundamental. Se remite al lector a dicho Capítulo para una mayor profundización en el tema.

5. Técnica de medida: espectrometría por infrarrojos (FTIR)

La espectrometría por infrarrojos es una técnica analítica utilizada para identificar y cuantificar los componentes de una muestra basándose en la absorción de luz infrarroja. La luz infrarroja tiene una longitud de onda más larga que la luz visible y es absorbida por las vibraciones moleculares de los enlaces químicos en las moléculas. Cada tipo de enlace químico absorbe una frecuencia de luz infrarroja única, lo que permite la identificación de los componentes de la muestra.

Empleando la misma filosofía de otros espectrómetros, los de infrarrojos emiten sobre la muestra una señal, de infrarrojos en este caso. La señal de salida es esa misma señal dividida en diferentes longitudes de onda, las cuales se miden y caracterizan adecuadamente. Cada una de estas longitudes de onda se puede asociar, mediante una biblioteca de espectros de referencia, con diferentes tipos de enlaces moleculares, pudiendo estudiar el tipo de enlaces que caracteriza la muestra estudiada.

La Figura 1 muestra la estructura básica de funcionamiento de un espectrómetro de infrarrojos.

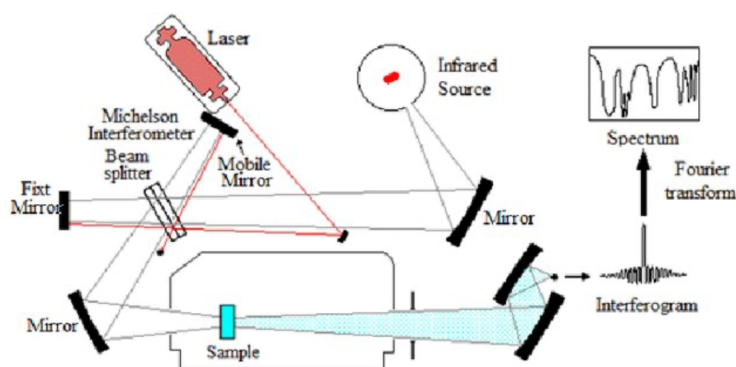


Figura 46. Ejemplo de la estructura interna de funcionamiento de un espectrómetro de infrarrojos moderno. Tomado de [9].

El empleo de esta tecnología con los NEPCM tiene como principal propósito comprobar si las partículas añadidas modifican la estructura molecular del PCM base, lo que podría degradarlo y modificar sus propiedades térmicas, haciendo que su comportamiento se desvíe del previsto.

Para ello, se compara el espectro de infrarrojos del PCM base con el del NEPCM. La diferencia entre ambos espectros debe ser, simplemente que el segundo presente picos en el espectro propios de los enlaces moleculares de las nanopartículas empleadas. En caso de que aparezcan otros picos que no correspondan ni a las partículas ni al PCM, se debe evaluar si la adición de nanopartículas ha modificado la estructura molecular del PCM base con la mezcla, con la consiguiente y probable modificación de sus propiedades térmicas.

La Figura 2 muestra un ejemplo de espectro en el que, además, se señala el tipo de enlace al que corresponden los principales picos del espectro.

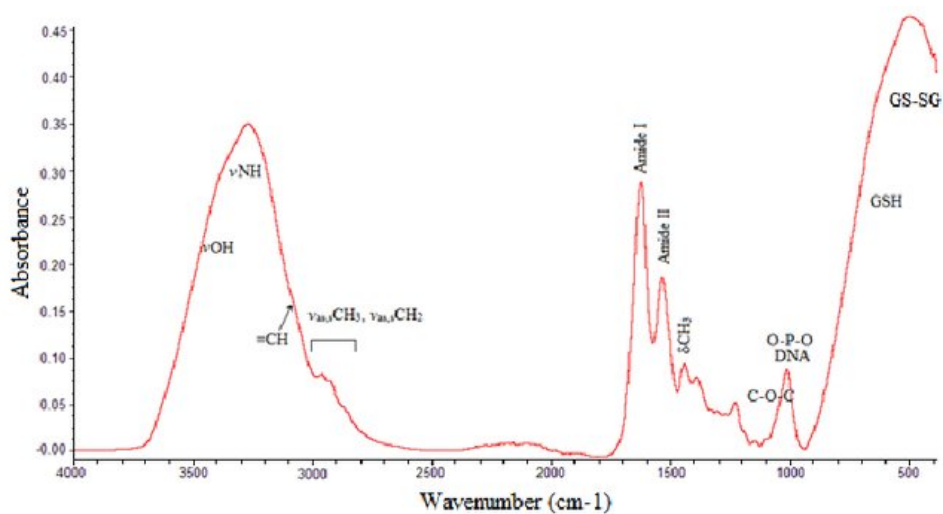


Figura 47. Ejemplo de espectro por infrarrojos de una placa de ateroma coronaria. Tomado de [9].

En la presente Tesis se ha empleado un equipo FTIR de la marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two™, ubicado en el laboratorio del *Grupo de Diseño y Optimización de Procesos y Materiales (Grup de disseny i Optimització de processos i materials, DIOPMA)* del *Departament de Ciència de Materials i Química Física* de la Facultad de Ciencias de la Universitat de Barcelona (UB) en España, empleado durante la estancia de investigación allí realizada durante el periodo julio – octubre de 2021. El rango de temperaturas de medida admitido por el equipo es de los 5 a los 45 °C, pudiendo determinar longitudes de onda en el rango de los 8300 a los 350 cm⁻¹. La Figura 3 muestra el equipo descrito.



Figura 48. Equipo FTIR Spectrum Two™, de Perkin Elmer, ubicado en la Universitat de Barcelona.

6. Referencias

- [1] J. Gasia, L. Miró, y L. F. Cabeza, «Materials and system requirements of high temperature thermal energy storage systems: A review. Part 2: Thermal conductivity enhancement techniques», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 1584-1601, jul. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.03.019.
- [2] M. Al-Maghalseh y K. Mahkamov, «Methods of heat transfer intensification in PCM thermal storage systems: Review paper», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 92, pp. 62-94, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.04.064.
- [3] Y. Lin, Y. Jia, G. Alva, y G. Fang, «Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 2730-2742, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.10.002.
- [4] B. Eanest Jebasingh y A. Valan Arasu, «A comprehensive review on latent heat and thermal conductivity of nanoparticle dispersed phase change material for low-temperature applications», *Energy Storage Materials*, vol. 24, pp. 52-74, ene. 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2019.07.031.
- [5] N. A. C. Sidik, T. H. Kean, H. K. Chow, A. Rajaandra, S. Rahman, y J. Kaur, «Performance enhancement of cold thermal energy storage system using nanofluid phase change materials: A review», *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 94, pp. 85-95, may 2018, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2018.03.024.
- [6] A. Arshad, M. Jabbal, Y. Yan, y J. Darkwa, «The micro-/nano-PCMs for thermal energy storage systems: A state of art review», *Int J Energy Res*, vol. 43, n.º 11, pp. 5572-5620, sep. 2019, doi: 10.1002/er.4550.
- [7] E. M. Shchukina, M. Graham, Z. Zheng, y D. G. Shchukin, «Nanoencapsulation of phase change materials for advanced thermal energy storage systems», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, n.º 11, pp. 4156-4175, 2018, doi: 10.1039/C8CS00099A.
- [8] M. Martín, A. Villalba, A. Inés Fernández, y C. Barreneche, «Development of new nano-enhanced phase change materials (NEPCM) to improve energy efficiency in buildings: Lab-scale characterization», *Energy and Buildings*, vol. 192, pp. 75-83, jun. 2019, doi: 10.1016/j.enbuild.2019.03.029.
- [9] T. Theophanides, «Introduction to Infrared Spectroscopy», en *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, T. Theophanides, Ed., InTech, 2012. doi: 10.5772/49106.

8. Resultados experimentales de temperatura y entalpia de fusión mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Índice del capítulo

1. JUSTIFICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA
2. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) A PRESIÓN ATMOSFÉRICA
3. REFERENCIAS

1. Justificación del procedimiento de medida

Los resultados recogidos en este capítulo corresponden a las medidas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) realizadas durante la estancia en el Hochschule Luzern (HSLU) en Lucerna, Suiza, empleando los equipos DSC823e y DSC3+ de Mettler Toledo, tal y como se ha descrito en el Capítulo 3.

Estas medidas están enmarcadas en el proyecto llevado a cabo con Mettler Toledo durante dicha estancia. El objetivo del proyecto consiste en desarrollar una metodología de medida DSC adecuada, eficiente y rápida que permita obtener resultados precisos y correctos en poco tiempo, especialmente en el ámbito industrial. Toda la información ha sido ya publicada en un artículo científico [1] y ha sido descrita en el Capítulo 3.

De forma paralela a la producción y análisis de resultados mediante la técnica del Análisis Termogravimétrico (TGA) se llevaron a cabo medidas en DSC para evaluar la metodología propuesta. La Tabla 1 muestra los PCMs evaluados estudiados. La selección se realizó con la intención de generar un conjunto de medidas representativas de los principales tipos de PCMs orgánicos a temperaturas bajas (no superiores a los 75 °C: glicoles, ácidos grasos, hidrocarburos y alcoholes).

Tabla 1. Materiales seleccionados para el estudio mediante DSC e información aportada por los respectivos proveedores.

Nombre	Fórmula	Proveedor	N.º CAS	T fusión (°C)	Pureza (%)
PEG6000	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	Sigma Aldrich	25322-68-3	61 – 64	-
PEG10000	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	Sigma Aldrich	25322-68-3	61 – 64	-
Ácido esteárico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Roth	57-11-4	69	≥ 98
Eicosano	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	Sigma Aldrich	112-95-8	35 – 37	99
Octadecano	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$	Sigma Aldrich	593-45-3	26 – 29	≥ 98.5
1-Tetradecanol	$CH_3(CH_2)_{13}OH$	Sigma Aldrich	112-72-1	35 – 39	97
1-Hexadecanol	$CH_3(CH_2)_{15}OH$	Sigma Aldrich	36653-82-4	48 – 50	99
1-Octadecanol	$CH_3(CH_2)_{17}OH$	Alfa Aesar	112-92-5	56 – 60	97
1-Eicosanol	$CH_3(CH_2)_{19}OH$	Sigma Aldrich	629-96-9	62 – 65	98

La evaluación de los resultados experimentales se ha realizado principalmente desde dos frentes: la comparación con referencias de la literatura, por un lado, y la evaluación de la calidad de los resultados obtenidos en sí mismos, por otro.

La Tabla 2 recoge la lista de referencias empleadas para la comparación de resultados. La tabla incluye, además, las condiciones de medida descritas por los autores de los artículos, además de las condiciones de las medidas realizadas en la presente Tesis. Esto permite identificar posibles causas de las divergencias de resultados en caso de desviaciones entre la literatura y el trabajo experimental aquí realizado.

Tabla 2. Condiciones de medida y resultados reportados, tanto del presente trabajo como de las referencias empleadas. Los guiones (-) indican que el dato no ha sido aportado por la referencia correspondiente. ^a Salto T (°C) ^b hace referencia al salto térmico del proceso dinámico de calentamiento empleado. ^c Def: T_m (Sí/No) ^d indica si en el artículo se especifica la definición empleada de temperatura de cambio de estado: temperatura de onset, temperatura de pico, u otra. T_m hace referencia a la temperatura de cambio de fase y h_m hace referencia a la entalpía de cambio de fase.

Material	Referencia	Equipo DSC	Calidad muestra	^a Salto T (°C)	Vel. calent. (°C/min)	Atm.	Flujo gas (ml/min)	^b Def. T _m (Sí/No)	Resultados aportados
Los 9 PCMs evaluados	-	Mettler Toledo DSC823e/DSC3+	Tabla 1	50	2 y 10	N ₂	30	Sí	T _m y h _m
	Xian Wan et al. [2]	TA Instruments	≥ 95%	60	5	N ₂	-	No	T _m y h _m
PEG10000	Bin Liang et al. [3]	NETZSCH	≥ 95%	100	10	N ₂	-	No	T _m y h _m
	Zhi Chen et al. [4]	Perkin Elmer	≥ 95%	80	5	Ar	20	No	T _m y h _m
Ácido esteárico	Yaxue Lin et al. [5]	Perkin Elmer	≥ 95%	90	5	Ar	-	Sí	T _m y h _m
	Steffen Seitz et al. [6]	Shimadzu	≥ 98%	50	2	N ₂	100	No	h _m
Eicosano	Fang Tang et al. [7]	Perkin Elmer	≥ 95%	-	5	Ar	-	No	T _m y h _m
	Hao Wang et al. [8]	Mettler Toledo 823e	≥ 95%	50	5	Ar	-	No	-
Octadecano	Chaoen Li et al. [9]	TA Instruments	≥ 95%	45	-	N ₂	-	Sí	T _m y h _m
	Emre Bastürk et al. [10]	Perkin Elmer	≥ 97%	100	5	N ₂	25	Sí	h _m
1-Tetradecanol	Emre Bastürk et al. [10]	Perkin Elmer	98%	100	5	N ₂	25	Sí	h _m
1-Hexadecanol	Emre Bastürk et al. [10]	Perkin Elmer	97%	100	5	N ₂	25	Sí	h _m
1-Octadecanol	Emre Bastürk et al. [10]	Perkin Elmer	96%	100	5	N ₂	25	Sí	h _m

2. Resultados experimentales de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) a presión atmosférica

Las propiedades que se han evaluado han sido la temperatura (T_m , en °C) y la entalpía (h_m , en J/g) de cambio de estado, evaluadas siempre en los procesos de calentamiento, y no en los de enfriamiento. Se ha decidido proceder así para evitar el efecto del sub-cooling, fenómeno en el que, durante el enfriamiento, el material entra en un estado metaestable en el que permanece en estado líquido por debajo de la temperatura de fusión, solidificando de forma repentina cuando una fuerza externa perturba el equilibrio o la temperatura continúa descendiendo.

Por cada material estudiado, se han preparado y medido entre una y cuatro muestras, cada una de ellas medida con tres tramos dinámicos de calentamiento a 2 K/min para el cálculo de la temperatura de fusión y otros tres tramos dinámicos a 10 K/min para el cálculo de la entalpía de fusión, siguiendo la metodología explicada en el Capítulo 3. La Tabla 3 muestra los resultados experimentales medios de la temperatura y la entalpía de fusión y sus desviaciones típicas, además del número de muestras medidas de cada material. La Figura 1 representa gráficamente los valores de entalpía de fusión en función de los valores de temperatura de fusión.

Tabla 3. Resultados experimentales medios de temperatura (°C) y entalpía (J/g) de fusión a presión atmosférica de los materiales estudiados y sus desviaciones estándar.

Material	N.º muestras	T_m (°C) / Desv. Est (°C)	h_m (J/g) / Desv. Est. (J/g)
PEG6000	4	55.80 ± 0.80	157.12 ± 17.17
PEG10000	4	58.44 ± 0.68	168.92 ± 15.85
Ácido esteárico	1	66.57 ± 0.07	170.40 ± 0.30
Eicosano	4	34.83 ± 0.46	245.16 ± 22.69
Octadecano	2	26.86 ± 0.83	208.44 ± 34.35
1-Tetradecanol	1	36.39 ± 0.02	184.50 ± 0.27
1-Hexadecanol	1	48.42 ± 0.05	204.88 ± 0.28
1-Octadecanol	1	56.72 ± 0.04	194.84 ± 0.44
1-Eicosanol	1	63.44 ± 0.02	211.44 ± 0.33

Se puede observar cómo, en aquellos materiales en los que se ha medido más de una muestra, la desviación estándar aumenta notablemente, dado que la variabilidad entre muestras del mismo material es pequeña pero destacable, a pesar de proceder siempre siguiendo la misma metodología de preparación de muestras. Además, las desviaciones de la entalpía son mayores, lo cual es habitual, dado que la definición de entalpía como área bajo la curva da lugar a una mayor divergencia de resultados que la definición de onset de la temperatura de fusión, mucho más estricta.

En la Figura 1 se puede observar cómo los mayores valores de entalpía los ofrecen los hidrocarburos, mientras que los valores más bajos corresponden a los glicoles y el ácido graso evaluados. Por su parte, los alcoholes presentan valores similares de entalpía debido a su misma naturaleza química, mientras que sus temperaturas de fusión se

extienden desde los 36 °C hasta los 64 °C debido a sus diferentes longitudes de cadena de carbonos.

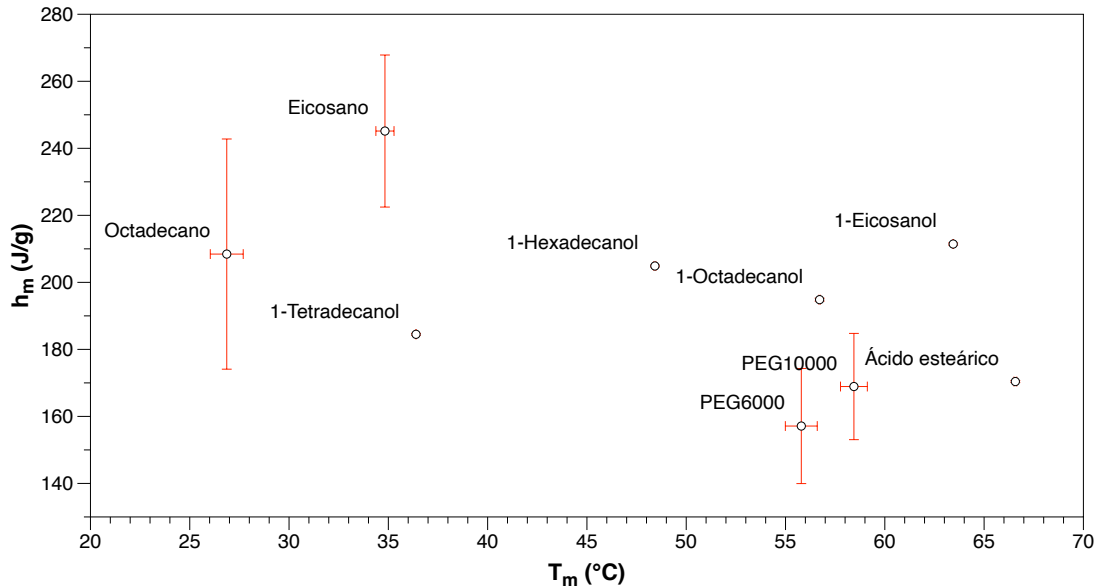


Figura 1. Resultados experimentales de entalpía de fusión h_m (J/g) en función de la temperatura de fusión T_m (°C) de los materiales evaluados. Las barras representan los valores obtenidos de desviación estándar, tanto para la entalpía como para la temperatura.

Para realizar la comparación con la literatura, se ha empleado como indicador de calidad la desviación entre los valores de los resultados obtenidos y reportados, tal y como indica la ecuación 1:

$$Desviación = \frac{(A_{exp} - A_{ref})}{A_{ref}} \cdot 100 \quad (Ec. 1)$$

Donde A_{exp} es el resultado experimental medio de la propiedad genérica A y A_{ref} el valor de dicha propiedad reportado por la referencia pertinente. La Tabla 4 muestra las desviaciones de los resultados experimentales de la temperatura y entalpía de fusión con respecto a los datos aportados por cada una de las referencias.

Como se puede observar, los valores de desviación de la temperatura presentan valores parecidos en torno a la desviación media (-4.10%), con la notable excepción de la referencia Zhi Chen et al. [4]. Es necesario remarcar que a pesar de estar midiendo el mismo material que Yaxue Lin et al. [5], este último presenta una variación similar a la observada en las demás referencias, por lo que probablemente el valor que no refleja adecuadamente la realidad es el reportado por Zhi Chen et al. [4]. En cuanto a la razón de la existencia de esa desviación media en torno al -4% , una hipótesis que podría explicarlo es la ausencia de justificación sobre el criterio empleado por la mayoría de las referencias para definir la temperatura de fusión, con las excepciones de Yaxue Lin et al. [5] y Chaoen Li et al. [9], que indican el empleo de la temperatura de onset y de pico, respectivamente. Aunque en el presente trabajo se ha empleado la definición de onset,

la menor desviación con la literatura se da en el caso de Chaoen Li et al. [9] que, sin embargo, emplea la temperatura pico como la definición del cambio de fase. Además, en todos los casos la desviación es negativa, lo que indica que los resultados obtenidos son menores a los reportados por la literatura. Al no poder dar por sentado el empleo de la temperatura de onset como la temperatura de cambio de estado por los autores que no lo indican, es complicado dar una justificación bien informada sobre la causa de esta desviación, si bien es un valor pequeño inferior al 5%.

Tabla 4. Desviación de los resultados experimentales (%) para los valores de temperatura y entalpía de fusión con respecto a las referencias empleadas.

Material	Referencia	Desv. T_m (%)	Desv. H_m (%)
PEG 6000	Xian Wan et al. [2]	-3.66	-23.78
PEG 10000	Bin Liang et al. [3]	-6.68	-24.40
Ácido esteárico	Zhi Chen et al. [4]	18.67	-8.58
	Yaxue Lin et al. [5]	-4.22	-21.16
Eicosano	Steffen Seitz et al. [6]	-	-6.18
Octadecano	Fang Tang et al. [7]	-3.19	-26.00
	Chaoen Li et al. [9]	-2.75	-33.80
1-Tetradecanol	Emre Baştürk et al. [10]	-	-23.45
1-Hexadecanol	Emre Baştürk et al. [10]	-	-18.09
1-Octadecanol	Emre Baştürk et al. [10]	-	-23.27
1-Eicosanol	Emre Baştürk et al. [10]	-	-18.67

En cuanto a la desviación de la entalpía, a pesar de que algunos valores son menores, la mayoría de las referencias presentan una desviación similar a la desviación media (-20.67%), lo que refleja una desviación generalizada en la mayoría de las referencias. Como ya se ha indicado, es difícil lograr una buena repetibilidad en los cálculos de la entalpía, principalmente por la variación del resultado final ante pequeñas variaciones de los límites de integración del pico de la señal DSC. Parece razonable que esta desviación sea igualmente mayor al comparar resultados entre distintos grupos de investigación. Si bien es cierto que es razonable asumir que todas las referencias han empleado el área bajo la curva como la definición de la entalpía de fusión, hay otros factores que es imposible comprobar, como el tipo de línea base empleado en el cálculo del área, entre otros. Además, prácticamente la mayoría de las referencias han calculado la entalpía mediante un calentamiento menor a 10 K/min, el empleado en el presente trabajo, lo que también puede afectar al resultado.

Por tanto, debido a que hay muchos factores que se desconocen sobre los resultados aportados en los artículos de referencia, no parece viable la evaluación de la metodología propuesta mediante la comparación con la literatura.

Para evaluar la calidad de los resultados en sí mismos, se ha empleado como indicador de calidad el coeficiente de variación (CV), que marca la relación, en porcentaje, entre la desviación estándar y la media, tal y como muestra la ecuación 2:

$$CV = \frac{desv.est}{media} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

El coeficiente de variación permite poder evaluar los resultados obtenidos de varias propiedades que difieren en magnitud y unidades, permitiendo compararlas entre ellas a pesar de sus diferencias. Este indicador da una idea de la repetibilidad de los resultados obtenidos. Valores bajos del coeficiente de variación indican resultados homogéneos, mientras que valores altos indican una dispersión importante de los mismos. La Tabla 5 muestra los valores del coeficiente de variación obtenidos en los resultados experimentales medidos.

Tabla 5. Coeficientes de variación (%) de los resultados experimentales de temperatura y entalpía a presión atmosférica de los materiales estudiados.

Material	N.º muestras	CV de T _m (%)	CV de h _m (%)
PEG6000	4	1.44	10.93
PEG10000	4	1.16	9.38
Ácido esteárico	1	0.11	0.17
Eicosano	4	1.31	9.25
Octadecano	2	3.09	16.48
1-Tetradecanol	1	0.04	0.15
1-Hexadecanol	1	0.10	0.13
1-Octadecanol	1	0.07	0.23
1-Eicosanol	1	0.02	0.15

Caben destacar varios elementos en cuanto a los coeficientes de variación obtenidos que ya se han mencionado líneas arriba. En primer lugar, se observa de nuevo que aquellos materiales que han sido medidos con más de una muestra presentan valores mayores del coeficiente de variación en la temperatura de fusión, debido a la variabilidad de los resultados entre muestras incluso a pesar de haber seguido para todas las muestras del mismo material el mismo procedimiento de medida. A pesar de ello, los valores de CV de los materiales de los que se han medido cuatro muestras presentan valores razonables, lo que indica una buena calidad de los resultados. Llama la atención los valores altos de CV del octadecano, caso en el que, habiendo medido solo dos muestras, los valores son los mayores obtenidos, por encima incluso de los materiales en los que se han medido cuatro muestras. Sin embargo, aparte del hecho de que un porcentaje del 3% sigue siendo razonable, basta volver a la Tabla 3 para observar que los resultados del octadecano presentan valores altos de desviación estándar, sí, pero que éstos también son razonables y no denotan una mala calidad de las medidas realizadas.

En segundo lugar, como ya se ha mencionado también en apartados anteriores, los valores de CV para los resultados de la entalpía son mayores a los obtenidos para la temperatura de fusión, ya que el procedimiento de cálculo del primero depende mucho más de los límites de integración definidos para el área bajo la curva, algo mucho más reactivo a pequeños cambios que la temperatura, con una definición de onset mucho

más sólida y estable. Esto permite afirmar que, con los valores de CV obtenidos, las medidas se pueden considerar de calidad.

3. Referencias

- [1] L. Müller, G. Rubio-Pérez, A. Bach, N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, y J. Worlitschek, «Consistent DSC and TGA Methodology as Basis for the Measurement and Comparison of Thermo-Physical Properties of Phase Change Materials», *Materials*, vol. 13, n.º 4486, p. 20, 2020, doi: doi:10.3390/ma13204486.
- [2] X. Wan, L. Su, y B. Guo, «Design and preparation of novel shapeable PEG/SiO₂/AA shape-stabilized phase change materials based on double-locked network with enhanced heat storage capacity for thermal energy regulation and storage», *Powder Technology*, vol. 353, pp. 98-109, 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.03.045.
- [3] B. Liang, X. Lu, R. Li, W. Tu, Z. Yang, y T. Yuan, «Solvent-free preparation of bio-based polyethylene glycol/wood flour composites as novel shape-stabilized phase change materials for solar thermal energy storage», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 200, n.º April, pp. 110037-110037, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110037.
- [4] Z. Chen, L. Cao, F. Shan, y G. Fang, «Preparation and characteristics of microencapsulated stearic acid as composite thermal energy storage material in buildings», *Energy and Buildings*, vol. 62, pp. 469-474, 2013, doi: 10.1016/j.enbuild.2013.03.025.
- [5] Y. Lin, C. Zhu, y G. Fang, «Synthesis and properties of microencapsulated stearic acid/silica composites with graphene oxide for improving thermal conductivity as novel solar thermal storage materials», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 189, n.º July 2018, pp. 197-205, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2018.10.005.
- [6] S. Seitz y H. Ajiro, «Self-assembling weak polyelectrolytes for the layer-by-layer encapsulation of paraffin-type phase change material icosane», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 190, n.º July 2018, pp. 57-64, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2018.10.012.
- [7] F. Tang, L. Liu, G. Alva, Y. Jia, y G. Fang, «Synthesis and properties of microencapsulated octadecane with silica shell as shape-stabilized thermal energy storage materials», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 160, n.º October 2016, pp. 1-6, 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.10.014.
- [8] H. Wang, L. Zhao, G. Song, G. Tang, y X. Shi, «Organic-inorganic hybrid shell microencapsulated phase change materials prepared from SiO₂/TiC-stabilized pickering emulsion polymerization», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 175, n.º June 2017, pp. 102-110, 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2017.09.015.
- [9] C. Li, H. Yu, Y. Song, H. Liang, y X. Yan, «Preparation and characterization of PMMA/TiO₂ hybrid shell microencapsulated PCMs for thermal energy storage», *Energy*, vol. 167, pp. 1031-1039, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2018.11.038.

- [10] E. Baştürk, D. Yüksel Deniz, y M. V. Kahraman, «Form-stable electrospun nanofibrous mats as a potential phase change material», *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 56, n.º 7, pp. 708-716, 2019, doi: 10.1080/10601325.2019.1600373.

9. Resultados gráficos experimentales de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Índice del capítulo

- 1. EQUIPOS Y MATERIALES**
- 2. RESULTADOS GRÁFICOS EXPERIMENTALES DE DIAGRAMAS DE FASE Y DIAGRAMAS DE TAMMANN**
 - 2.1. ESTEARATO DE ETILO CON ÁCIDO CÁPRICO
 - 2.2. MIRISTATO DE ETILO CON ÁCIDO CÁPRICO
 - 2.3. MIRISTATO DE ETILO CON ÁCIDO LÁURICO
 - 2.4. MIRISTATO DE ETILO CON ÁCIDO UNDECÍLICO
- 3. RESULTADOS GRÁFICOS EXPERIMENTALES DE DIAGRAMAS DINÁMICOS DE TEMPERATURA-TIEMPO-TRANSFORMACIÓN (DTTT)**
 - 3.1. DIAGRAMA DTTT DE LA MEZCLA AL+AP $x = 0$
 - 3.2. DIAGRAMA DTTT DE LA MEZCLA AL+AP $x = 0.16$
 - 3.3. DIAGRAMA DTTT DE LA MEZCLA AL+AP $x = 0.25$
- 4. REFERENCIAS**

1. Equipos y materiales

El presente Capítulo recoge los resultados gráficos experimentales desarrollados mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) con el equipo *DSC 214 Polyma* de la marca NETZSCH ubicado en el laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos (UBU), tal y como se ha descrito en el Capítulo 3. Aquí se incluyen, por un lado, los diagramas de fase y de Tammann de las mezclas binarias estudiadas y, por otro, los ejemplos de diagramas DTTT desarrollados a partir de una mezcla binaria para tres de sus concentraciones.

La Tabla 1 recoge la información principal de los compuestos químicos empleados para la realización de la mezcla, todos ellos provistos por Sigma Aldrich, incluyendo la información ofrecida por el proveedor.

Tabla 1. PCMs empleados en el estudio y desarrollo de resultados gráficos mediante DSC, incluyendo la información principal ofrecida por el proveedor.

Nombre	Fórmula	N.º CAS	T fusión (°C)	Pureza (%)
Ácido nonanoico (ácido pelargónico – AP)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	112-05-0	9	≥ 96
Ácido decanoico (ácido cáprico – AC)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	334-48-5	27 – 32	≥ 98
Ácido undecanoico (ácido undecílico - AU)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	112-37-8	28 – 31	≥ 99
Ácido dodecanoico (ácido láurico – AL)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	143-07-7	44 – 46	98
Tetradecanoato de etilo (miristato de etilo – ME)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOC}_2\text{H}_5$	124-06-1	11 – 12	≥ 98
Octadecanoato de etilo (estearato de etilo – EE)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOC}_2\text{H}_5$	111-61-5	34 – 38	≥ 97

Para este estudio, se ha seguido la metodología de medida de muestras DSC propuesta en el Capítulo 3, por lo que las muestras han sido medidas a dos velocidades diferentes: 10 y 2 K/min. Para la realización de diagramas de fase, conviene emplear velocidades bajas, para que todas las transiciones tengan tiempo de llevarse a cabo por completo. Esa es la razón por la que, para los resultados mostrados a continuación, se han empleado solo las curvas DSC de calentamiento medidas a 2 K/min.

2. Resultados gráficos experimentales de diagramas de fase y diagramas de Tammann

Son cuatro las mezclas que han sido evaluadas por medio de la técnica DSC para el desarrollo gráfico de los diagramas de fase y los diagramas de Tammann, tal y como recoge la Tabla 2. Como se puede observar, el criterio seguido ha sido el estudio de

mezclas binarias de un éster de ácido graso con un ácido graso, de los cuales apenas existe información disponible, ya que no muchas han sido reportadas [1].

Tabla 2. Mezclas evaluadas mediante DSC para el desarrollo de los diagramas de fase y diagramas de Tammann.

Nombre de la mezcla	Componentes de la mezcla
EE + AC	Estearato de etilo y ácido cáprico
ME + AC	Miristato de etilo y ácido cáprico
ME + AL	Miristato de etilo y ácido láurico
ME + AU	Miristato de etilo y ácido undecílico

Por la naturaleza de los compuestos químicos empleados, es previsible que el comportamiento de la mezcla sea el de un punto eutéctico simple (Capítulo 2) o alguno similar. La localización teórica de la concentración eutéctica de cada una de las mezclas se ha realizado empleando el modelo predictivo para disoluciones ideales descrito en el Capítulo 3, Ecuación 15. La Tabla 3 recoge la información relativa a cada componente con la que se ha alimentado dicho modelo, obtenidos a partir de diversas bases de datos de referencia [2]–[4].

Tabla 3. Valores empleados de la masa molar (g/mol), la temperatura de fusión (K) y la entalpía de fusión (J/mol) en el modelo predictivo para disoluciones ideales (Cap. 3, Ec. 15) para identificar la fracción molar de la concentración eutéctica. Los datos en esta tabla se dan en las unidades requeridas por la ecuación indicada.

Compuesto	Masa molar (g/mol)	T fusión (K)	H fusión (J/mol)
Ácido cáprico	172.26	304.75	28300
Ácido undecílico	186.29	301.75	25980
Ácido láurico	200.32	315.95	38261
Estearato de etilo	312.53	307.20	59830
Miristato de etilo	256.42	285.45	42823

2.1. Estearato de etilo con ácido cáprico

Según el modelo predictivo de disolución ideal (Cap. 3, Ec. 15), el eutéctico de la mezcla binaria estearato de etilo con ácido cáprico se encuentra en la fracción molar $x = 0.340$. La Figura 1 muestra la curva de líquido según este modelo predictivo.

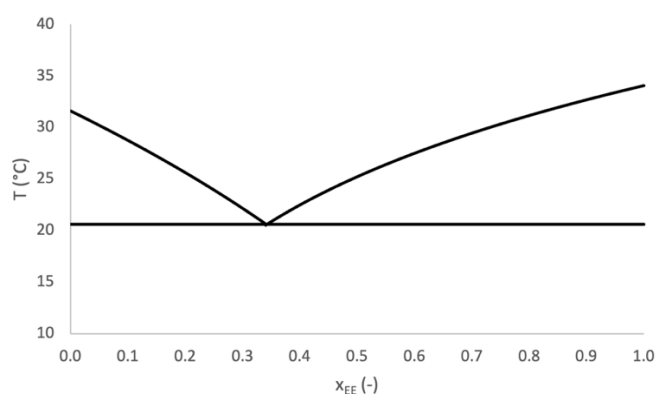


Figura 49. Línea de líquido y eutéctico de la mezcla estearato de etilo con ácido cáprico según el modelo predictivo de disolución ideal, con la concentración del punto eutéctico según dicho modelo en $x = 0.340$.

En esta mezcla, además de las once fracciones molares evaluadas en todas las mezclas, tal y como se ha indicado en el Capítulo 3, se ha preparado y medido de forma excepcional también la concentración eutéctica teórica calculada. La Figura 2 muestra el conjunto completo de curvas DSC analizadas en esta mezcla, una por cada concentración.

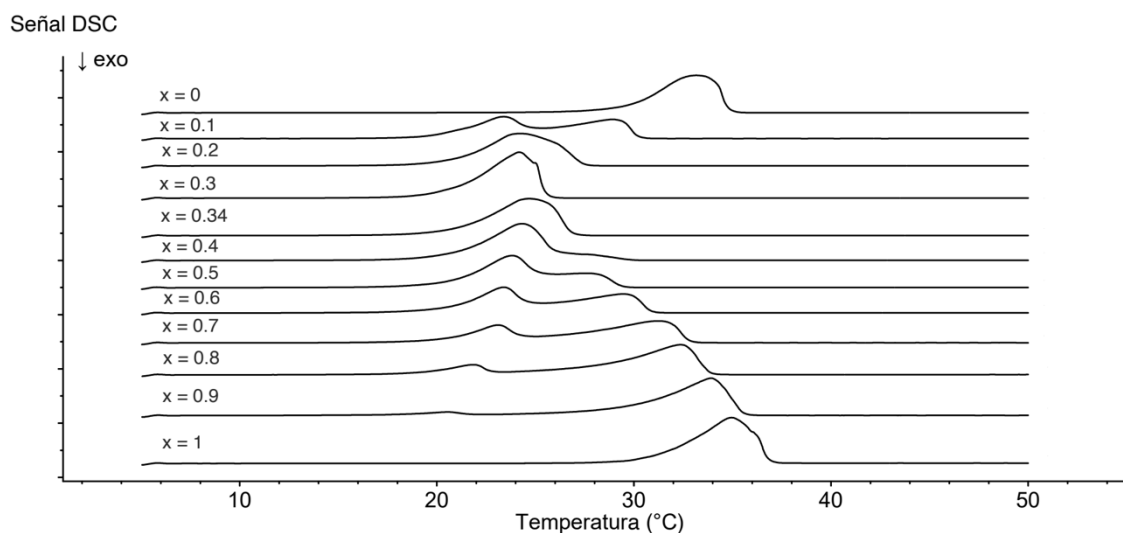


Figura 50. Curvas DSC de cada una de las concentraciones estudiadas de la mezcla estearato de etilo con ácido cáprico.

Tras analizar las curvas y extraer los resultados, se ha llegado a la conclusión de que esta mezcla presenta un comportamiento de punto eutéctico simple. La Tabla 4 recoge los resultados experimentales (temperatura y entalpía) de todas transiciones identificadas en las diversas concentraciones.

Tabla 4. Resultados experimentales de temperatura (T , en $^{\circ}\text{C}$) y entalpía (h , en J/g) de todas las transiciones identificadas mediante DSC en la mezcla estearato de etilo con ácido cáprico para todas las concentraciones evaluadas, de las cuales se muestran las concentraciones buscadas (x_{EEth}) y las preparadas experimentalmente (x_{EEexp}). T_{eut} , h_{eut} : eutéctico. T_{fus} , h_{fus} : fusión.

x_{EEth} (-)	x_{EEexp} (-)	Temperaturas		Entalpías	
		T_{eut} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{fus} ($^{\circ}\text{C}$)	h_{eut} (J/g)	h_{fus} (J/g)
0.0	0.0000	-	33.2	-	152.7
0.1	0.0999	23.4	28.9	84.2	75.4
0.2	0.2000	24.3	25.8	134.4	25.8
0.3	0.3000	24.2	25	148.4	15.0
0.34	0.3400	24.7	-	163.4	-
0.4	0.3998	24.3	27.6	154.8	8.7
0.5	0.4997	23.8	27.6	150.8	20.1
0.6	0.5998	23.4	29.5	91.1	82.0
0.7	0.6999	23.1	31.2	61.1	116.2
0.8	0.7995	21.8	32.4	30.7	146.9
0.9	0.8990	20.5	33.9	10.8	168.8
1.0	1.0000	-	34.9	-	183.6

La Figura 3 muestra el diagrama de fase de la mezcla evaluada, en la cual las líneas discontinuas son meras guías visuales. La Figura 4, por su parte, muestra el correspondiente diagrama de Tammann de la misma mezcla.

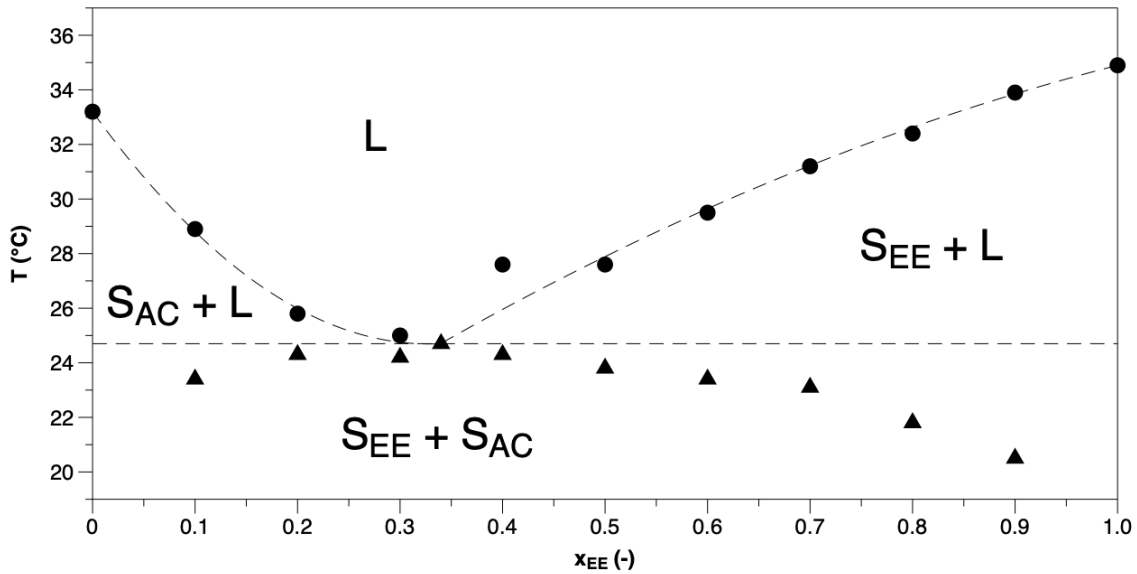


Figura 51. Puntos experimentales de las temperaturas (°C) de las transiciones detectadas y diagrama de fase de la mezcla estearato de etilo con ácido cáprico: transición de fusión (●), transición del eutéctico (▲), líquido (L), estearato de etilo en estado sólido (S_{EE}) y ácido cáprico en estado sólido (S_{AC}). Las líneas discontinuas son meras guías visuales.

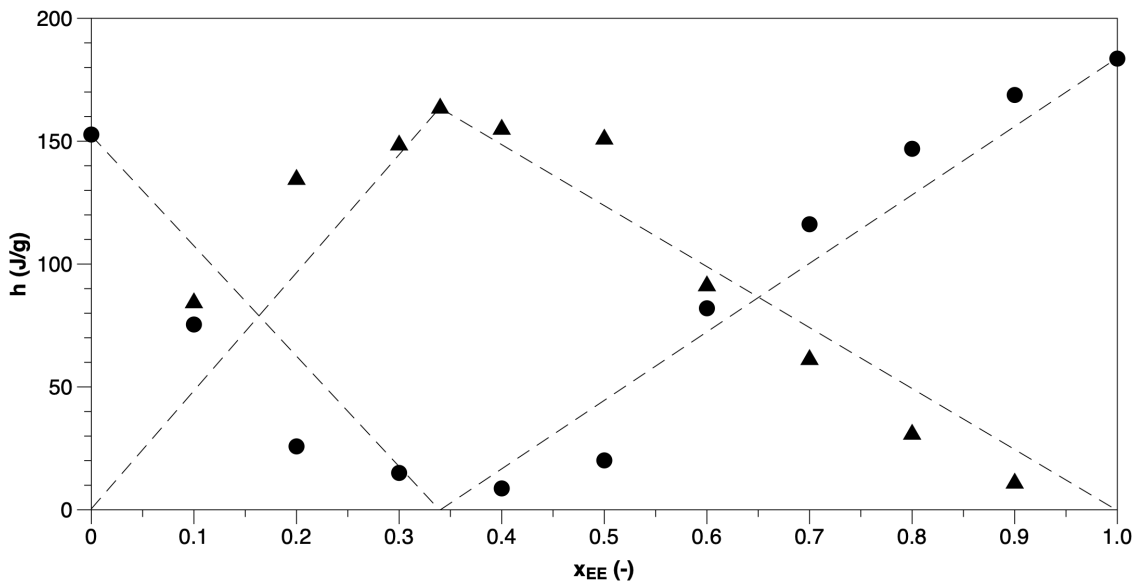


Figura 52. Puntos experimentales de las entalpías (J/g) de las transiciones detectadas y diagrama de Tammann de la mezcla estearato de etilo con ácido cáprico: transición de fusión (●), transición del eutéctico (▲). Las líneas discontinuas son meras guías visuales.

Como ya se ha indicado, los resultados experimentales indican que la mezcla estearato de etilo con ácido cáprico muestra un comportamiento de punto eutéctico simple, por lo que solo dos transiciones son identificadas: la del eutéctico y la de la fusión. En el diagrama de fase (Figura 3), se observa cómo a medida que aumenta la concentración de estearato de etilo, la temperatura de la transición del eutéctico disminuye, alejándose

del esperado comportamiento horizontal a lo largo de la línea discontinua del eutéctico. Esto puede deberse a la velocidad de calentamiento de la metodología de medida, 2 K/min. Si bien esta velocidad es pequeña, sería interesante comprobar si con velocidades de calentamiento de 1 K/min mejoran los resultados.

Cabe destacar también que, según la literatura [5], el estearato de etilo presenta polimorfismo, el cual ha sido identificado experimentalmente en la curva DSC del compuesto puro. Sin embargo, este fenómeno no se ha representado en el diagrama de fase por desaparecer al aumentar la cantidad de ácido cáprico, de forma que deja de manifestarse al alejarse de la concentración $x = 1$ del estearato de etilo puro.

El ajuste de los datos experimentales se ha realizado aplicando la ecuación de Van Laar, el modelo de Wilson y el modelo NRTL (Capítulo 3). La Tabla 5 recoge los valores experimentales obtenidos por mínimos cuadrados de los parámetros correspondientes a cada ajuste, además de la desviación cuadrática media resultante.

Tabla 5. Valores experimentales obtenidos por mínimos cuadrados de los parámetros correspondientes a cada uno de los tres tipos de ajustes realizados (Ec. de Van Laar, modelo de Wilson y modelo NRTL) de la mezcla estearato de etilo con ácido cáprico, además de la desviación cuadrática media para evaluar la calidad de cada ajuste.

AJUSTE	PARÁMETRO 1	PARÁMETRO 2	RMSD (°C)
Ecuación de Van Laar	A (-)	B (-)	1.0936
	2.2209	2.7853	
Modelo de Wilson	$\lambda_{12}-\lambda_{11}$ (J/mol)	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$ (J/mol)	2.7400
	-4596.6	2431.2	
Modelo NRTL	$g_{12}-g_{22}$ (J/mol)	$g_{21}-g_{11}$ (J/mol)	1.2924
	5132.9	3002.2	

La Figura 5 muestra los resultados experimentales de los puntos de fusión junto a los tres ajustes evaluados, representados gráficamente mediante su curva de líquido correspondiente. Como se puede observar, el peor ajuste es el ofrecido por el modelo de Wilson, ya que no ubica correctamente la concentración del eutéctico, situándolo en $x = 0.6$ cuando en realidad se encuentra en $x = 0.34$. Por eso es razonable que su valor de RMSD sea el mayor de los tres ajustes. En cuanto a la ecuación de Van Laar y el modelo NRTL, presentan valores menores y parecidos de RMSD, ya que se ajustan bien a los resultados experimentales en las zonas laterales del diagrama de fase, en concentraciones cercanas a $x = 0$ y $x = 1$. Sin embargo, aunque estos modelos ubican adecuadamente la zona del eutéctico, no aciertan a descender hasta las temperaturas correspondientes, por lo que el eutéctico según estos ajustes presenta temperaturas de fusión mayores a las experimentales.

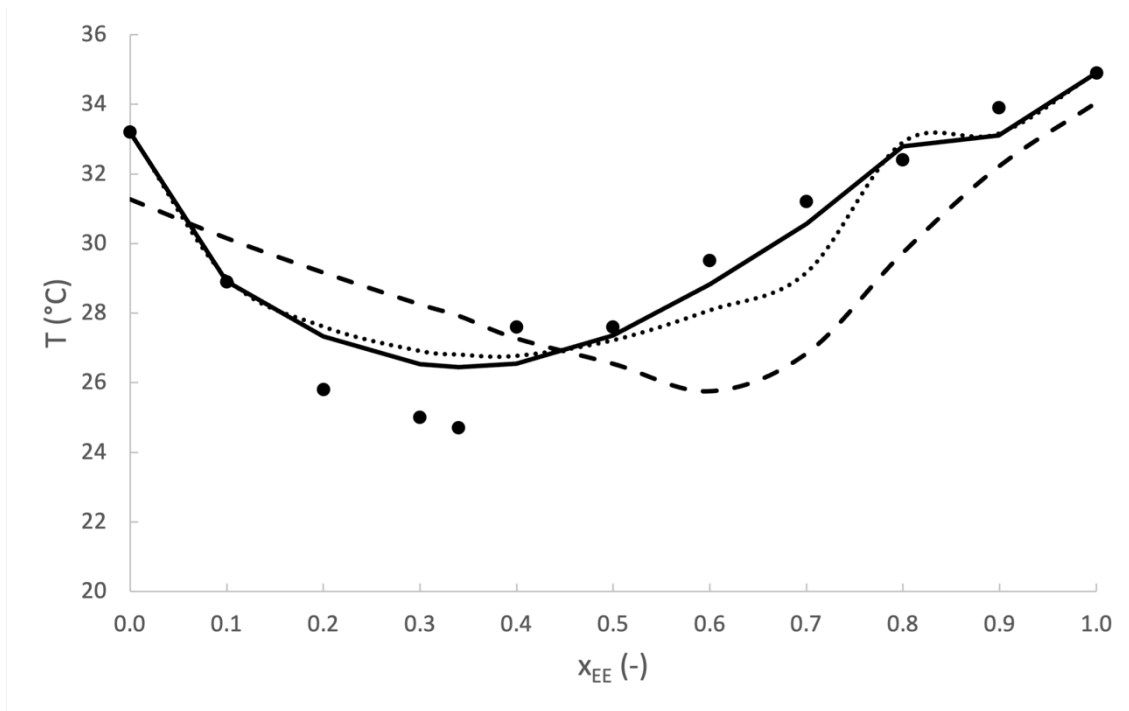


Figura 53. Representación gráfica de los puntos experimentales de fusión (●, en °C) y los tres tipos de ajustes evaluados: ecuación de Van Laar (—), modelo de Wilson (---) y modelo NRTL (.....) para la mezcla estearato de etilo con ácido cáprico.

2.2. Miristato de etilo con ácido cáprico

La Figura 6 muestra la representación gráfica de los resultados de temperatura de fusión predichos según el modelo predictivo de disolución ideal (Cap. 3, Ec. 15) para la mezcla miristato de etilo con ácido cáprico, según el cual el eutéctico se localiza en la concentración $x = 0.615$.

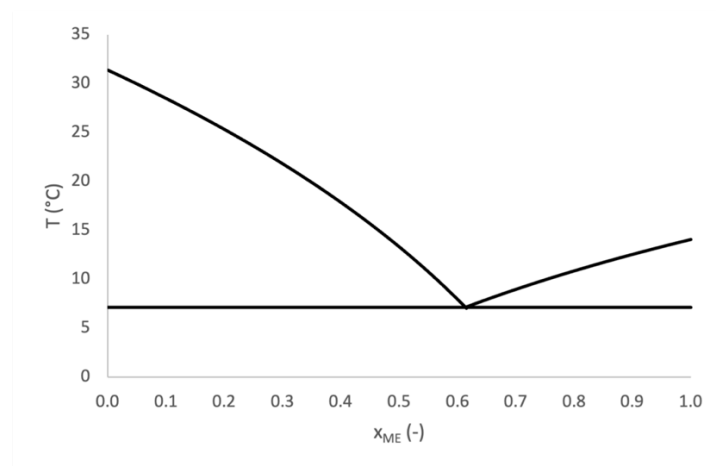


Figura 54. Línea de líquido y eutéctico de la mezcla miristato de etilo con ácido cáprico según el modelo predictivo de disolución ideal, con la concentración del punto eutéctico según dicho modelo en $x = 0.615$.

En esta mezcla se han evaluado las once concentraciones especificadas en la metodología descrita en el Capítulo 3. La Figura 7 muestra las señales DSC medidas en conjunto para el rango completo de concentraciones.

Señal DSC

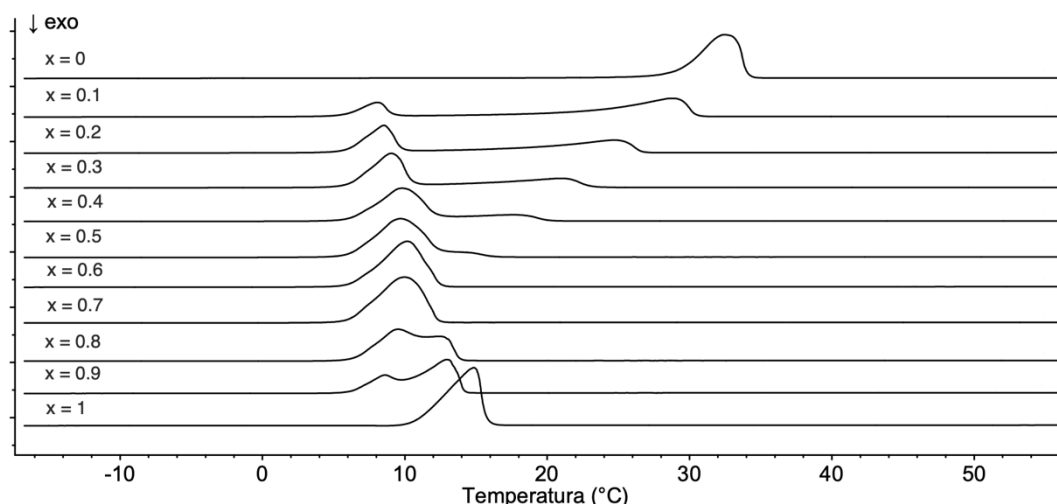


Figura 55. Curvas DSC de cada una de las concentraciones estudiadas de la mezcla miristato de etilo con ácido cáprico.

Tras analizar la curva y extraer los resultados, se ha procedido a considerar el diagrama de fase de esta mezcla como un sistema con punto eutéctico simple. Sin embargo, el análisis de las curvas DSC muestra que existen otros picos de menor tamaño, que pueden corresponder a otras transiciones. Poder identificar correctamente la naturaleza de dichas transformaciones requeriría más equipamiento que un solo DSC, por lo que dichas transformaciones se incluyen en el diagrama solo como referencia. Es probable que el diagrama de fase de la mezcla miristato de etilo con ácido cáprico sea más compleja que la de un sistema eutéctico simple. La temperatura y la entalpía de todas las transformaciones identificadas aparecen reflejados en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados experimentales de temperatura (T , en $^{\circ}\text{C}$) y entalpía (h , en J/g) de todas las transiciones identificadas mediante DSC en la mezcla miristato de etilo con ácido cáprico para todas las concentraciones evaluadas, de las cuales se muestran las concentraciones buscadas (X_{MEth}) y las preparadas experimentalmente (X_{MEexp}). T_{eut} , h_{eut} : eutéctico. T_{fus} , h_{fus} : fusión; T_i , h_i : otras transiciones.

X_{ME} (-)	X_{MEth} (-)	Temperaturas				Entalpías			
		T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	T_{eut} ($^{\circ}\text{C}$)	T_2 ($^{\circ}\text{C}$)	T_{fus} ($^{\circ}\text{C}$)	h_1 (J/g)	h_{eut} (J/g)	h_2 (J/g)	h_{fus} (J/g)
0.0	0.0000	-	-	-	32.5	-	-	-	161.2
0.1	0.0999	-	8.1	-	28.8	-	37.3	-	131.2
0.2	0.1996	7.2	8.5	-	24.8	15.4	57.8	-	101.1
0.3	0.3008	7.7	9.1	-	21.0	24.7	83.3	-	69.0
0.4	0.4011	7.9	9.8	11.9	17.7	19.4	108.6	11.3	35.6
0.5	0.4990	7.7	9.7	11.4	14.7	21.9	125.3	21.9	11.8
0.6	0.6001	7.7	10.2	11.0	11.8	18.9	125.7	22.5	7.5
0.7	0.6982	7.3	10.0	11.1	11.9	14.5	145.6	21.9	2.8
0.8	0.7999	8.2	9.5	-	12.4	22.2	96.0	-	41.6
0.9	0.8997	7.6	8.6	-	12.9	10.6	36.3	-	92.2
1.0	1.0000	-	-	-	14.8	-	-	-	180.3

En la Figura 8 se muestra el diagrama de fase de la mezcla miristato de etilo con ácido cáprico, y en la Figura 9 su diagrama de Tammann, en los que las líneas discontinuas son solo guías para la vista.

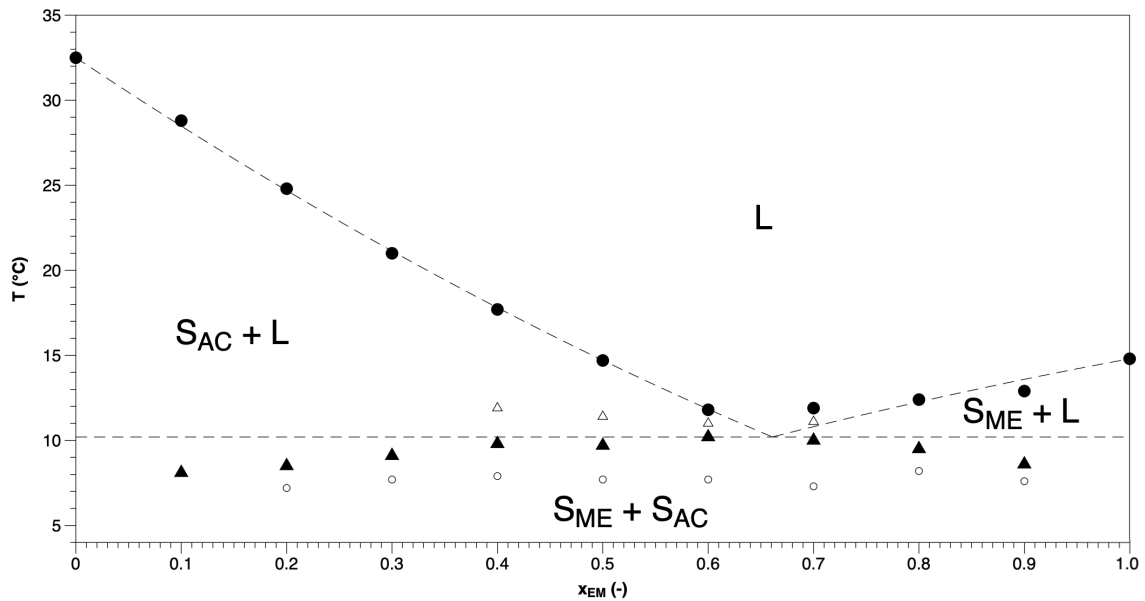


Figura 56. Puntos experimentales de las temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) de las transiciones detectadas y diagrama de fase de la mezcla miristato de etilo con ácido cáprico: transición de fusión (\bullet), transición del eutéctico (\blacktriangle), otras transiciones (\circ , \triangle), líquido (L), miristato de etilo en estado sólido (S_{ME}) y ácido cáprico en estado sólido (S_{AC}). Las líneas discontinuas son meras guías visuales.

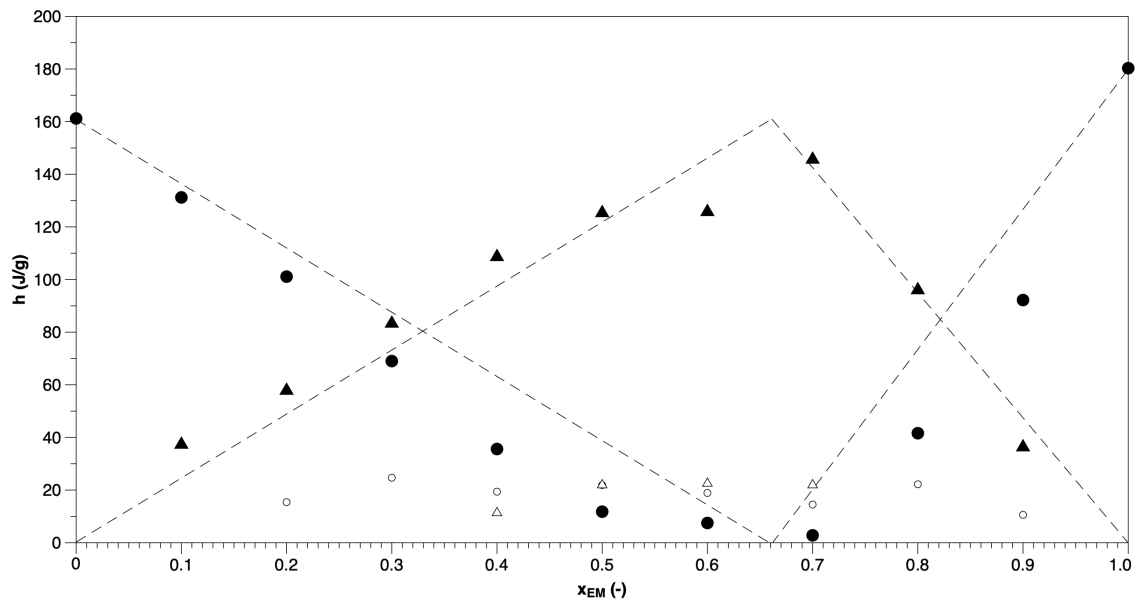


Figura 57. Puntos experimentales de las entalpías (J/g) de las transiciones detectadas y diagrama de Tammann de la mezcla miristato de etilo con ácido cáprico: transición de fusión (\bullet), transición del eutéctico (\blacktriangle), otras transiciones (\circ , \triangle). Las líneas discontinuas son meras guías visuales.

Según el diagrama de Tammann experimental, la concentración del eutéctico se encuentra en $x = 0.661$, ubicándolo en una concentración ligeramente mayor que la ofrecida por el modelo teórico del sistema ideal ($x = 0.615$). Cabe destacar de las otras transformaciones no identificadas (transformación 1, \circ , y transformación 2, \triangle en la

Figura 9) el hecho de que la transformación 1 muestra claramente un comportamiento independiente de la concentración, tanto a nivel de temperatura como de entalpía, ya que, en ambos casos, presenta valores uniformes. Sin embargo, es posible que la transformación 2 presente un comportamiento dependiente de la concentración en el diagrama de Tammann a pesar de ser uniforme en los valores de temperatura (diagrama de fase). Sin embargo, para poder trazar una línea discontinua dependiente de la concentración (como las representadas para la fusión y el eutéctico en la Figura 9) para esta transformación, se requerirían más puntos de los disponibles, de forma que el comportamiento creciente-decreciente pudiera ser identificado y representado con precisión.

Según la literatura [6], el miristato de etilo es un compuesto químico que también presenta polimorfismo. Sin embargo, este no ha sido observado en la curva DSC de dicho compuesto para esta mezcla, lo que probablemente se debe a que la temperatura de calentamiento empleada de 2 K/min es demasiado elevada, resultando entonces oportuno el repetir la medida con velocidades menores de 1 K/min.

Los tres mismos modelos de ajuste empleados en la mezcla previamente descrita han sido empleados para evaluar los resultados experimentales de la mezcla miristato de metilo con ácido cáprico. La Tabla 7 muestra los valores experimentales obtenidos mediante ajuste por mínimos cuadrados de los parámetros de ajuste de cada uno de los tres tipos de ajustes: ecuación de Van Laar, modelo de Wilson y modelo NRTL (Capítulo 3).

Tabla 7. Valores experimentales obtenidos por mínimos cuadrados de los parámetros correspondientes a cada uno de los tres tipos de ajustes realizados (Ec. de Van Laar, modelo de Wilson y modelo NRTL) de la mezcla miristato de etilo con ácido cáprico, además de la desviación cuadrática media para evaluar la calidad de cada ajuste.

AJUSTE	PARÁMETRO 1	PARÁMETRO 2	RMSD (°C)
Ecuación de Van Laar	A (-)	B (-)	0.60445
	0.43634	1.9092	
Modelo de Wilson	$\lambda_{12}-\lambda_{11}$ (J/mol)	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$ (J/mol)	1.3753
	-1482.2	1059.0	
Modelo NRTL	$g_{12}-g_{22}$ (J/mol)	$g_{21}-g_{11}$ (J/mol)	0.45845
	6766.3	-1927.0	

La Figura 10 muestra la representación gráfica de los tres tipos de ajuste junto a los datos experimentales. Como se puede observar, los tres modelos se ajustan bastante bien en los extremos del diagrama de fase, pero el modelo de Wilson falla a la hora de representar la zona del eutéctico, a la que asigna temperaturas inferiores a las reales. De ahí que el RMSD de este modelo sea el más alto. En cuanto a los otros dos (Van Laar y NRTL), ambos se ajustan muy bien para todo el rango de concentraciones, superponiéndose prácticamente en todo momento. Sin embargo, según sus valores de RMSD, el modelo NRTL se ajusta un poco mejor que la ecuación de Van Laar.

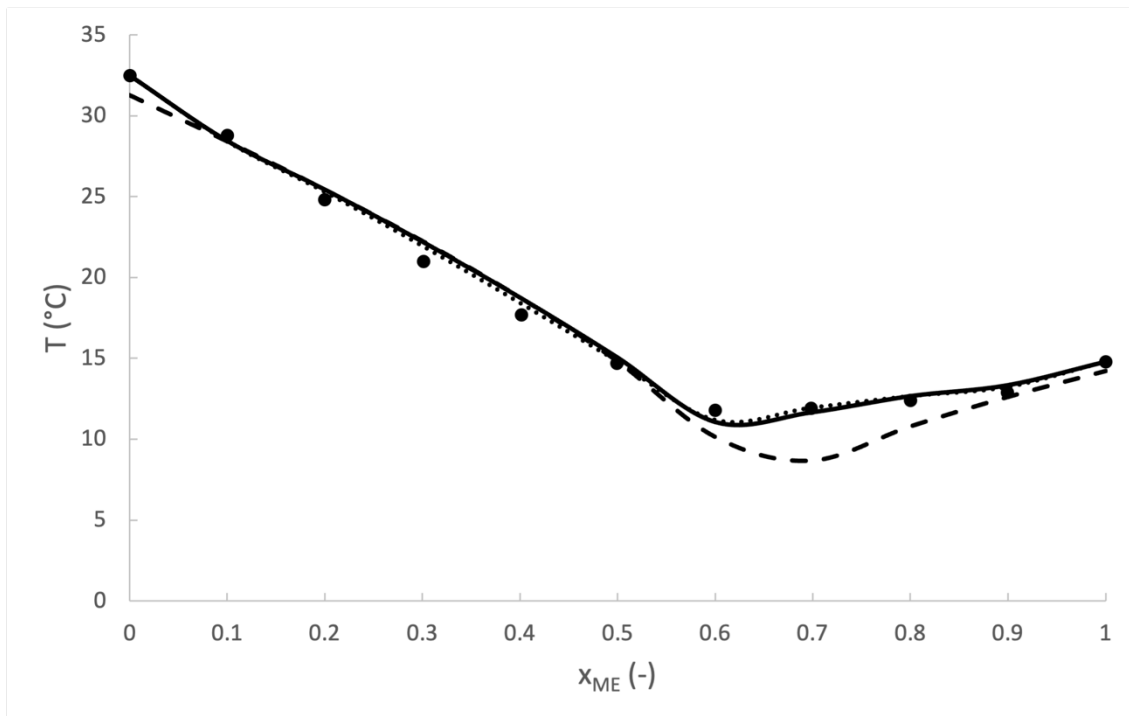


Figura 58. Representación gráfica de los puntos experimentales de fusión (●, en °C) y los tres tipos de ajustes evaluados: ecuación de Van Laar (—), modelo de Wilson (----) y modelo NRTL (.....) para la mezcla miristato de etilo con ácido cáprico.

2.3. Miristato de etilo con ácido láurico

De acuerdo al modelo predictivo de disolución ideal (Cap. 3, Ec. 15), la mezcla miristato de etilo con ácido láurico presenta un eutéctico teórico en la concentración $x = 0.820$, tal y como se muestra de forma gráfica en la Figura 11.

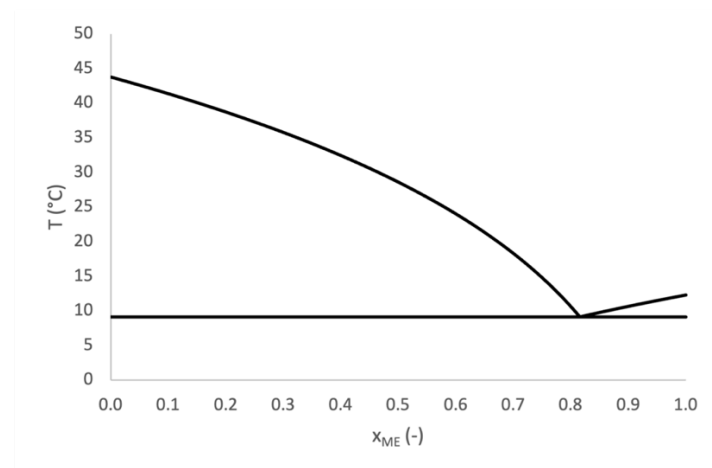


Figura 59. Línea de líquido y eutéctico de la mezcla miristato de etilo con ácido láurico según el modelo predictivo de disolución ideal, con la concentración del punto eutéctico según dicho modelo en $x = 0.820$.

De esta mezcla también se han estudiado solamente las once concentraciones especificadas en el procedimiento de medida seguido, descrito en el Capítulo 3. En la Figura 12 se muestra el conjunto de todas las curvas DSC obtenidas, correspondientes a cada una de las concentraciones estudiadas.

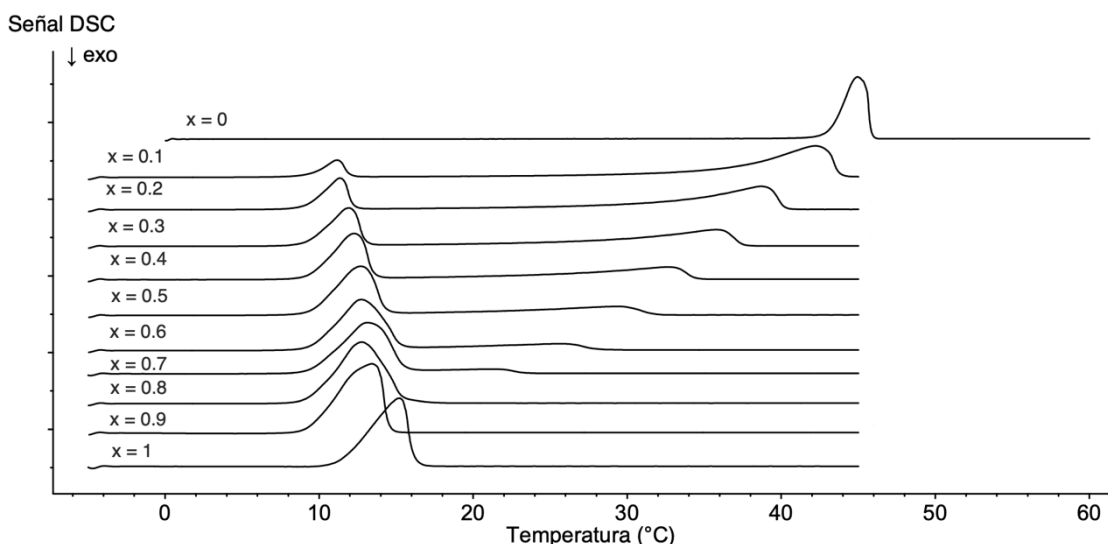


Figura 60. Curvas DSC de cada una de las concentraciones estudiadas de la mezcla miristato de etilo con ácido láurico.

También en la mezcla miristato de etilo con ácido láurico se ha considerado el sistema como uno con punto eutéctico simple, si bien existen otras dos transformaciones cuyos resultados se han registrado también, tanto de temperatura como de entalpía, tal y como refleja la Tabla 8. Sin embargo, como ya se ha mencionado, estas dos transformaciones no han podido identificarse por el hecho de contar solo con un equipo DSC para la caracterización de esta mezcla. Sería necesario recurrir a otras técnicas complementarias.

Tabla 8. Resultados experimentales de temperatura (T , en $^{\circ}\text{C}$) y entalpía (h , en J/g) de todas las transiciones identificadas mediante DSC en la mezcla miristato de etilo con ácido láurico para todas las concentraciones evaluadas, de las cuales se muestran las concentraciones buscadas (x_{Meth}) y las preparadas experimentalmente (x_{Meexp}). T_{eut} , h_{eut} : eutéctico. T_{fus} , h_{fus} : fusión; T_i , h_i : otras transiciones.

x_{ME} (-)	x_{Meth} (-)	Temperaturas				Entalpías			
		T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	T_{eut} ($^{\circ}\text{C}$)	T_2 ($^{\circ}\text{C}$)	T_{fus} ($^{\circ}\text{C}$)	h_1 (J/g)	h_{eut} (J/g)	h_2 (J/g)	h_{fus} (J/g)
0.0	0.0000	-	-	-	45.0	-	-	-	177.4
0.1	0.1000	-	11.2	-	42.2	-	24.3	-	154.3
0.2	0.2000	10.6	11.4	12.0	38.7	15.8	29.5	3.1	129.1
0.3	0.3002	10.7	11.9	12.7	35.8	17.1	50.3	4.3	106.4
0.4	0.4002	10.7	12.2	12.9	32.7	15.5	64.8	14.5	83.9
0.5	0.4997	11.2	12.7	13.5	29.5	23.0	76.8	17.8	60.8
0.6	0.5999	11.0	12.7	13.7	25.6	18.9	88.3	35.1	25.6
0.7	0.7002	11.3	13.1	14.2	21.2	23.8	97.6	29.9	17.6
0.8	0.7995	10.6	12.8	14.7	15.8	17.9	146.1	10.1	2.9
0.9	0.8992	10.8	13.4	14.1	-	21.1	147.7	8.6	-
1.0	1.0000	-	-	-	15.2	-	-	-	151.3

En la Figura 13 se muestra el diagrama de fase obtenido con los puntos experimentales para la mezcla miristato de etilo con ácido láurico, y en la Figura 14 se muestra su correspondiente diagrama de Tammann. Las líneas discontinuas tienen como único cometido guiar la vista del lector.

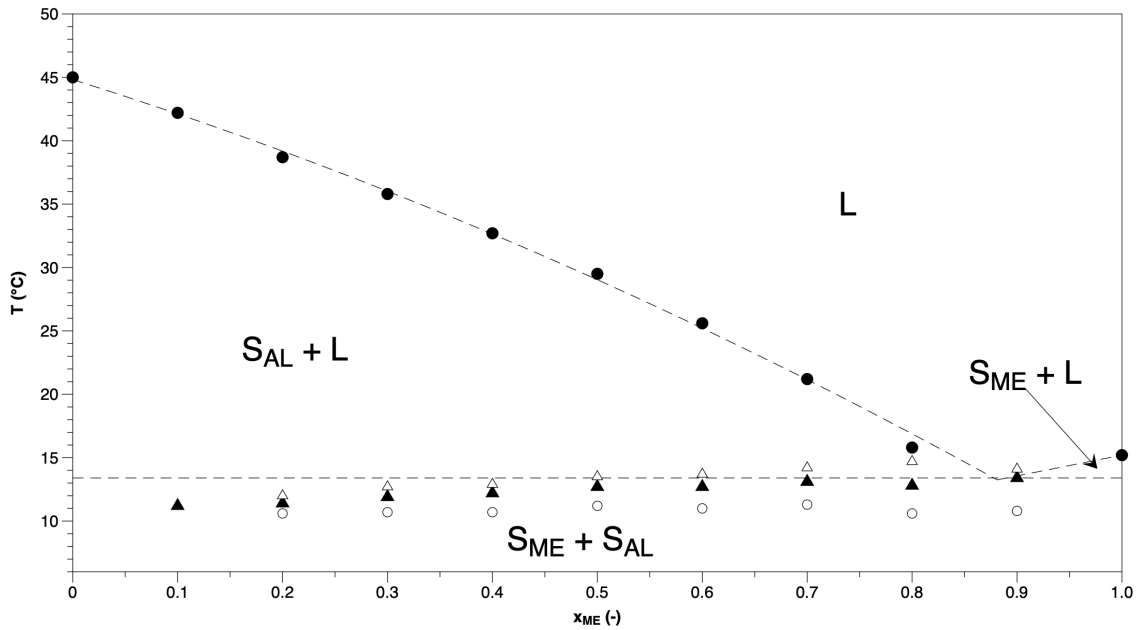


Figura 61. Puntos experimentales de las temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) de las transiciones detectadas y diagrama de fase de la mezcla miristato de etilo con ácido láurico: transición de fusión (\bullet), transición del eutéctico (\blacktriangle), otras transiciones (\circ , \triangle), líquido (L), miristato de etilo en estado sólido (S_{ME}) y ácido láurico en estado sólido (S_{AL}). Las líneas discontinuas son meras guías visuales.

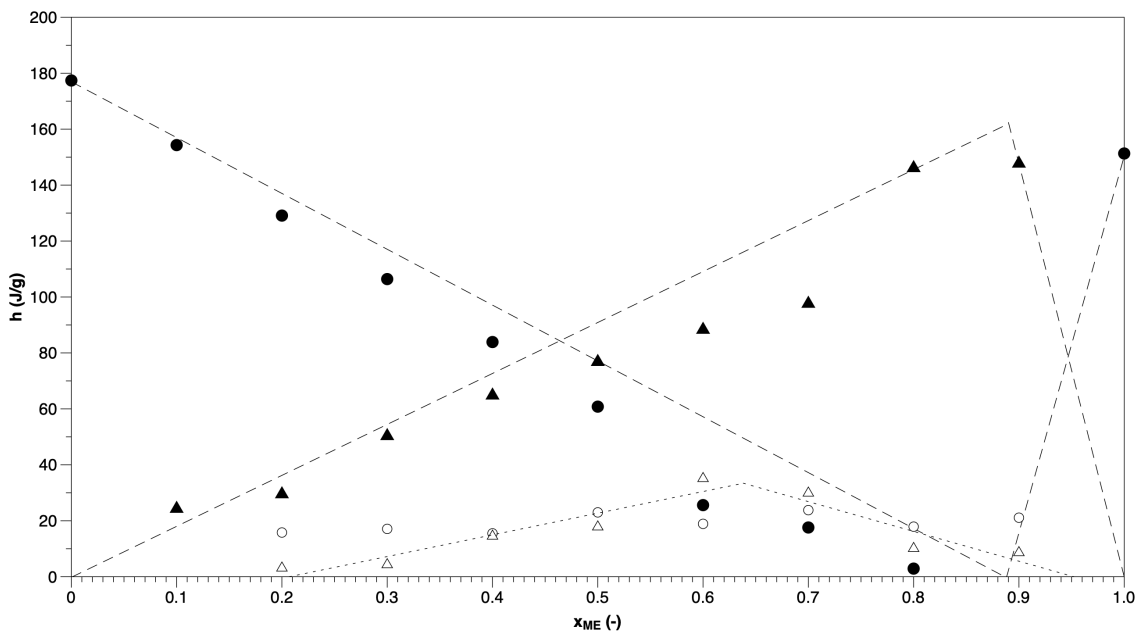


Figura 62. Puntos experimentales de las entalpías (J/g) de las transiciones detectadas y diagrama de Tammann de la mezcla miristato de etilo con ácido láurico: transición de fusión (\bullet), transición del eutéctico (\blacktriangle), otras transiciones (\circ , \triangle). Las líneas discontinuas son meras guías visuales.

Los puntos experimentales de entalpía del diagrama de Tammann ubican el punto eutéctico en una concentración $x = 0.890$, de nuevo mayor a la predicha por el modelo predictivo de disolución ideal ($x = 0.820$). Los puntos relativos a la fusión y el eutéctico presentan un comportamiento esperable y lógico. En cuanto a las otras dos transformaciones, de nuevo igual que en el caso anterior, la transformación 1 (\circ en las Imágenes 13 y 14) presenta un comportamiento uniforme tanto en temperatura como en entalpía. En cuanto a la transformación 2, presenta un comportamiento uniforme en

la temperatura (Δ en la Figura 13) pero un comportamiento dependiente de la concentración en la entalpía (Δ en la Figura 14), tal y como lo refleja la línea punteada. Esto muestra las distintas naturalezas que presentan estas dos transformaciones, pero sería necesario disponer de otras técnicas complementarias, como ya se ha dicho, para poder definir de forma específica dicha naturaleza.

De nuevo, se han empleado la ecuación de Van Laar, el modelo de Wilson y el modelo NRTL para ajustar los resultados experimentales obtenidos mediante mínimos cuadrados. La Tabla 9 recoge los valores numéricos obtenidos para cada uno de los parámetros de los tres tipos de ajustes estudiados, además de la desviación cuadrática media (RMSD).

Tabla 9. Valores experimentales obtenidos por mínimos cuadrados de los parámetros correspondientes a cada uno de los tres tipos de ajustes realizados (Ec. de Van Laar, modelo de Wilson y modelo NRTL) de la mezcla miristato de etilo con ácido láurico, además de la desviación cuadrática media para evaluar la calidad de cada ajuste.

AJUSTE	PARÁMETRO 1	PARÁMETRO 2	RMSD (°C)
Ecuación de Van Laar	A (-)	B (-)	1.4782
	1.1254	7.7380	
Modelo de Wilson	$\lambda_{12}-\lambda_{11}$ (J/mol)	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$ (J/mol)	3.2294
	33540	3507.0	
Modelo NRTL	$g_{12}-g_{22}$ (J/mol)	$g_{21}-g_{11}$ (J/mol)	1.6302
	16027	186.70	

La representación gráfica de los ajustes estudiados aparece mostrada en la Figura 15. Como se puede observar, tanto la ecuación de Van Laar como los modelos de Wilson y NRTL se ajustan bien a los resultados experimentales en el rango de concentraciones desde $x = 0$ hasta $x = 0.6$, punto a partir del cual, por la presencia del eutéctico, la distribución del punto de fusión cambia de tendencia, generando diferencias con respecto a los ajustes. Los tres ajustes parecen ubicar el eutéctico en concentraciones menores a la experimental, si bien los tres modelos fallan a la hora de representar fidedignamente el comportamiento eutéctico de la mezcla. Según los valores de RMSD obtenidos, la que mejor de ajusta es la ecuación de Van Laar, seguida por poco por el modelo NRTL. En cuanto al modelo de Wilson, se descarta de los dos anteriores con valores de RMSD mayores. En este caso, es razonable que los ajustes se comporten de esta manera, ya que el eutéctico se encuentra muy desplazado a la izquierda, cerca de la concentración $x = 1$, por lo que la rama de los ajustes correspondiente a la rama del ácido láurico apenas tiene influencia, teniendo que basarse para el ajuste del eutéctico en la rama del miristato de etilo que. Inevitablemente, se desvía del comportamiento eutéctico en dichas concentraciones.

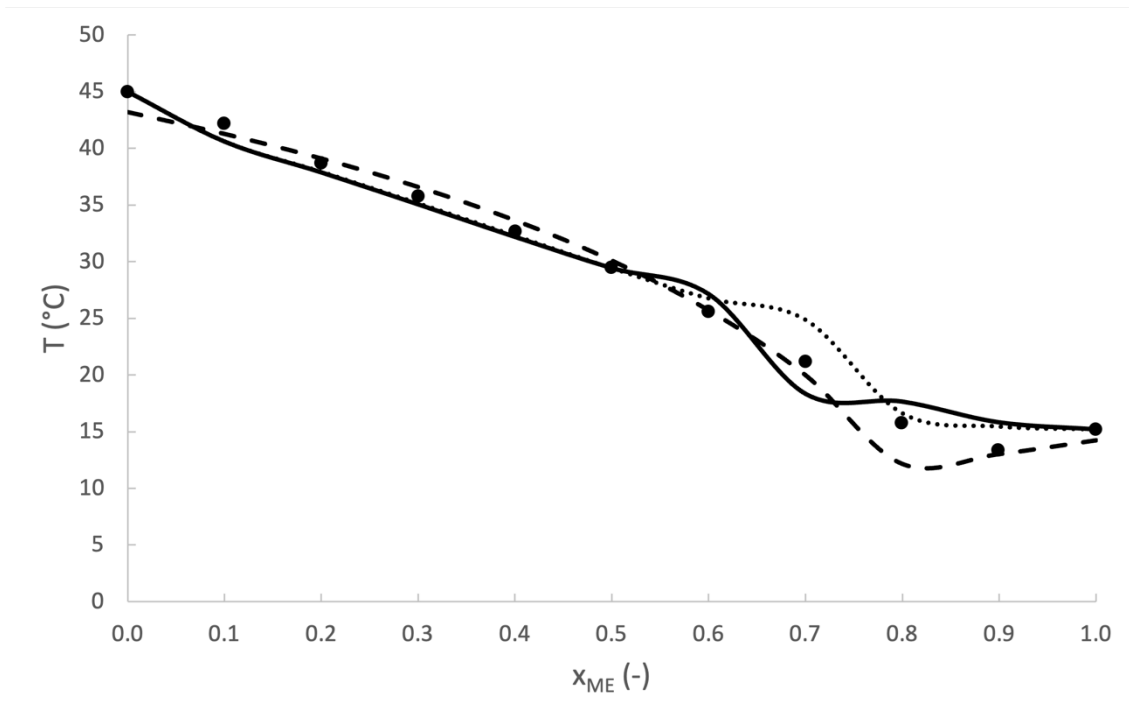


Figura 63. Representación gráfica de los puntos experimentales de fusión (●, en °C) y los tres tipos de ajustes evaluados: ecuación de Van Laar (—), modelo de Wilson (----) y modelo NRTL (.....) para la mezcla miristato de etilo con ácido láurico.

2.4. Miristato de etilo con ácido undecílico

La mezcla del miristato de etilo con ácido undecílico presenta, según el modelo predictivo de disolución ideal (Cap. 3, Ec. 15) que está representado gráficamente en la Figura 16, un punto eutéctico en la concentración $x = 0.595$.

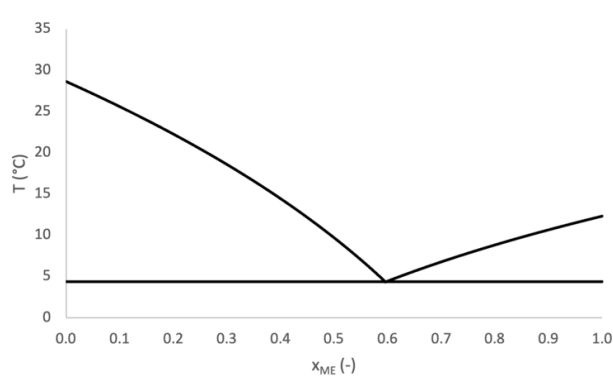


Figura 64. Línea de líquido y eutéctico de la mezcla miristato de etilo con ácido undecílico según el modelo predictivo de disolución ideal, con la concentración del punto eutéctico según dicho modelo en $x = 0.595$.

La Figura 17 recoge todas las curvas DSC de las once concentraciones estudiadas, siguiendo la metodología de medida descrita en el Capítulo 3. Ya se ha indicado que el miristato de etilo presenta polimorfismo, el cual sí se ha identificado en el presente trabajo en esta mezcla, pero no ha mostrado apenas influencia en los resultados gráficos, por lo que se ha optado por no representarlo. Sin embargo, en este caso el ácido undecílico también presenta polimorfismo, tal y como ha sido recogido en la literatura

[7], que sí se ha detectado en concentraciones diferentes a la del compuesto puro, por lo que se ha tratado el sistema como uno con punto eutéctico simple además de con polimorfismo en uno de sus componentes. Además, igual que en casos anteriores, se ha detectado una transformación de naturaleza desconocida que requeriría de técnicas de medida complementarias para su caracterización pero que, sin embargo, también se ha recogido y representado. Los resultados experimentales de temperatura y entalpía de todas las transformaciones detectadas aparecen recogidos en la Tabla 10. Las entalpías correspondientes a la transición sólido-sólido del polimorfismo del ácido undecílico no se han recogido de forma independiente, ya que se engloban dentro de la entalpía de fusión del ácido para poder representar el diagrama de Tammann y deducir, a partir de él, la concentración del eutéctico.

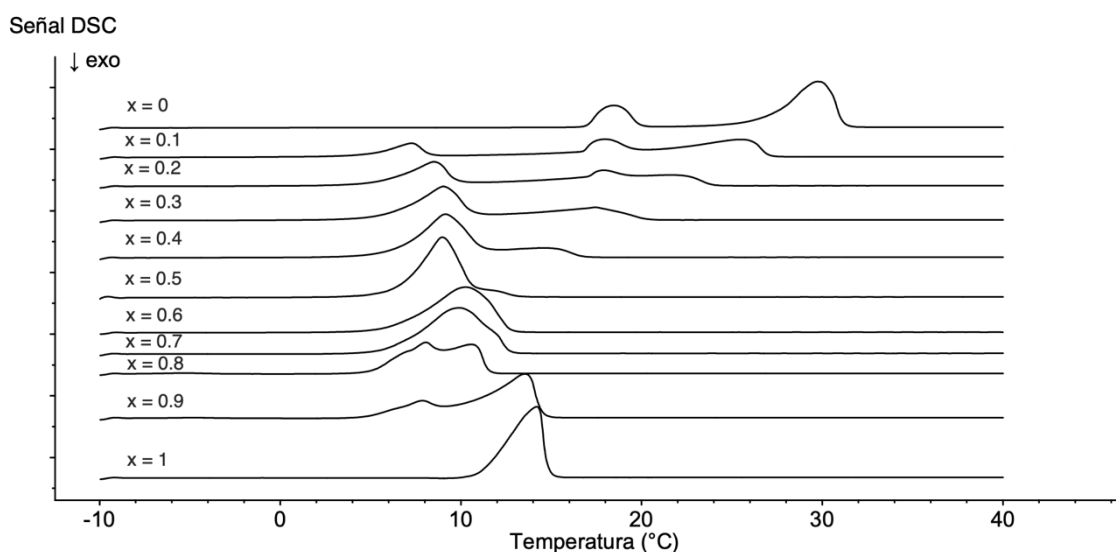


Figura 65. Curvas DSC de cada una de las concentraciones estudiadas de la mezcla miristato de etilo con ácido undecílico.

Tabla 10. Resultados experimentales de temperatura (T_i , en $^{\circ}\text{C}$) y entalpía (h , en J/g) de todas las transiciones identificadas mediante DSC en la mezcla miristato de etilo con ácido undecílico para todas las concentraciones evaluadas, de las cuales se muestran las concentraciones buscadas (x_{Meth}) y las preparadas experimentalmente (x_{Meexp}). T_{eut} , h_{eut} : eutéctico. T_{fus} , h_{fus} : fusión; T_{poli} : transición sólido-sólido del ácido undecílico puro; T_i , h_i : otras transiciones.

x_{ME} (-)	x_{Meth} (-)	Temperaturas				Entalpías		
		T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	T_{eut} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{poli} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{fus} ($^{\circ}\text{C}$)	h_1 (J/g)	h_{eut} (J/g)	h_{fus} (J/g)
0.0	0.0000	-	-	18.4	29.8	-	-	181.5
0.1	0.1002	-	7.3	18.0	25.5	-	34.6	140.2
0.2	0.2001	-	8.5	17.9	21.6	-	71.1	102.0
0.3	0.3000	-	9.0	17.4	19.1	-	108.0	66.6
0.4	0.3999	-	9.3	-	14.8	-	141.2	31.1
0.5	0.4999	-	9.0	-	12.1	-	157.1	10.1
0.6	0.5994	-	10.3	-	11.5	-	155.9	20.3
0.7	0.7003	7.2	9.9	-	11.7	17.7	131.9	31.3
0.8	0.7994	7.3	9.2	-	13.2	18.5	90.9	67.6
0.9	0.8998	6.9	7.9	-	13.5	15.3	30.9	131.7
1.0	1.0000	-	-	-	14.2	-	-	153.0

El diagrama de fase y el diagrama de Tammann de la mezcla miristato de etilo con ácido undecílico se muestran en las Imágenes 18 y 19, respectivamente, siendo las líneas discontinuas simples guías visuales para el lector.

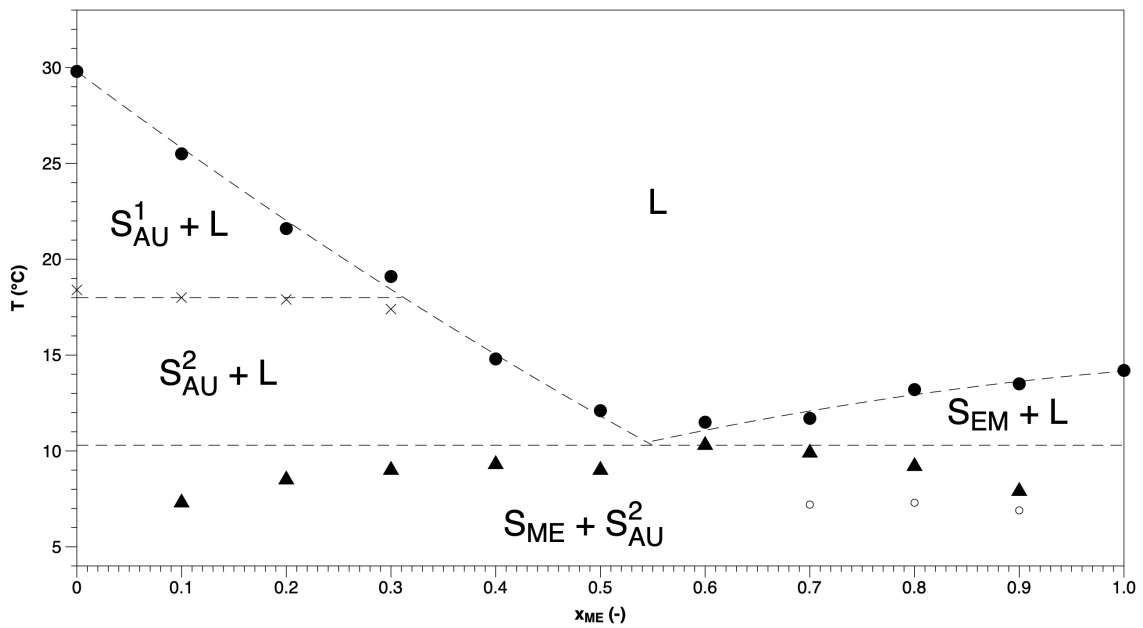


Figura 66. Puntos experimentales de las temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) de las transiciones detectadas y diagrama de fase de la mezcla miristato de etilo con ácido undecílico: transición de fusión (\bullet), transición del eutéctico (\blacktriangle), transición sólido-sólido (x), otras transiciones (\circ), líquido (L), miristato de etilo en estado sólido (S_{ME}), forma 1 del ácido undecílico sólido (S^1_{AU}), y forma 2 del ácido undecílico sólido (S^2_{AU}). Las líneas discontinuas son meras guías visuales.

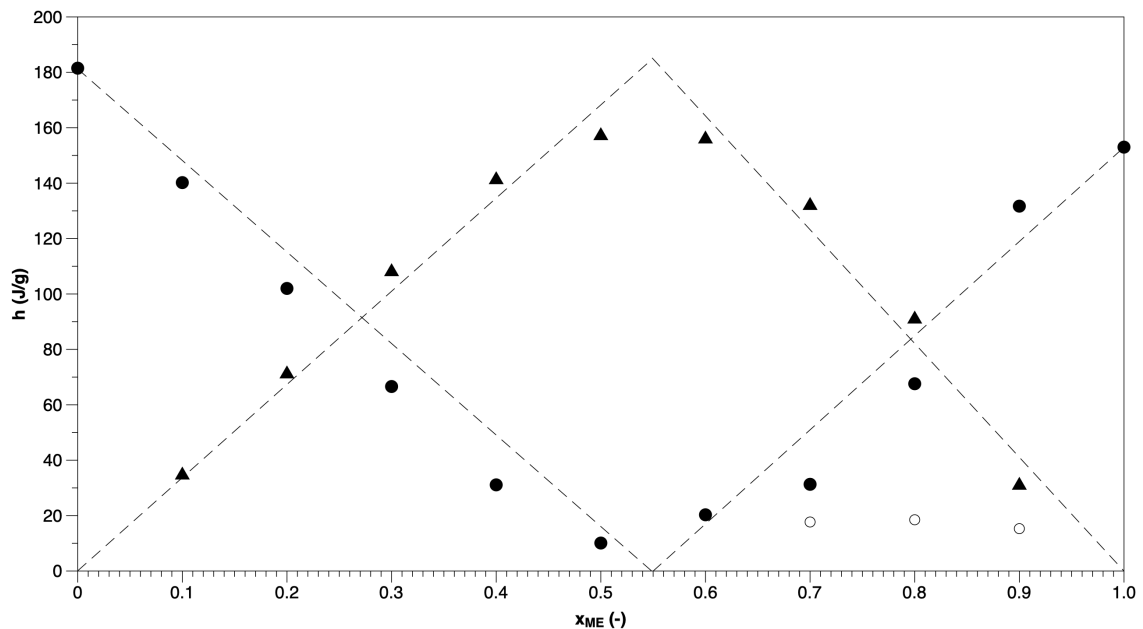


Figura 67. Puntos experimentales de las entalpías (J/g) de las transiciones detectadas y diagrama de Tammann de la mezcla miristato de etilo con ácido undecílico: transición de fusión (\bullet), transición del eutéctico (\blacktriangle), otras transiciones (\circ). Las líneas discontinuas son meras guías visuales.

Como se puede observar en la Figura 18, el ácido undecílico presenta un polimorfismo que se manifiesta desde la concentración $x = 0$ del componente puro hasta una concentración ligeramente superior a $x = 0.3$. De las dos formas cristalinas, la denominada como S^2_{AU} es la más estable, dándose la fase S^1_{AU} solo en las

concentraciones indicadas en la franja, durante el enfriamiento, desde la fusión hasta una temperatura en torno a los 18 °C.

Sobre el diagrama de Tammann (Figura 19) caben destacar dos cosas. En primer lugar, que los puntos eutécticos de entalpía ubican la concentración del eutéctico en $x = 0.550$, muy cerca de la concentración eutéctica teórica obtenida con el modelo predictivo de disolución ideal, $x = 0.595$. En segundo lugar, dado que de la transición de naturaleza desconocida solo conocemos tres puntos experimentales, resulta imposible afirmar si se trata de un fenómeno independiente o dependiente de la concentración, por lo que sería necesario preparar concentraciones intermedias en torno a esta zona para definir mejor el comportamiento de la mezcla.

Una vez más, se han ajustado los datos experimentales de esta mezcla mediante la ecuación de Van Laar, el modelo de Wilson y el modelo NRTL (Capítulo 3). Sus parámetros característicos, calculados mediante un ajuste por mínimos cuadrados, se muestran en la Tabla 11, además de la desviación cuadrática media, RMSD, para evaluar la calidad del ajuste.

Tabla 11. Valores experimentales obtenidos por mínimos cuadrados de los parámetros correspondientes a cada uno de los tres tipos de ajustes realizados (Ec. de Van Laar, modelo de Wilson y modelo NRTL) de la mezcla miristato de etilo con ácido undecílico, además de la desviación cuadrática media para evaluar la calidad de cada ajuste.

AJUSTE	PARÁMETRO 1	PARÁMETRO 2	RMSD (°C)
Ecuación de Van Laar	A (-)	B (-)	0.77067
	0.73041	2.2052	
Modelo de Wilson	$\lambda_{12}-\lambda_{11}$ (J/mol)	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$ (J/mol)	1.6606
	33540	3392.6	
Modelo NRTL	$g_{12}-g_{22}$ (J/mol)	$g_{21}-g_{11}$ (J/mol)	0.69719
	6555.6	-1191.6	

Los tres tipos de ajustes evaluados están representados gráficamente en la Figura 20. Los tres ajustes se adaptan bien a los puntos experimentales, pero como en las otras tres mezclas evaluadas, el ajuste que peor resultados ofrece es el modelo de Wilson, con un mayor RMSD que la ecuación de Van Laar y el modelo NRTL. Estos dos, por su parte, ofrecen ajustes de calidad similar, presentando el modelo NRTL un RMSD ligeramente inferior que la ecuación de Van Laar. Al encontrarse el eutéctico en una concentración céntrica del diagrama de fase, ambas ramas del ajuste se adaptan bien, ofreciendo un ajuste mejor que en algunos de los casos anteriores en los que el eutéctico se haya desplazado a los extremos del diagrama de fase.

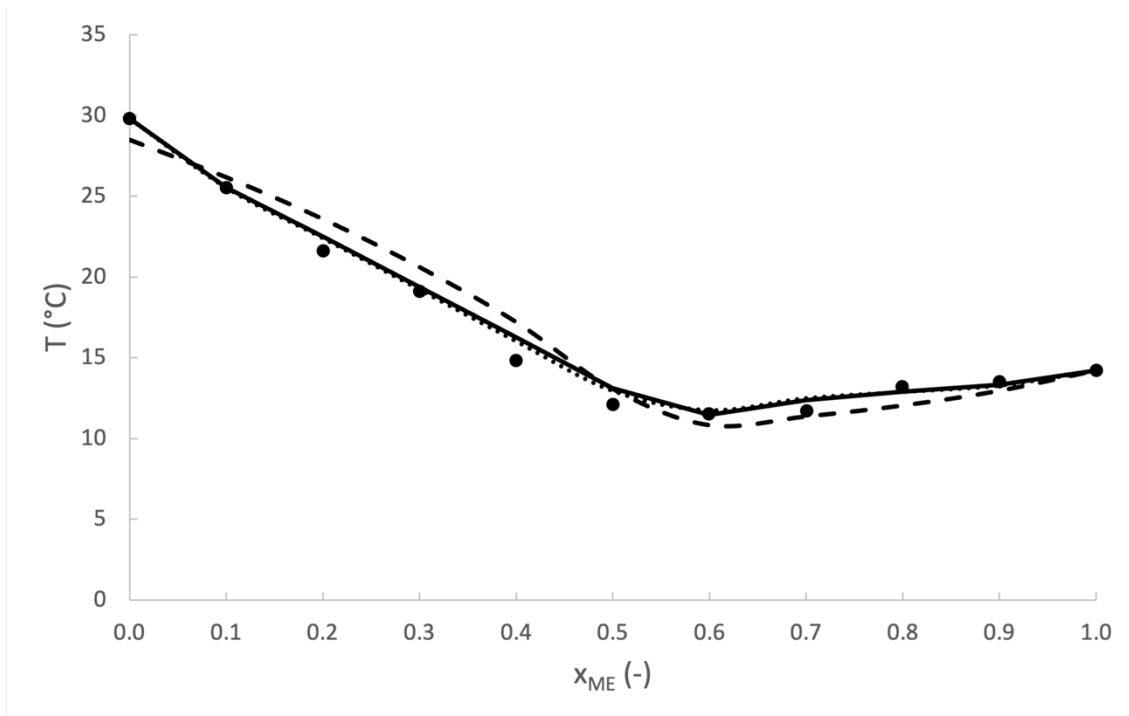


Figura 68. Representación gráfica de los puntos experimentales de fusión (\bullet , en $^{\circ}\text{C}$) y los tres tipos de ajustes evaluados: ecuación de Van Laar (—), modelo de Wilson (----) y modelo NRTL (.....) para la mezcla miristato de etilo con ácido undecílico.

3. Resultados gráficos experimentales de diagramas dinámicos de temperatura-tiempo-transformación (DTTT)

Para mostrar ejemplos prácticos de los propuestos diagramas Dinámicos Temperatura-Tiempo-Transformación (DTTT) descritos en el Capítulo 3, se han empleado tres de las concentraciones de la mezcla binaria ácido láurico con ácido pelargónico (AL + AP), las cuales han sido $x = 0$ (ácido pelargónico puro), $x = 0.16$ (concentración eutéctica) y $x = 0.25$.

Dado que los diagramas DTTT están estrechamente vinculados a los diagramas de fase, se ha empleado como referencia un artículo en el que los autores han desarrollado el diagrama de fase de la mezcla binaria aquí estudiada [8]. La Figura 21 muestra el diagrama de fase reportado por Wang et al., sobre la que se han representado tres líneas verticales para indicar las concentraciones de las cuales se han realizado los diagramas DTTT en el presente Trabajo. En los diagramas DTTT los textos e indicaciones de las diferentes fases se encuentran escritos en inglés para hacer coincidir el formato con el diagrama de fase reportado, de forma que facilite el comprender la vinculación entre ambos diagramas. Según los autores, la mezcla AL + AP se trata de un sistema con un compuesto de fusión incongruente (Capítulo 2), por lo que la mezcla presenta tanto un punto eutéctico como uno peritético.

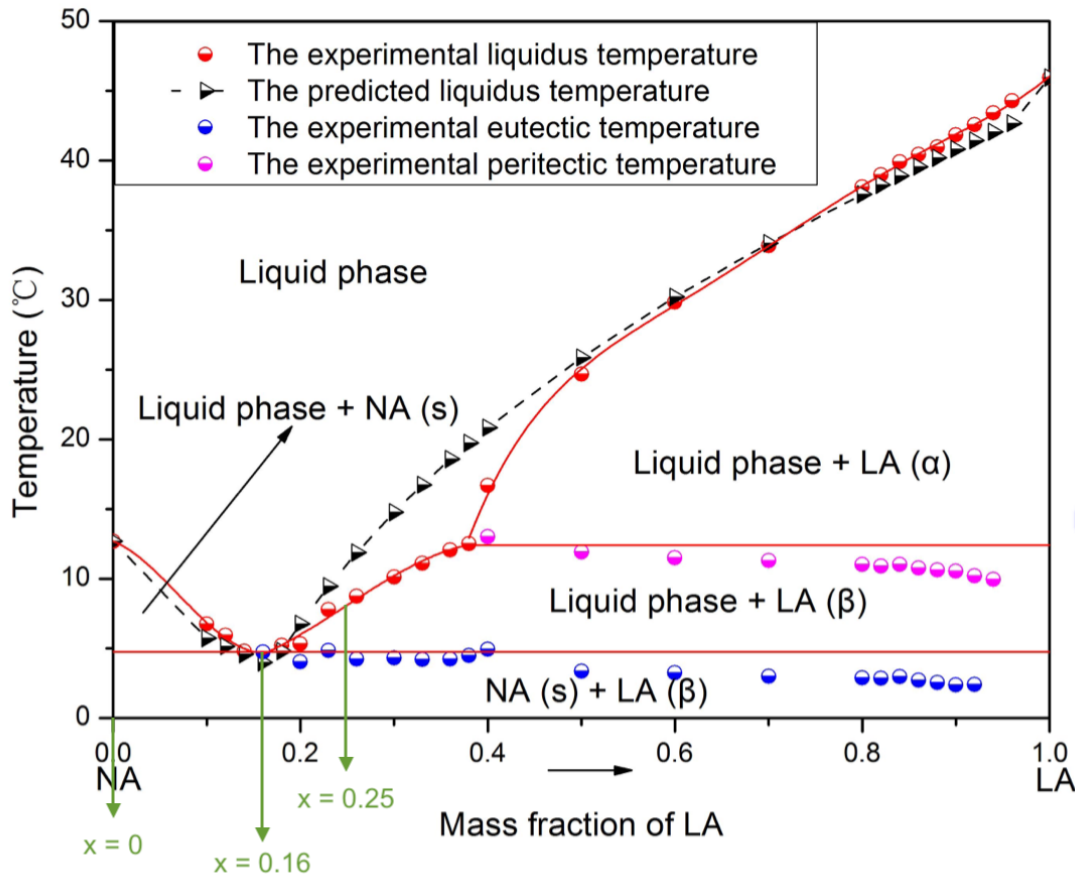


Figura 69. Diagrama de fase de la mezcla ácido láurico con ácido pelargónico (AL+AP en este Trabajo, LA+NA en la Figura) reportada por Wang et al. [8]. La imagen ha sido adaptada: las flechas y los textos en verde han sido añadidos sobre la imagen original.

3.1. Diagrama DTTT de la mezcla AL+AP $x = 0$

La Figura 22 muestra el diagrama DTTT de la mezcla ácido láurico con ácido pelargónico (LA + NA en inglés) para la concentración $x = 0$, es decir, ácido pelargónico puro (NA en inglés) durante el proceso de calentamiento.

Para ayudar a comprender este nuevo tipo de diagramas, se han representado también las temperaturas de onset y endset de cada calentamiento. Por cada velocidad de calentamiento (líneas punteadas en el diagrama) la curva DSC presenta un solo pico, con sus temperaturas de onset, pico y endset. Estas son las tres temperaturas que se han representado en cada calentamiento, asociando la temperatura de fusión a la temperatura pico. Uniendo todos los puntos de fusión de los diferentes calentamientos, se puede trazar una línea (azul en el diagrama) que separa las zonas de ácido pelargónico en estado sólido (área naranja en el diagrama) y la zona del ácido en estado líquido (área verde). Los puntos de onset y endset también se pueden unir de forma similar entre los diferentes calentamientos.

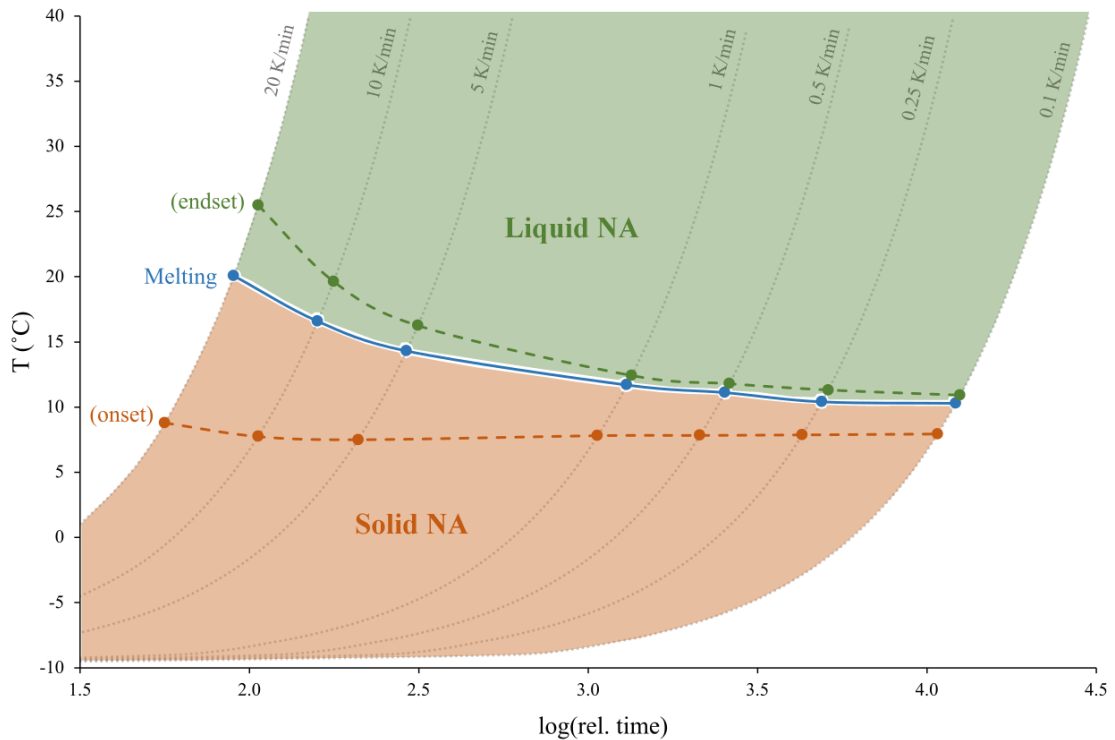


Figura 70. Diagrama DTTT de la mezcla ácido láurico con ácido pelargónico (LA+NA en inglés) para una concentración de $x = 0$ (ácido pelargónico puro) y procesos de calentamiento.

Observando el diagrama se pueden destacar ciertos elementos. En primer lugar, se puede ver cómo la temperatura de onset (línea discontinua naranja) se ve menos afectada por los cambios en la velocidad de calentamiento, ya que se mantiene prácticamente horizontal a lo largo de todo el diagrama. Esa es la razón por la que, para compuestos puros, se recomienda emplear la temperatura de onset como la temperatura indicadora del cambio de estado. En el presente trabajo, sin embargo, se ha considerado la temperatura pico (línea azul en el diagrama), ya que se manejan mezclas con varios picos, como se verá a continuación, lo que hace imposible emplear el onset como indicador de cada uno de los picos superpuestos. Esto hace que la línea de fusión de este diagrama (línea azul) sí cambie con la velocidad, sobre todo a altas velocidades, para terminar estabilizándose a velocidades bajas de calentamiento, donde su comportamiento se torna horizontal. Este comportamiento se manifiesta de forma más aguda en la temperatura de endset. Por otro lado, cabe también destacar cómo, a velocidades elevadas de calentamiento, el cambio de estado requiere tanto de más tiempo para llevarse a cabo como de un mayor salto térmico, lo que se observa en la distancia entre el onset y el endset de cada calentamiento, que se va reduciendo a medida que disminuye la velocidad de calentamiento.

La Figura 23 muestra el diagrama DTTT de la misma mezcla y para la misma concentración, pero obtenido a partir de los procesos de enfriamiento en lugar de los de calentamiento. La razón por la que se incluye también este diagrama es para mostrar de manera gráfica el fenómeno del sub-cooling, explicado en los Capítulos 2 y 3.

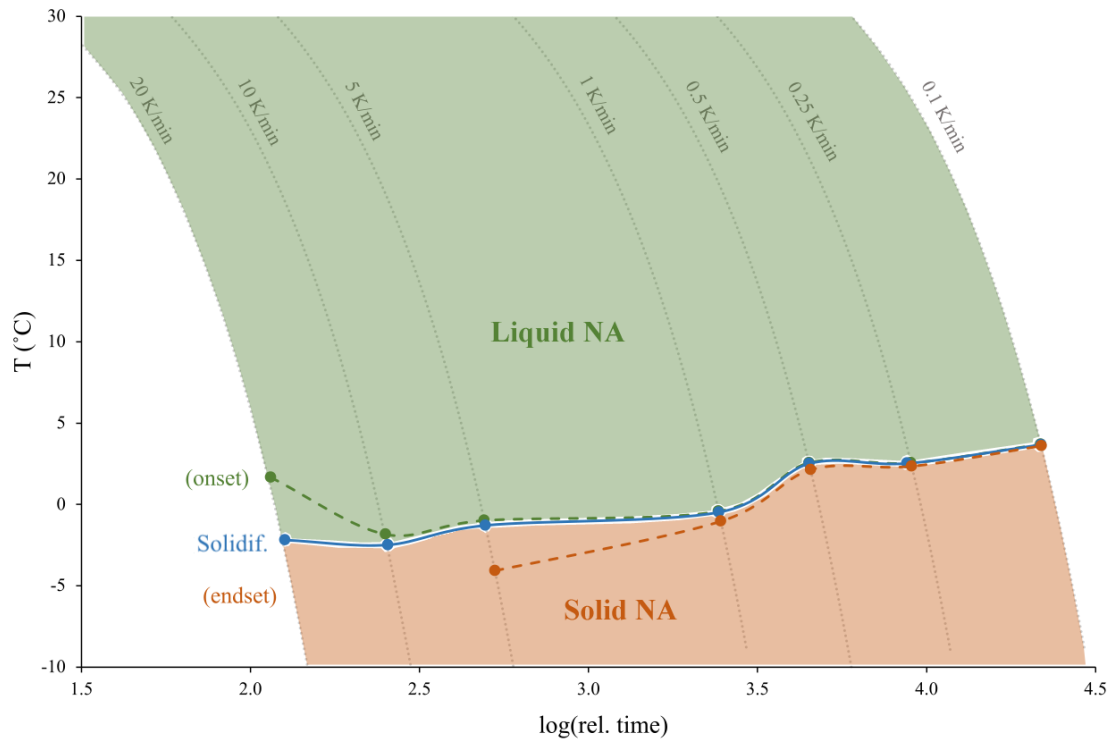


Figura 71. Diagrama DTTT de la mezcla ácido láurico con ácido pelargónico (LA+NA en inglés) para una concentración de $x = 0$ (ácido pelargónico puro) y procesos de enfriamiento.

Como se puede observar, también en los enfriamiento, velocidades de enfriamiento elevadas suponen una mayor apertura del pico de la señal DSC (distancia entre onset y endset), si bien debido al sub-cooling los picos son muchos más abruptos, por lo que estas aperturas de pico son menores a las de los calentamientos, especialmente a velocidades bajas de enfriamiento, donde la solidificación para a ser un proceso casi instantáneo. Por otro lado, cabe destacar el hecho de que las temperaturas del cambio de estado según el diagrama DTTT de enfriamiento son mucho menores que los del calentamiento, precisamente por el hecho de que la fusión tiene lugar a temperaturas menores por efecto del sub-cooling. Esta es la razón por la que no se dispone de los puntos de endset de las velocidades elevadas de enfriamiento: la fusión ha tenido lugar a temperaturas tan bajas que termina de realizarse a temperaturas inferiores a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, límite inferior de temperatura del estudio realizado. Solo a velocidades de enfriamiento menores es posible extraer el dato de la temperatura de endset e incluirla en el diagrama, pues el sub-cooling no se desplaza tanto hacia temperaturas inferiores.

3.2. Diagrama DTTT de la mezcla AL+AP $x = 0.16$

La Figura 24 muestra el diagrama DTTT de la mezcla estudiada para una concentración de $x = 0.16$, concentración eutéctica, y para procesos de calentamiento. Por la naturaleza del eutéctico, la mezcla presenta un comportamiento similar a un compuesto puro a pesar de estar formado por dos componentes. Debido a esto, es esperable que los diagramas DTTT de un eutéctico sean similares a los de un compuesto puro.

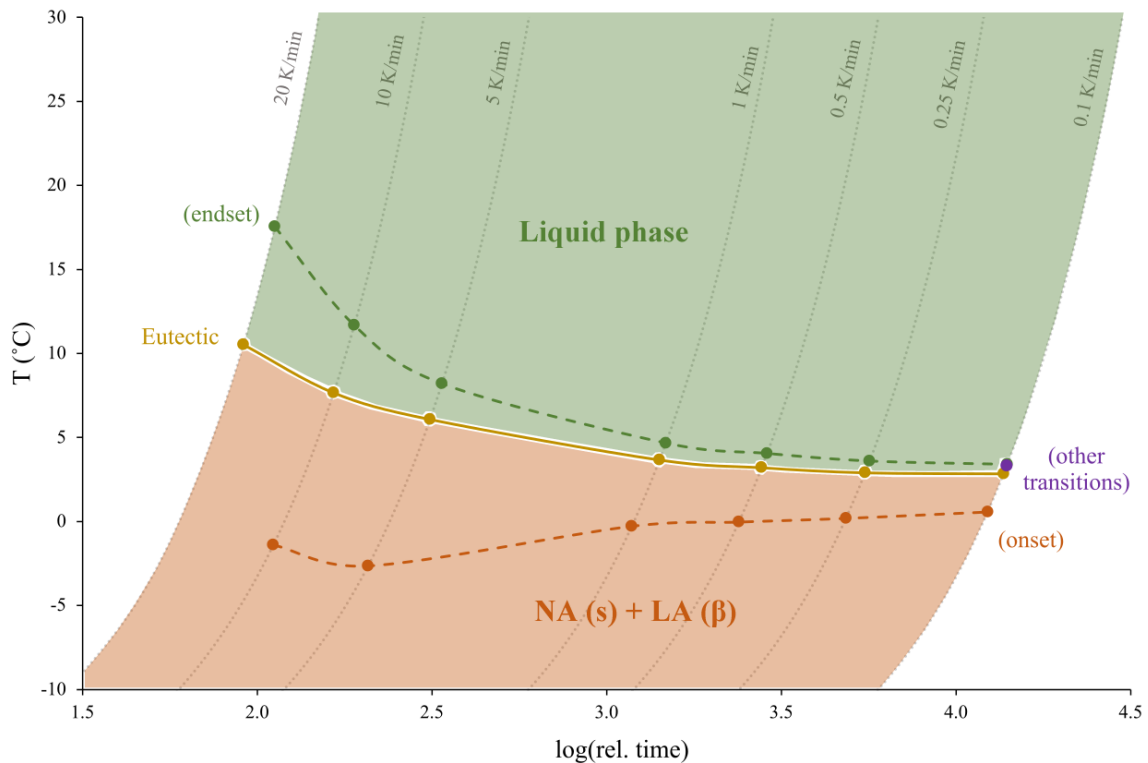


Figura 72. Diagrama DTTT de la mezcla ácido láurico con ácido pelargónico (LA+NA en inglés) para una concentración de $x = 0.16$ (concentración eutéctica) y procesos de calentamiento.

Efectivamente, algunos fenómenos observados en el diagrama del ácido pelargónico se observan también en el diagrama DTTT de la concentración eutéctica, como la reducción de la amplitud del pico DSC a medida que disminuye la velocidad de calentamiento. Otros, sin embargo, parecen variar, como es el caso de la estabilidad horizontal del onset, que parece no manifestarse de forma tan clara en el estudio del eutéctico, hasta el punto de no poder identificar la temperatura de onset del calentamiento de mayor velocidad por quedar fuera del rango de temperaturas evaluado.

Sin embargo, lo que puede resultar más interesante pasa prácticamente desapercibido. A la menor velocidad de calentamiento, además de las temperaturas correspondientes al onset, al pico (asociado al eutéctico) y al endset, se reportan otras temperaturas, denominadas como “otras transiciones” (*other transitions* en inglés), que se deben al hecho de que otros picos, además del principal del eutéctico, han aparecido en la señal DSC.

Este fenómeno se observa de forma incluso más clara en el diagrama DTTT de procesos de enfriamiento, mostrado en la Figura 25. Como ya se ha visto, el sub-cooling tiene efectos indeseados, como el desplazamiento del punto de cambio de estado a temperaturas inferiores. Sin embargo, la naturaleza más abrupta de la solidificación durante los enfriamientos debida al sub-cooling permite una mayor separación entre los picos de los diferentes fenómenos que tienen lugar durante el cambio de estado. Así, aunque en el calentamiento solo se observaban otras transiciones en la velocidad de calentamiento más baja, durante el enfriamiento se observan transiciones no identificadas en todas las velocidades de enfriamiento, incluso más de una transición. Al emplear el término “transiciones no identificadas” se pretende hacer mención del hecho

de que, según el diagrama de fase del que se tiene constancia, solo una transformación debería tener lugar, la del eutéctico, lo que hace que resulte extraña la presencia de picos que manifiestan la existencia de otro tipo de transiciones. Este puede ser un indicador de que, en realidad, es probable que el diagrama de fase sea más complejo que el representado por Wang et al. [8], quienes han empleado en su trabajo velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 K/min. No se puede descartar la posibilidad de que, al emplear velocidades menores de calentamiento y enfriamiento, se manifiesten otras transiciones durante el cambio de fase que, sin embargo, son indetectables a velocidades mayores por fundirse con los picos predominantes de la señal DSC.

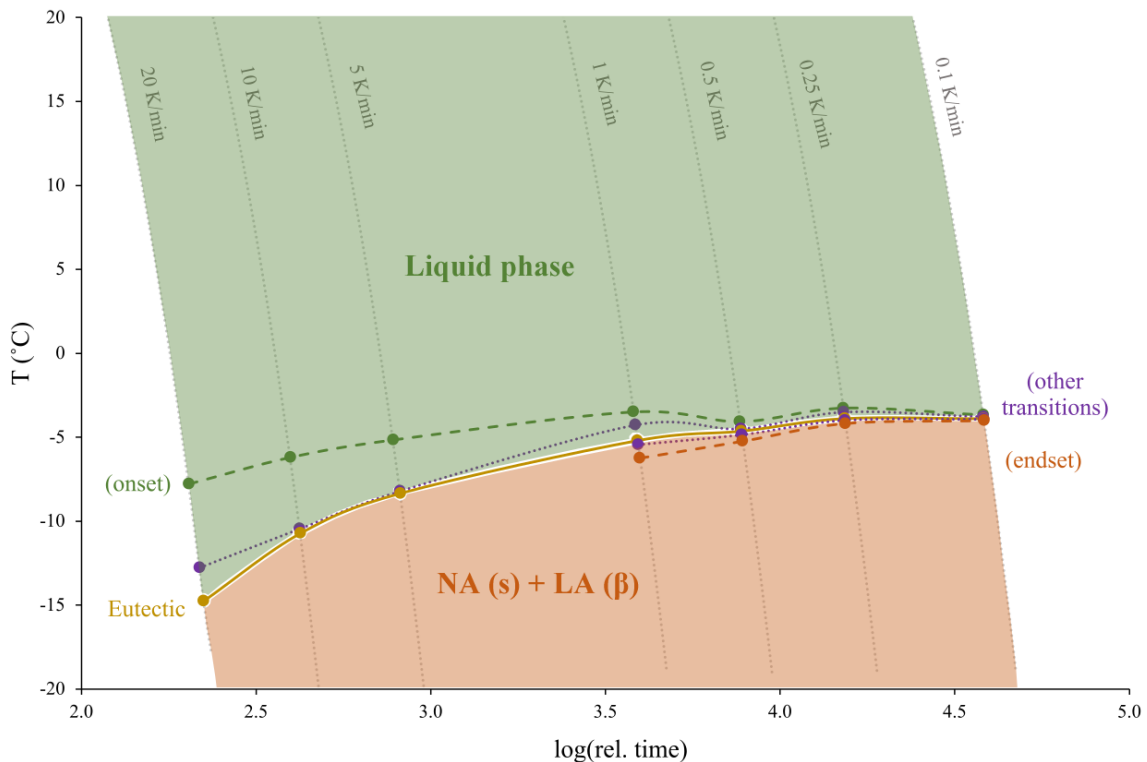


Figura 73. Diagrama DTTT de la mezcla ácido láurico con ácido pelargónico (LA+NA en inglés) para una concentración de $x = 0.16$ (concentración eutéctica) y procesos de enfriamiento.

3.3. Diagrama DTTT de la mezcla AL+AP $x = 0.25$

La última de las concentraciones estudiadas no corresponde ni al compuesto puro ni al eutéctico, por lo que, según el diagrama de fase (Figura 21), se espera que tengan lugar tan solo dos transformaciones durante el cambio de estado: la de la fusión y la del eutéctico. La Figura 26 muestra el diagrama DTTT de la mezcla estudiada para una concentración de $x = 0.25$ y para procesos de calentamiento.

Como se puede observar, al identificarse ahora dos transformaciones durante la fusión, aparece una nueva región en el diagrama, representada mediante el color amarillo, en la que coexisten el líquido y la fase sólida del ácido láurico, además de las ya previamente vistas fase líquida (área de color verde en el diagrama) y mezcla de sólidos de ambos componentes de la mezcla (área naranja del diagrama).

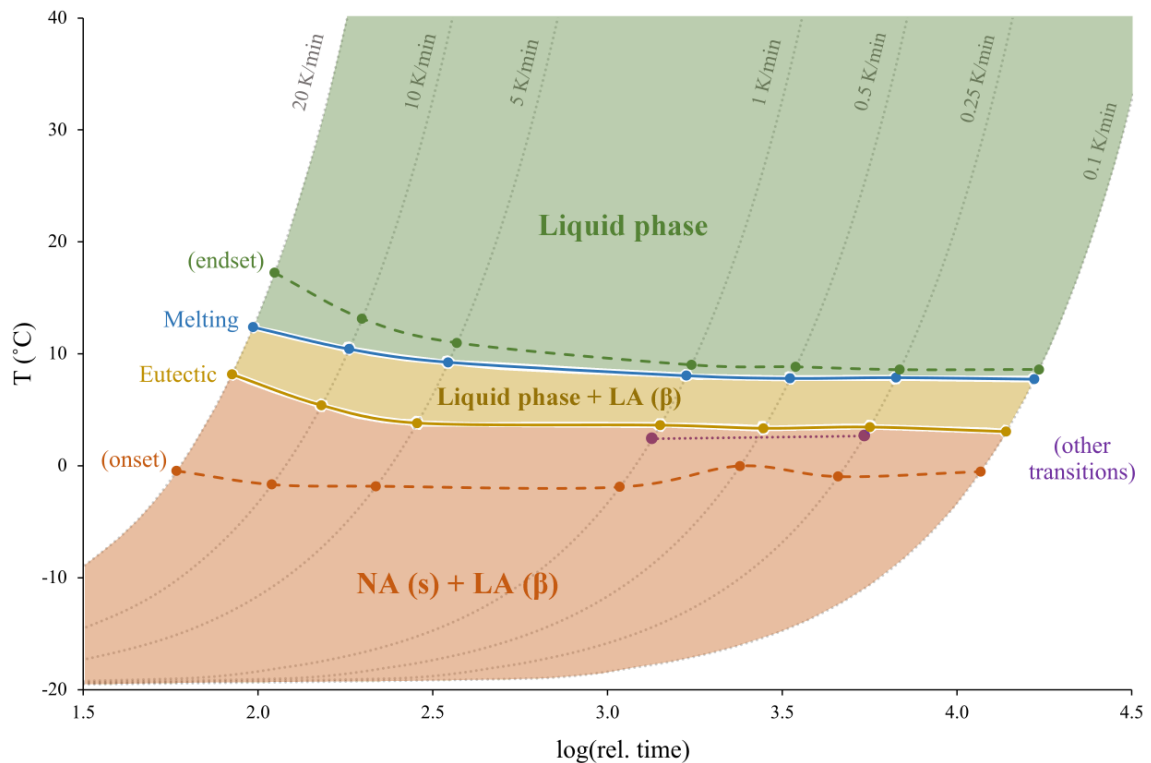


Figura 74. Diagrama DTTT de la mezcla ácido láurico con ácido pelargónico (LA+NA en inglés) para una concentración de $x = 0.25$ y procesos de calentamiento.

Al margen de los fenómenos ya indicados que son esperables también en este caso (es decir, la horizontalidad mayor del onset con respecto a las otras transformaciones y la reducción de la amplitud del pico DSC a medida que disminuye la velocidad), cabe destacar el hecho de que también en este caso se observan transformaciones inesperadas a velocidades de calentamiento de 1 y 0.25 K/min, representadas con color morado en el diagrama. Transformaciones que, sin embargo, no tienen lugar a 5 K/min, velocidad empleada por los investigadores que han desarrollado el diagrama de fase empleado como referencia [8].

De nuevo, el efecto del sub-cooling ayuda a identificar y separar transformaciones, como se puede observar en el diagrama de procesos de enfriamiento correspondiente, Figura 27. De nuevo, dos transformaciones no identificadas tienen lugar a velocidades menores de enfriamiento. El hecho de que este fenómeno se repita también en esta concentración indica, de nuevo, que es probable que el diagrama de fase reportado sea, en realidad, más complejo que el de un sistema con un compuesto de fusión incongruente (sistema con un eutéctico y un peritético, Capítulo 2). Sería conveniente realizar un estudio para generar el diagrama de fase de la mezcla del ácido láurico con el ácido pelargónico a velocidades menores de calentamiento, como 1 K/min, para comprobar si, efectivamente, se producen más transiciones de las previamente planteadas (eutéctico, peritético y fusión).

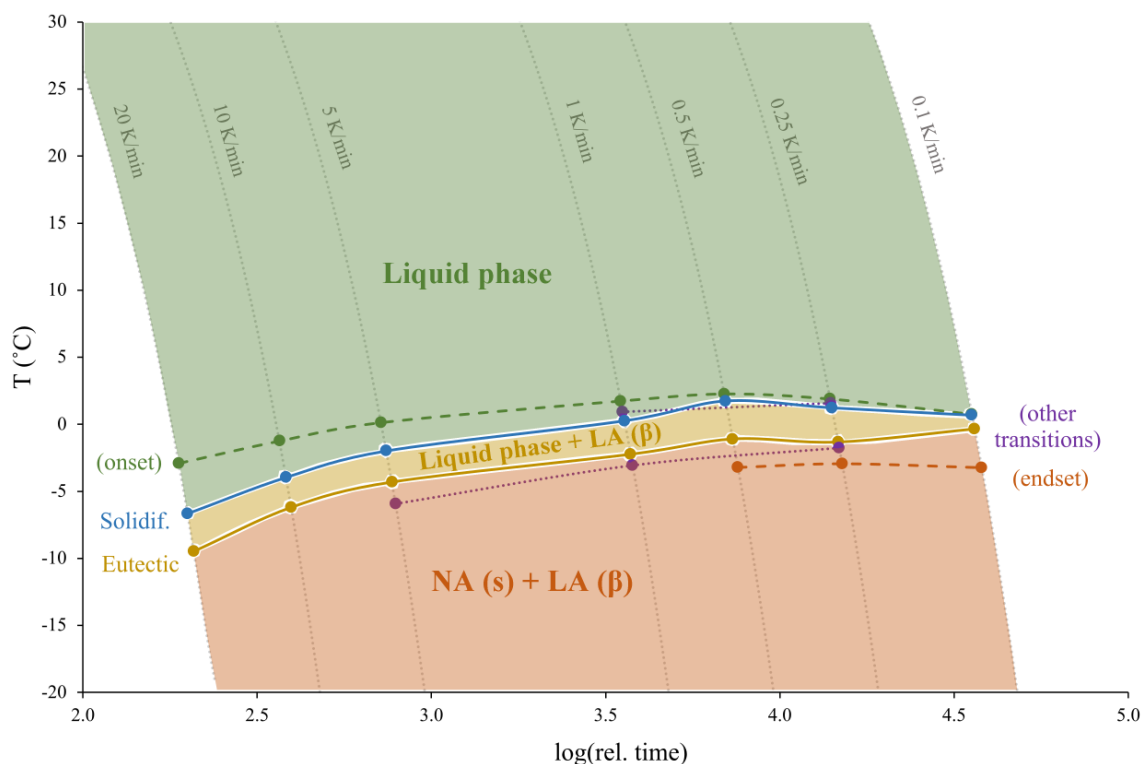


Figura 75. Diagrama DTTT de la mezcla ácido láurico con ácido pelagónico (LA+NA en inglés) para una concentración de $x = 0.25$ y procesos de enfriamiento.

4. Referencias

- [1] G. Rubio-Pérez, N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, R. Ravotti, L. Müller, y E. Montero, «Evolution of the Study of Phase Diagram of Binary and Ternary Mixtures Involving Fatty Acid Esters», *Materials*, vol. 14, n.º 2, p. 369, ene. 2021, doi: 10.3390/ma14020369.
- [2] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet version 2005*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. [En línea]. Disponible en: <http://www.hbcpnetbase.com>
- [3] N. O. of D. and Informatics, «Libro del Web de Química del NIST». <https://webbook.nist.gov/> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [4] National Center for Biotechnology Information, «PubChem». <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [5] M. D. Robustillo, L. C. B. A. Bessa, A. J. de A. Meirelles, y P. de A. Pessôa Filho, «Experimental data and thermodynamic modeling of solid-liquid equilibrium of binary systems containing representative compounds of biodiesel and fossil fuels: Ethyl esters and n-hexadecane», *Fuel*, vol. 220, pp. 303-317, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.01.117.
- [6] L. C. B. A. Bessa, M. D. Robustillo, B. C. Marques, C. C. Tadini, y P. de A. Pessôa Filho, «Experimental determination and thermodynamic modeling of solid-liquid equilibrium of binary systems containing representative compounds of biodiesel

and fossil fuels: Ethyl esters and n-dodecane», *Fuel*, vol. 237, pp. 1132-1140, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.10.080.

- [7] C. Sun *et al.*, «Bulk and Adsorbed Monolayer Phase Behavior of Binary Mixtures of Undecanoic Acid and Undecylamine: Catanionic Monolayers», *Langmuir*, vol. 27, n.º 7, pp. 3626-3637, abr. 2011, doi: 10.1021/la1048198.
- [8] Z. Wang, J. Sun, S. Xie, G. Ma, y Y. Jia, «Thermal Properties and Reliability of a Lauric Acid/Nonanoic Acid Binary Mixture as a Phase-Change Material for Thermal Energy Storage», *Energy Technology*, vol. 5, n.º 12, pp. 2309-2316, 2017, doi: 10.1002/ente.201700349.

10. Resultados experimentales de estabilidad térmica mediante Análisis Termogravimétrico (TGA)

Índice del capítulo

1. JUSTIFICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA
2. RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA
3. REFERENCIAS

1. Justificación del procedimiento de medida

Las medidas experimentales de estabilidad térmica mediante el Análisis Termogravimétrico (TGA) se han realizado empleando el equipo TGA/DSC 2 de la marca Mettler Toledo ubicado en la *Hochschule Luzern (HSLU)*, en Lucerna, Suiza, tal y como se ha descrito en el Capítulo 4.

Los materiales medidos han sido seleccionados de acuerdo a los criterios establecidos por Mettler Toledo para el desarrollo del proyecto del que forman parte. Se ha tratado de realizar una selección variada de PCMs orgánicos de diferentes tipos para comprobar la eficacia de la metodología de medida propuesta y su utilidad en distintos materiales. Un total de cinco PCMs orgánicos han sido seleccionados para la medida de su estabilidad térmica. La Tabla 1 recoge la información principal ofrecida por el proveedor de los compuestos químicos.

Tabla 1. Información principal de los elementos químicos estudiados ofrecida por los propios proveedores.

Nombre	Fórmula	Proveedor	N.º CAS	T fusión (°C)	Pureza (%)
PEG6000	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	Sigma Aldrich	25322-68-3	61 – 64	-
Ácido esteárico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Roth	57-11-4	69	≥ 98
Eicosano	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	Sigma Aldrich	112-95-8	35 – 37	99
Octadecano	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$	Sigma Aldrich	593-45-3	26 – 29	≥ 98.5
1-Hexadecanol	$CH_3(CH_2)_{15}OH$	Sigma Aldrich	36653-82-4	48 – 50	99

El análisis termogravimétrico se puede realizar atendiendo a una amplia variedad de parámetros medidos durante la descomposición térmica de la muestra por un equipo TGA. El empleo de unos u otros depende de varios factores, por lo que distintos autores pueden arrojar información sobre propiedades diferentes, incluso del mismo material.

Las medidas que se han realizado en la presente Tesis con el equipo TGA tienen como objetivo demostrar la fiabilidad de la metodología TGA propuesta, y por ello se ha realizado un análisis de los resultados obtenidos en sí mismos. Sin embargo, además de este análisis, se ha querido realizar una comparación de los resultados obtenidos con los ofrecidos por otros grupos de investigación en referencias bibliográficas. Es por esto por lo que se han buscado una serie de artículos en los que se recoge información sobre la medida del análisis termogravimétrico de los materiales seleccionados. Como cada artículo ofrece resultados de diferentes parámetros de la medida, se ha decidido realizar, por cada PCM estudiado, un análisis de resultados que permita obtener, en su conjunto, todos los parámetros estudiados en las diferentes referencias. Por tanto, de todos los PCMs estudiados, se han extraído los siguientes resultados de la curva TGA:

- Temperatura de onset T_{onset} , en °C
- Temperatura correspondiente a la mayor velocidad de pérdida de masa T_{mvpm} , en °C
- Pérdida de masa relativa correspondiente a dicha temperatura $PM_{T_{mvpm}}$, en %

- Temperatura a partir de la cual toda la masa de la muestra se ha descompuesto T_{m0} , en °C
- Pérdida de masa relativa correspondiente a las siguientes temperaturas:
 - 100 °C: PM_{100} , en %
 - 250 °C: PM_{250} , en %
 - 300 °C: PM_{300} , en %
 - 500 °C: PM_{500} , en %
- Temperatura correspondiente a las siguientes pérdidas de masa relativas:
 - 5%: T_5 , en °C
 - 10%: T_{10} , en °C
 - 50%: T_{50} , en °C

Con el fin de comprender la causa de posibles desviaciones en los resultados con respecto a la literatura, se han recogido además las condiciones de medida de los resultados reportados por los diferentes autores, siempre que han estado disponibles.

La Tabla 2 recoge las condiciones de medida empleadas en el presente trabajo, las referencias empleadas por cada uno de los PCM's estudiados (con sus correspondientes condiciones de medida) y los resultados arrojados por cada una de las referencias. Ninguna de las referencias consultadas reporta información sobre si han empleado o no en su programa de temperaturas un tramo isoterma inicial, factor que puede explicar variabilidad en los resultados según el PCM estudiado.

2. Resultados experimentales del Análisis Termogravimétrico (TGA) a presión atmosférica

Todos los resultados del análisis TGA del presente trabajo son el resultado de la medida de seis muestras por cada PCM estudiado, medidas en dos tandas de tres muestras por tanda.

La Tabla 3 muestra los resultados experimentales medios obtenidos para cada una de las propiedades analizadas, con su correspondiente desviación estándar.

Con la intención de evaluar la calidad de los propios resultados en sí mismos, al margen de la comparación con la literatura, se emplea como indicador el coeficiente de variación, definido mediante la ecuación 1:

$$CV = \frac{\text{media}}{\text{desv. est.}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde CV es el coeficiente de variación, expresado en %, que corresponde al cociente entre el valor medio y la desviación estándar de los resultados obtenidos. La Tabla 4 recoge los valores experimentales obtenidos del coeficiente de variación para cada una de las propiedades medidas de cada uno de los materiales estudiados.

Tabla 2. Condiciones de medida y resultados reportados por cada una de las referencias empleadas y comparación con el trabajo experimental realizado. Las casillas con un guion indican que dicha información no ha sido reportada por los autores de la referencia correspondiente. La primera línea hace referencia al presente Trabajo.

Material	Referencia	Equipo TGA	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Vel. calent. (°C/min)	Atm.	Flujo gas (ml/min)	Resultados aportados
Los 5 PCMs evaluados	-	Mettler Toledo TGA/DSC 2	40	500	10	N ₂	30	T _{onset} , T _{mvpm} , PM _{Trmvpm} , T _{m0} , PM ₁₀₀ , PM ₂₅₀ , PM ₃₀₀ , PM ₅₀₀ , T ₅ , T ₁₀ , T ₅₀
	Xian Wan et al. [1]	-	100	700	20	N ₂	-	T _{mvpm}
Ácido esteárico	Zhi Chen et al. [2]	Perkin Elmer	25	700	20	N ₂	20	T _{onset} , T _{mvpm} , PM ₃₀₀ , PM ₅₀₀
	Yaxue Lin et al. [3]	Perkin Elmer	25	700	20	N ₂	-	T _{onset} , T _{mvpm} , PM _{Trmvpm} , T _{m0}
	Steffen Seitz et al. [4]	Shimadzu	25	500	10	N ₂	100	T ₁₀
Eicosano	Fang Tang et al. [5]	Perkin Elmer	25	700	20	N ₂	-	T _{mvpm}
	Hao Wang et al. [6]	Mettler Toledo TGA/DSC 1	25	600	10	Ar	-	T _{onset} , T _{m0}
Octadecano	Chaoen Li et al. [7]	Mettler Toledo TGA/DSC 2	50	600	10	-	-	T _{onset} , T _{m0}
	Emre Baştürk et al. [8]	Perkin Elmer	25	750	10	N ₂	-	T ₅ , T ₁₀ , T ₅₀

Tabla 3. Valores medios experimentales y desviación estándar de todas las propiedades estudiadas para cada uno de los materiales evaluados en el presente Trabajo.

Material	T _{onset} (°C)	T _{mvp_m} (°C)	PM _{T_{mvp_m}} (%)	T _{m0} (°C)	PM ₁₀₀ (%)	PM ₂₅₀ (%)	PM ₃₀₀ (%)	PM ₅₀₀ (%)	T _s (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
PEG6000	377.63 ± 5.75	398.42 ± 3.92	62.21 ± 1.37	-	0.12 ± 0.12	0.81 ± 0.74	1.29 ± 0.95	99.91 ± 0.19	352.98 ± 11.75	367.63 ± 8.32	394.17 ± 4.54
Ácido esteárico	233.79 ± 2.89	265.80 ± 1.94	81.71 ± 3.93	-	0.20 ± 0.22	47.65 ± 5.39	97.39 ± 1.86	99.98 ± 0.04	196.94 ± 4.99	211.47 ± 5.53	251.32 ± 2.93
Eicosano	177.86 ± 20.46	216.17 ± 25.42	79.67 ± 11.43	277.09 ± 81.56	0.22 ± 0.14	97.13 ± 6.60	99.99 ± 0.02	100.00 ± 0.00	146.73 ± 11.03	158.93 ± 11.56	199.56 ± 18.98
Octadecano	157.45 ± 29.26	191.19 ± 32.72	71.96 ± 13.62	261.34 ± 58.49	1.00 ± 1.01	98.96 ± 2.54	99.00 ± 2.45	99.17 ± 2.04	131.50 ± 21.41	144.20 ± 23.65	179.89 ± 26.36
1-Hexadecanol	184.35 ± 16.56	210.67 ± 19.40	80.47 ± 10.95	-	0.09 ± 0.08	99.60 ± 0.32	99.87 ± 0.09	99.97 ± 0.04	155.71 ± 10.94	167.18 ± 11.98	199.13 ± 15.14

Tabla 4. Coeficiente de variación (%) de los resultados experimentales de cada una de las propiedades de los materiales estudiados.

Material	Coeficientes de variación CV (%)										
	T _{onset}	T _{mvp_m}	PM _{T_{mvp_m}}	T _{m0}	PM ₁₀₀	PM ₂₅₀	PM ₃₀₀	PM ₅₀₀	T _s	T ₁₀	T ₅₀
PEG6000	1.52	0.98	2.20	-	103.16	73.62	73.62	0.19	3.33	2.26	1.15
Ácido esteárico	1.24	0.73	4.81	-	108.77	1.91	1.91	0.04	2.54	2.62	1.17
Eicosano	11.50	11.76	14.35	29.44	65.17	0.02	0.02	0.00	7.52	7.27	9.51
Octadecano	18.59	17.12	18.92	22.38	100.70	2.47	2.47	2.06	16.28	16.40	14.65
1-Hexadecanol	8.98	9.21	13.60	-	83.62	0.09	0.09	0.04	7.03	7.16	7.61

El indicador empleado para la evaluación de la desviación de los resultados experimentales con respecto a la literatura queda reflejado en la ecuación 2:

$$Desviación = \frac{(A_{exp} - A_{ref})}{A_{ref}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde A_{exp} es el resultado experimental medio de la propiedad genérica A y A_{ref} el valor de dicha propiedad reportado por la referencia pertinente. El resultado es la desviación expresada en porcentaje. La Tabla 5 recoge los valores medios de la desviación de los resultados experimentales aquí medidos de cada una de las propiedades con respecto a los valores aportados por la referencia correspondiente.

Tabla 5. Valores medios de la desviación (%) de los resultados experimentales con respecto a la literatura para las propiedades medidas, calculado según la ecuación 2.

Material	Reference	Propiedad	Desviación (%)
PEG6000	Xian Wan et al. [1]	T_{mvpm}	-3.13
		T_{onset}	135.43
	Zhi Chen et al. [2]	T_{mvpm}	8.45
		PM_{300}	2.94
Ácido esteárico	Yaxue Lin et al. [3]	PM_{500}	0.00
		T_{onset}	41.69
		T_{mvpm}	-1.80
		$PM_{T_{mvpm}}$	-18.14
Eicosano	Steffen Seitz et al. [4]	T_{m0}	37.95
	Fang Tang et al. [5]	T_{10}	-9.53
		T_{mvpm}	-18.19
Octadecano	Hao Wang et al. [6]	T_{onset}	23.00
		T_{m0}	-3.00
	Chaoen Li et al. [7]	T_{onset}	31.20
		T_{m0}	10.26
1-Hexadecanol	Emre Baştürk et al. [8]	T_5	-17.18
		T_{10}	-17.24
		T_{50}	-16.33

Si se analiza primero la comparación con la literatura, las desviaciones de los resultados experimentales (Tabla 5) muestran una gran variedad de valores. Podemos encontrar valores pequeños, como la desviación de 0% del valor PM_{500} con respecto al resultado de Zhi Chen et al. [2], que simplemente indica que en ambos casos para la temperatura de 500 °C, tanto en los resultados experimentales como en la referencia, la muestra se ha descompuesto por completo. Otros valores más razonables, por debajo del 10% (tanto positivo como negativo), se encuentran a lo largo de diversas propiedades de la Tabla 5 sin seguir ningún tipo de patrón aparente. Otras desviaciones mayores llaman la atención, como la de los resultados comparados con Emre Baştürk et al. [8], en los que

las tres propiedades comparadas presentan desviaciones parecidas en torno al 17%, o como las de Hao Wang et al. [6] y Chaoen Li et al. [7] para el octadecano, que no parecen mostrar una distribución uniforme. Sin duda, las desviaciones que más llaman la atención son las de las referencias del ácido esteárico, no solo por sus valores elevados y dispares, sino sobre todo por el hecho de que para aquellas propiedades reportadas por ambos Zhi Chen et al. [2] y Yaxue Lin et al. [3], es decir, T_{onset} y T_{mvpm} , los resultados resultan divergentes incluso entre ambas referencias, lo que se observa en los diferentes valores de desviación obtenidos para cada propiedad en la comparación de los resultados con ambas referencias. Este fenómeno llama especialmente la atención por el hecho de que, en ambos casos, las condiciones de medida han sido las mismas, tal y como se observa en la Tabla 2.

Este análisis muestra la dificultad a la hora de poder comparar resultados experimentales de la misma propiedad en diferentes condiciones de medida, probablemente debido al hecho de que la descomposición de la muestra es un fenómeno menos controlable y con más factores alterantes que otras propiedades medidas en la presente Tesis. Esto se observa, a su vez, en la disparidad de resultados ofrecidos por varias referencias al dar valores de una misma propiedad.

Las Tablas 3 y 4 permiten evaluar la calidad de los resultados obtenidos y la metodología de medida propuesta en sí mismos, dejando al margen la comparación con la literatura ya descrita.

El empleo del coeficiente de variación como indicador permite comparar la calidad en la medida de varias propiedades, independientemente de su magnitud y unidades, o al menos bajo ciertas condiciones. Así, llaman la atención los valores elevados de CV de las propiedades PM_{100} , PM_{250} y PM_{300} . Valores bajos de CV reflejan una buena repetibilidad de los resultados medidos, pero en este caso estos altos valores de CV no reflejan una mala medida. La razón radica en que los valores medios de estas propiedades (Tabla 3) son muy pequeños, menores a un 1%, y un cambio pequeño en los resultados entre medidas en estas magnitudes arroja un alto valor del coeficiente de variación. Sin embargo, basta con observar los valores medios y desviaciones estándar de estas propiedades reflejados en la Tabla 3 para demostrar que los resultados obtenidos son adecuados. De hecho, esta “ineficiencia” en el empleo del CV va desapareciendo a medida que los valores de las propiedades alcanzan magnitudes similares a las de los demás resultados, ofreciendo como consecuencia valores menores y más razonables del coeficiente de variación.

Si se observa la Tabla 4 de forma horizontal, se puede comprobar que los materiales con mejores resultados, es decir, valores menores del coeficiente de variación, son el PEG6000, el ácido esteárico y el 1-hexadecanol, mientras los valores del eicosano y el octadecano son notablemente mayores, correspondiendo a este último los valores mayores. De los compuestos estudiados, el eicosano y el octadecano presentan las menores temperaturas de fusión, 37 °C y 29 °C, respectivamente. En todas las medidas realizadas se ha empleado en el programa de temperaturas un tramo isoterma inicial. Tal y como se ha indicado en el Capítulo 4, es desaconsejable incluir un tramo isoterma en aquellos compuestos con bajas temperaturas de fusión, ya que es más probable que

parte de la masa de la muestra comience el proceso de descomposición antes del comienzo del tramo dinámico de calentamiento, del cual se extraen los resultados. Para evaluar el impacto de este fenómeno, se ha decidido comparar las masas de las muestras medidas por el operario en la balanza antes de la medida con las masas de las muestras indicadas por el equipo TGA al comenzar el calentamiento. Mientras en el resto de los materiales la diferencia entre ambas masas ha permanecido en todos los casos por debajo del 1%, en el octadecano esta diferencia ha llegado a alcanzar valores del 19.02%. Por tanto, en este caso, el empleo de un tramo isoterma inicial puede que no sea recomendable y sea la razón por la que los valores de CV hayan sido mayores que en el resto de los materiales medidos.

3. Referencias

- [1] X. Wan, L. Su, y B. Guo, «Design and preparation of novel shapeable PEG/SiO₂/AA shape-stabilized phase change materials based on double-locked network with enhanced heat storage capacity for thermal energy regulation and storage», *Powder Technology*, vol. 353, pp. 98-109, 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.03.045.
- [2] Z. Chen, L. Cao, F. Shan, y G. Fang, «Preparation and characteristics of microencapsulated stearic acid as composite thermal energy storage material in buildings», *Energy and Buildings*, vol. 62, pp. 469-474, 2013, doi: 10.1016/j.enbuild.2013.03.025.
- [3] Y. Lin, C. Zhu, y G. Fang, «Synthesis and properties of microencapsulated stearic acid/silica composites with graphene oxide for improving thermal conductivity as novel solar thermal storage materials», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 189, n.º July 2018, pp. 197-205, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2018.10.005.
- [4] S. Seitz y H. Ajiro, «Self-assembling weak polyelectrolytes for the layer-by-layer encapsulation of paraffin-type phase change material icosane», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 190, n.º July 2018, pp. 57-64, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2018.10.012.
- [5] F. Tang, L. Liu, G. Alva, Y. Jia, y G. Fang, «Synthesis and properties of microencapsulated octadecane with silica shell as shape-stabilized thermal energy storage materials», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 160, n.º October 2016, pp. 1-6, 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.10.014.
- [6] H. Wang, L. Zhao, G. Song, G. Tang, y X. Shi, «Organic-inorganic hybrid shell microencapsulated phase change materials prepared from SiO₂/TiC-stabilized pickering emulsion polymerization», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 175, n.º June 2017, pp. 102-110, 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2017.09.015.
- [7] C. Li, H. Yu, Y. Song, H. Liang, y X. Yan, «Preparation and characterization of PMMA/TiO₂ hybrid shell microencapsulated PCMs for thermal energy storage», *Energy*, vol. 167, pp. 1031-1039, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2018.11.038.
- [8] E. Baştürk, D. Yüksel Deniz, y M. V. Kahraman, «Form-stable electrospun nanofibrous mats as a potential phase change material», *Journal of*

Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, vol. 56, n.º 7, pp. 708-716, 2019, doi: 10.1080/10601325.2019.1600373.

11. Resultados experimentales de densidad, expansividad isobárica y viscosidad dinámica y cinemática

Índice del capítulo

4. EQUIPOS Y MATERIALES

1. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DENSIDAD A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

1.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL COEFICIENTE DE EXPANSIVIDAD ISOBÁRICA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

2. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DENSIDAD A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

2.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE VISCOSIDAD DINÁMICA MEDIANTE EL EMPLEO DEL VISCOSÍMETRO STABINGER

2.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE VISCOSIDAD DINÁMICA MEDIANTE EL VISCOSÍMETRO DE PLATO Y CONO

2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE VISCOSIDAD CINEMÁTICA MEDIANTE EL EMPLEO DEL VISCOSÍMETRO STABINGER

3. REFERENCIAS

1. Equipos y materiales

Para la medida de la densidad de los PCMs estudiados en esta Tesis, además de para la medida de la viscosidad, tanto dinámica como cinemática, se ha empleado el equipo Stabinger SVM 3000, del fabricante Anton Paar, localizado en el Laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos (UBU), en España, equipado con una celda de medida de tubo en U vibrante y una celda de medida de doble rotor, tal y como se ha descrito en el Capítulo 5.

Además, para la medida de la viscosidad dinámica de algunos de los materiales se ha empleado también el viscosímetro de plato y cono MCR 302e, del fabricante Anton Paar, ubicado en la *Hochschule Luzern (HSLU)*, en Lucerna, Suiza, tal y como se ha descrito en el Capítulo 5.

En cuanto a los materiales medidos, se tratan de diversos ésteres de ácidos grasos, cuya información, ofrecida por el proveedor, Sigma Aldrich, aparece reflejada en la Tabla 1.

Tabla 1. Información ofrecida por el proveedor (Sigma Aldrich) de los PCMs cuya densidad y viscosidad se ha estudiado.

Nombre	Formula	N.º CAS	T fusión (°C)	Pureza (%)
Tetradecanoato de etilo (miristato de etilo – ME)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOC}_2\text{H}_5$	124-06-1	11 – 12	≥ 98
Hexadecanoato de etilo (palmitato de etilo – PE)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_2\text{H}_5$	628-97-9	24 – 26	≥ 95
Octadecanoato de etilo (estearato de etilo – EE)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOC}_2\text{H}_5$	111-61-5	34 – 38	≥ 97
Hexadecanoato de metilo (palmitato de metilo – PM)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{CH}_3$	112-39-0	32 – 35	≥ 97

Se ha empleado el equipo Stabinger para medir la densidad, viscosidad dinámica y viscosidad cinemática de los cuatro ésteres estudiados en estado líquido. Además, se ha usado el viscosímetro de cono y plato para medir la viscosidad dinámica mediante esta técnica de dos de los ésteres: el miristato de etilo y el palmitato de etilo.

2. Resultados experimentales de densidad a presión atmosférica

A la hora de estudiar la densidad de los ésteres descritos, cuatro muestras de cada material han sido medidas empleando el equipo Stabinger, por lo que cada valor de densidad mostrado para una temperatura dada es la media de cuatro valores experimentales.

La estructura de medida ha sido la misma para los cuatro PCMs: se ha medido, en estado líquido y justo por encima de la temperatura de fusión de cada éster, el valor de densidad en intervalos de 5 °C, hasta una temperatura máxima de 75 °C.

Los resultados experimentales de las medidas de densidad se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores medios experimentales de densidad a presión atmosférica de los ésteres estudiados.

T (°C)	Densidad, valor medio (g/cm ³)			
	Miristato de etilo (ME)	Palmitato de etilo (PE)	Estearato de etilo (EE)	Palmitato de metilo (PM)
25	0.8569	0.8564	-	-
30	0.8531	0.8526	-	-
35	0.8490	0.8489	0.8487	0.8543
40	0.8455	0.8452	0.8449	0.8505
45	0.8418	0.8415	0.8413	0.8468
50	0.8380	0.8378	0.8377	0.8431
55	0.8342	0.8341	0.8341	0.8394
60	0.8304	0.8304	0.8305	0.8357
65	0.8266	0.8267	0.8269	0.8320
70	0.8228	0.8230	0.8233	0.8283
75	0.8190	0.8193	0.8197	0.8245

En la Tabla 2 se ha optado por omitir las desviaciones típicas, ya que los valores medios de desviación estándar de cada PCM son en todas las medidas inferiores a 0.0001 g/cm³, un valor muy pequeño, lo que indica que los resultados son consistentes y homogéneos, con una muy pequeña variación.

Tal y como se ha mencionado en el Capítulo 5, para el ajuste experimental de los datos de densidad se ha empleado una ecuación polinómica de segundo grado derivada de una simplificación de la llamada ecuación de Tammann-Tait [1], tal y como muestra la ecuación 1:

$$\rho_p(T) = A_1 + A_2 \cdot T + A_3 \cdot T^2 \quad (\text{Ec. 1})$$

El valor de los parámetros A_1 , A_2 y A_3 se ha obtenido por un ajuste de mínimos cuadrados mediante un algoritmo para parámetros no lineales [2]. Los valores obtenidos de dichos parámetros mediante el ajuste son los recogidos en la Tabla 3. Para evaluar la calidad del ajuste empleado, se ha calculado la fórmula general de la desviación estándar del ajuste, cuya expresión muestra la ecuación 2:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_1^N (B_i^{exp} - B_i^{calc})^2}{N - m}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde σ es la desviación estándar, B es la propiedad genérica medida de cuyo ajuste se quiere conocer la desviación estándar, N es el número de datos medidos y m el número de parámetros empleados en el ajuste.

Tabla 3. Valores experimentales calculados de los parámetros de ajuste de la ecuación de ajuste de la densidad (Ec. 1).

PCM	Valor calculado de las variables de ajuste			Desv. estándar
	A1 (g/cm ³)	A2 (g/cm ³ ·K)	A3 (g/cm ³ ·K ²)	σ (g/cm ³)
Miristato de etilo	0.9983	$2.317 \cdot 10^{-4}$	$-8.177 \cdot 10^{-7}$	$2.432 \cdot 10^{-4}$
Palmitato de etilo	0.8616	$5.942 \cdot 10^{-4}$	$-2.062 \cdot 10^{-6}$	$5.549 \cdot 10^{-4}$
Estearato de etilo	0.9125	$2.449 \cdot 10^{-4}$	$-1.472 \cdot 10^{-6}$	$3.112 \cdot 10^{-4}$
Palmitato de metilo	0.9126	$2.988 \cdot 10^{-4}$	$-1.587 \cdot 10^{-6}$	$3.055 \cdot 10^{-4}$

Sobre el ajuste de datos, cabe destacar que ofrece muy buenos resultados, ya que el valor de la desviación estándar σ presenta valores muy bajos, siendo el mayor en torno a 0.0003 g/cm³.

A continuación, se muestran las representaciones gráficas de los resultados de densidad y la ecuación de ajuste polinómica de los cuatro PCMs estudiados: miristato de etilo (Figura 1), palmitato de etilo (Figura 2), estearato de etilo (Figura 3) y palmitato de metilo (Figura 4). La Figura 5 representa el conjunto de todas las medidas, para poder realizar la comparación entre materiales. Se han representado también los resultados experimentales reportados en la literatura por Pratas et al. [3], para poder realizar la comparación de resultados.

El indicador empleado en el presente trabajo para comparar los resultados experimentales con la literatura es la desviación cuadrática media (RMSD de sus siglas en inglés, *Root Mean Square Deviation*), cuya expresión es la ecuación 3:

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_1^N (B_i^{exp} - B_i^{calc})^2}{N}} \quad (\text{Ec. 3})$$

La Figura 5 muestra la gráfica de la representación conjunta de todos los materiales estudiado. Para todos los compuestos puros medidos se puede observar que el valor de la densidad disminuye con el incremento de la temperatura. De la misma forma, se puede ver que la densidad del éster metilo estudiado es superior a la de los otros tres ésteres de etilo medidos. Todos los compuestos estudiados presentan una estructura molecular muy parecida, con largas cadenas de carbono de longitud variable y grupos moleculares etilos (-CH₂CH₃) o metilos (-CH₃), según el tipo de compuesto. La cadena molecular del palmitato de metilo es más corta que la de los otros tres etilos, pero además el grupo metilo tiene una forma mucho más compacta y esférica. Esto que favorece que el empaquetado de moléculas de palmitato de metilo tenga una mayor

densidad incluso que el estearato de etilo, que presenta una cadena de carbonos de mayor longitud.

En cuanto a la comparación de los resultados con la referencia [3], el valor máximo de RMSD obtenido es menor a 0.0004 g/cm^3 . Este valor es menor al valor de la incertidumbre expandida ($k = 2$) de $\pm 0.0005 \text{ g/cm}^3$ del equipo empleado, por lo que se puede considerar la medida como correcta.

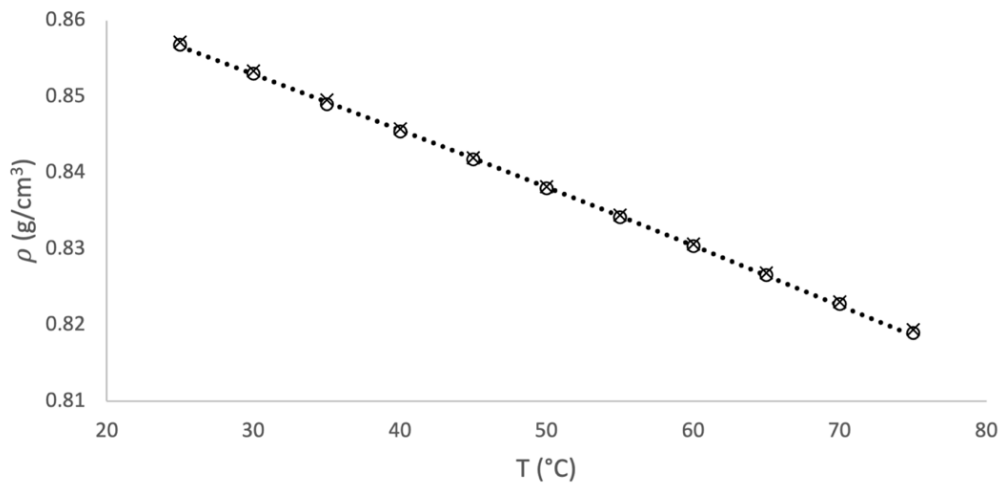


Figura 76. Valores de densidad experimentales medios del miristato de etilo (o) a presión atmosférica, ajuste a la Ec. 1 (.....) y referencia (x) [3].

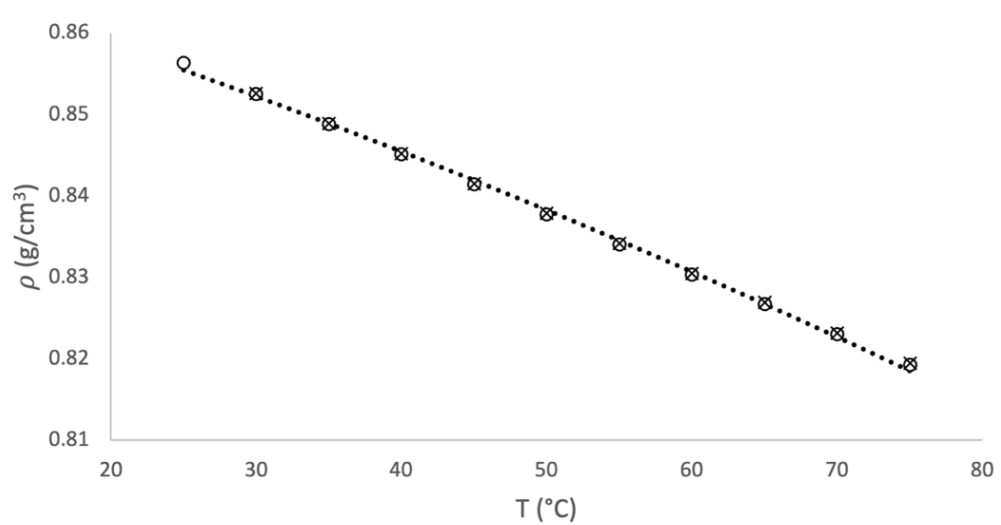


Figura 77. Valores de densidad experimentales medios del palmitato de etilo (o) a presión atmosférica, ajuste a la Ec. 1 (.....) y referencia (x) [3].

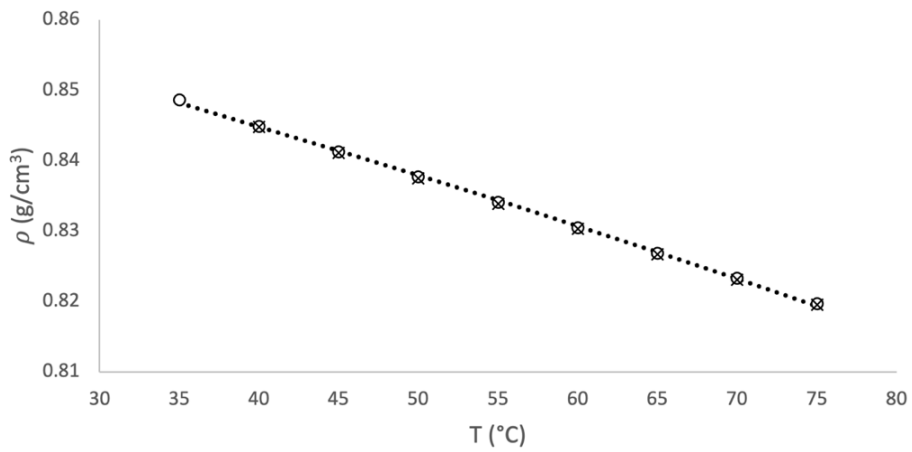


Figura 78. Valores de densidad experimentales medios del estearato de etilo (o) a presión atmosférica, ajuste a la Ec. 1 (.....) y referencia (x) [3].

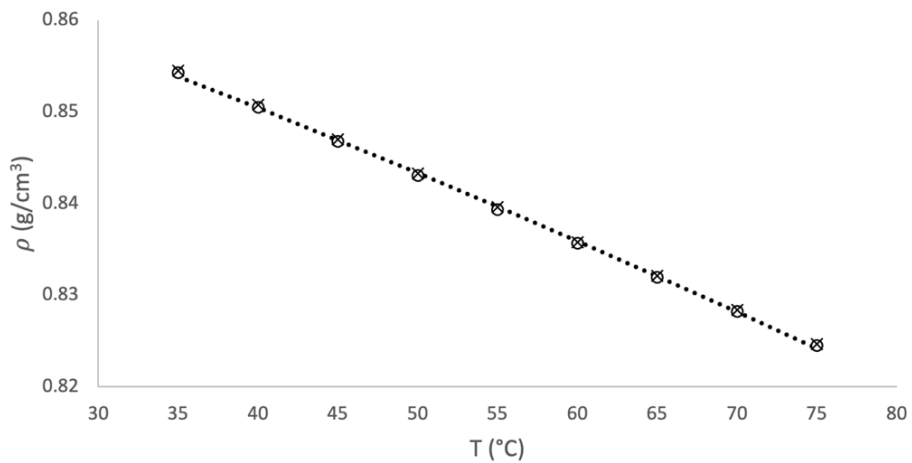


Figura 79. Valores de densidad experimentales medios del palmitato de metilo (o) a presión atmosférica, ajuste a la Ec. 1 (.....) y referencia (x) [3].

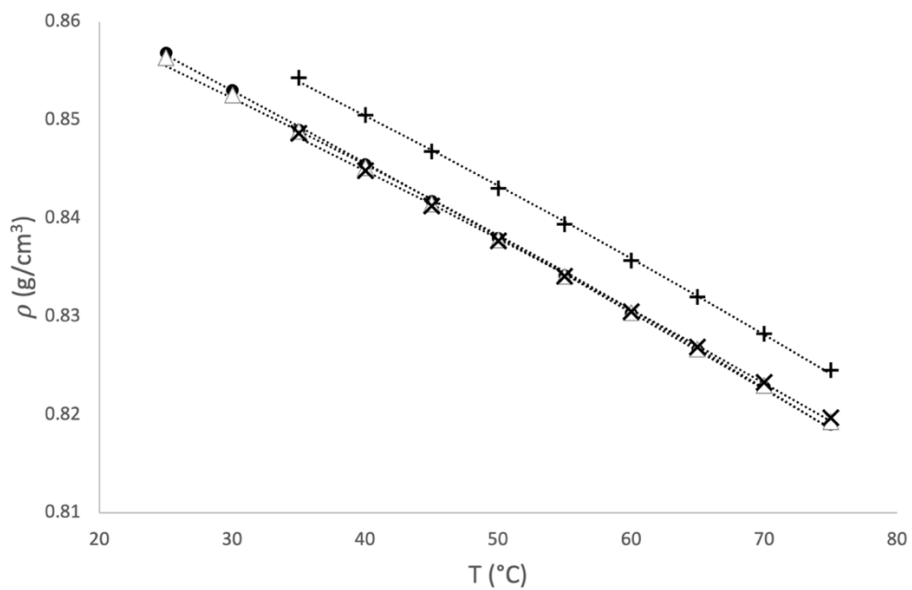


Figura 80. Representación conjunta de todos los valores experimentales medios de densidad a presión atmosférica medidos con sus correspondientes ajustes a la Ec. 1 (.....): miristato de etilo (●), palmitato de etilo (Δ), estearato de etilo (x) y palmitato de metilo (+).

2.1. Resultados experimentales del coeficiente de expansividad isobárica a presión atmosférica

Empleando la ecuación de la expansividad isobárica explicada en el Capítulo 5, la ecuación 4, y con los valores calculados de los parámetros de ajuste de la densidad A_1 , A_2 y A_3 , se ha calculado también el valor de la propiedad derivada del coeficiente de expansividad isobárica de los cuatro PCMs para cada una de las temperaturas de medida, tal y como muestra la Tabla 5. La Figura 6 muestra la representación gráfica de los datos experimentales.

$$\alpha_p = - \frac{A_2 + 2 \cdot A_3 \cdot T}{A_1 + A_2 \cdot T + A_3 \cdot T^2} \quad (\text{Ec. 4})$$

Tabla 4. Valores calculados del coeficiente de expansividad isobárica $\alpha_p \cdot 10^4$ a presión atmosférica de los PCMs estudiados.

T (°C)	Coef. Expans. Isobárica $\alpha_p \cdot 10^4$, calculado (1/K)			
	Miristato de etilo (ME)	Palmitato de etilo (PE)	Estearato de etilo (EE)	Palmitato de metilo (PM)
25	8.4	7.4	-	-
30	8.6	7.7	-	-
35	8.7	8.0	7.8	8.0
40	8.8	8.2	8.0	8.2
45	8.9	8.5	8.2	8.4
50	9.1	8.8	8.4	8.6
55	9.2	9.1	8.6	8.8
60	9.4	9.4	8.9	9.1
65	9.5	9.7	9.1	9.3
70	9.6	10.0	9.3	9.5
75	9.8	10.2	9.5	9.8

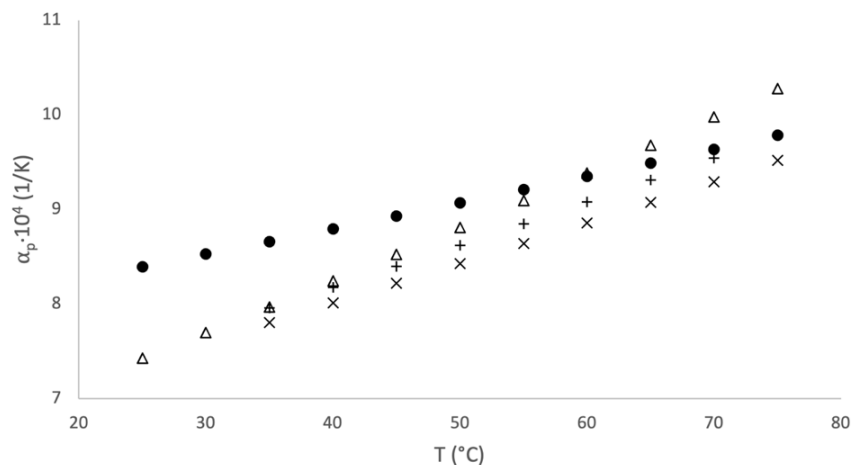


Figura 81. Representación conjunta de los valores del coeficiente de expansividad isobárica calculados de los PCMs estudiados: miristato de etilo (●), palmitato de etilo (Δ), estearato de etilo (×) y palmitato de metilo (+).

Como se puede observar, para todos los compuestos el valor de α_p aumenta con el incremento de temperatura, siendo más acusado este incremento para el estearato de etilo y más suave para el miristato de etilo.

3. Resultados experimentales de viscosidad a presión atmosférica

3.1. Resultados experimentales de viscosidad dinámica mediante el empleo del viscosímetro Stabinger

Las medidas experimentales de viscosidad dinámica se realizaron de forma simultánea a las medidas de densidad, ya que el equipo Stabinger empleado realiza la medida de ambas propiedades simultáneamente. Por tanto, la estructura de estas medidas es igual a la estructura de las medidas de densidad descritas en el apartado 2.

Los resultados experimentales obtenidos de la viscosidad dinámica de los PCMs estudiados con su desviación estándar aparecen reflejados en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores medios experimentales de viscosidad dinámica (mPa·s) a presión atmosférica con sus desviaciones estándar (mPa·s) de los ésteres estudiados empleando el equipo Stabinger.

T (°C)	Viscosidad dinámica, valor medio (mPa·s) / desviación estándar (mPa·s)			
	Miristato de etilo (ME)	Palmitato de etilo (PE)	Estearato de etilo (EE)	Palmitato de metilo (PM)
25	$4.069 \pm 93 \cdot 10^{-3}$	$5.641 \pm 6 \cdot 10^{-3}$	-	-
30	$3.707 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$4.998 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	-	-
35	$3.310 \pm 4 \cdot 10^{-3}$	$4.422 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$5.678 \pm 33 \cdot 10^{-3}$	$4.173 \pm 9 \cdot 10^{-3}$
40	$2.963 \pm 4 \cdot 10^{-3}$	$3.921 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$5.031 \pm 37 \cdot 10^{-3}$	$3.718 \pm 11 \cdot 10^{-3}$
45	$2.686 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$3.529 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$4.495 \pm 30 \cdot 10^{-3}$	$3.349 \pm 14 \cdot 10^{-3}$
50	$2.439 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$3.180 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$4.026 \pm 23 \cdot 10^{-3}$	$3.019 \pm 17 \cdot 10^{-3}$
55	$2.224 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$2.880 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$3.627 \pm 15 \cdot 10^{-3}$	$2.735 \pm 16 \cdot 10^{-3}$
60	$2.029 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$2.607 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$3.271 \pm 11 \cdot 10^{-3}$	$2.475 \pm 14 \cdot 10^{-3}$
65	$1.874 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$2.396 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$2.987 \pm 7 \cdot 10^{-3}$	$2.276 \pm 12 \cdot 10^{-3}$
70	$1.730 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$2.199 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$2.729 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$2.089 \pm 11 \cdot 10^{-3}$
75	$1.602 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$2.025 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$2.495 \pm 17 \cdot 10^{-3}$	$1.925 \pm 9 \cdot 10^{-3}$

Todos los valores de desviación estándar media de los cuatro PCMs han estado por debajo de 0.02 mPa·s, valor correspondiente a la incertidumbre expandida para la viscosidad dinámica del equipo de medida, lo que indica la consistencia y homogeneidad de las medidas realizadas y garantiza su calidad.

Tal y como se ha indicado en el Capítulo 5, los valores experimentales se han ajustado empleando la conocida como ecuación de Andrade [4], ecuación 5:

$$\eta(T) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T - C}\right) \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde η es la viscosidad, T la temperatura y A , B y C los parámetros de ajuste obtenidos por ajuste mediante un algoritmo de estimación de mínimos cuadrados, en concreto para parámetros no lineales [2].

La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos para los parámetros de ajuste de la ecuación de Andrade, además de la desviación estándar del ajuste empleando la ya mencionada ecuación 2.

Tabla 6. Valores experimentales calculados de los parámetros de ajuste de la ecuación de Andrade (Ec. 5) de la viscosidad dinámica medida mediante el equipo Stabinger y desviación estándar del ajuste (mPa·s).

PCM	Valor calculado de las variables de ajuste			Desv. estándar
	A (mPa·s)	B (K)	C (K)	σ (mPa·s)
Miristato de etilo	$1.597 \cdot 10^{-2}$	1350	54.73	$2.011 \cdot 10^{-2}$
Palmitato de etilo	$4.350 \cdot 10^{-2}$	907.7	111.7	$1.120 \cdot 10^{-2}$
Estearato de etilo	$3.811 \cdot 10^{-2}$	1018	104.7	$6.294 \cdot 10^{-3}$
Palmitato de metilo	$4.239 \cdot 10^{-2}$	903.8	111.2	$6.680 \cdot 10^{-3}$

Si bien los valores de la desviación estándar del ajuste de la viscosidad dinámica son mayores que los del ajuste de la densidad, siguen siendo valores pequeños, con el valor máximo en torno a 0.02 mPa·s. El ajuste, por tanto, se puede considerar apropiado.

A continuación, se muestran las representaciones gráficas de los resultados de viscosidad dinámica y la ecuación de ajuste de Andrade (Ec. 5) de los cuatro PCMs estudiados: miristato de etilo (Figura 7), palmitato de etilo (Figura 8), estearato de etilo (Figura 9) y palmitato de metilo (Figura 10). La Figura 11 representa el conjunto de todas las medidas, para poder realizar la comparación entre materiales. Se han representado también los resultados experimentales reportados por [3], a modo de referencia, empleando el ya mencionado indicador RMSD, Ecuación 3.

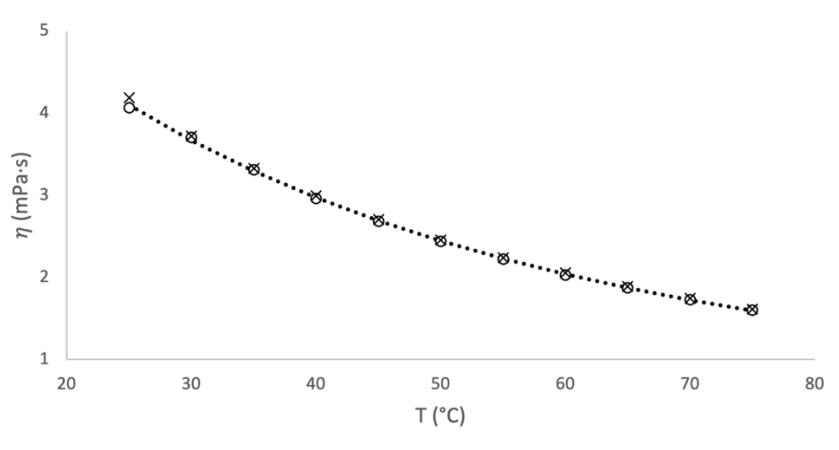


Figura 82. Valores de viscosidad dinámica experimentales medios del miristato de etilo (○), ajuste a la ecuación de Andrade (Ec. 5) (.....) y referencia (x) [3].

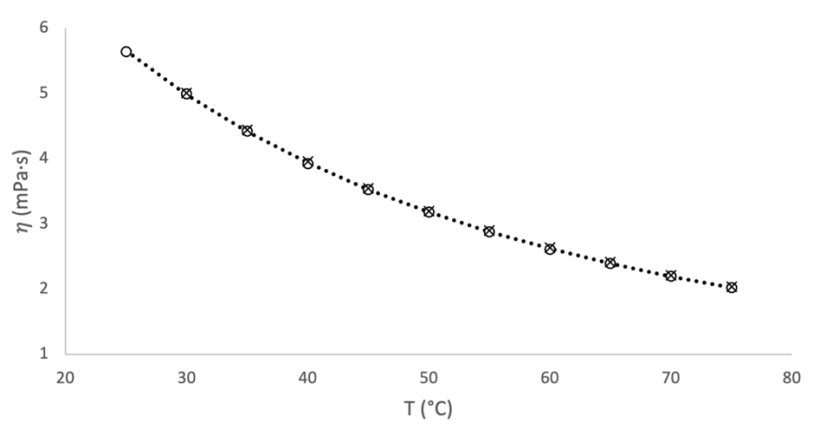


Figura 83. Valores de viscosidad dinámica experimentales medios del palmitato de metilo (○), ajuste a la ecuación de Andrade (Ec. 5) (.....) y referencia (x) [3].

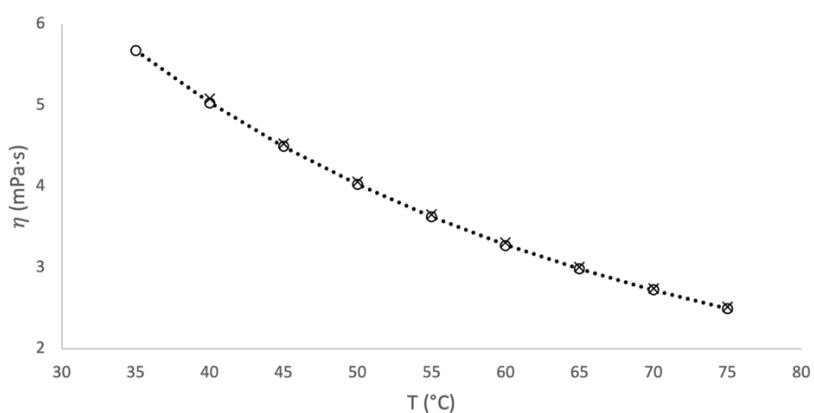


Figura 84. Valores de viscosidad dinámica experimentales medios del estearato de etilo (○), ajuste a la ecuación de Andrade (Ec. 5) (.....) y referencia (x) [3].

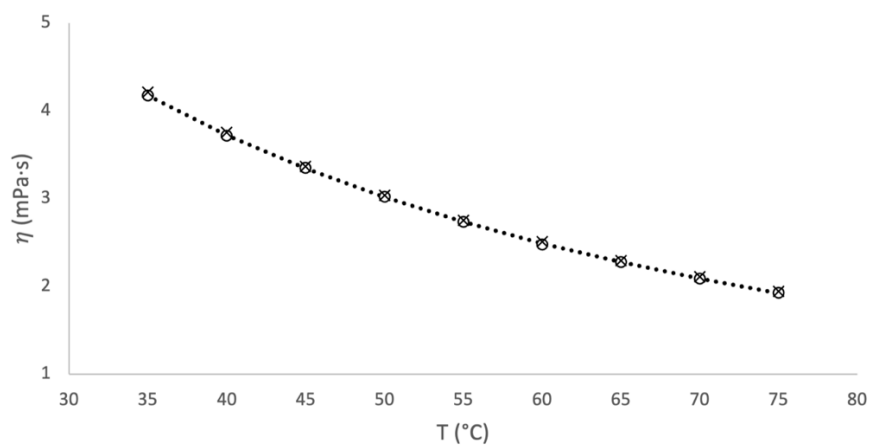


Figura 85. Valores de viscosidad dinámica experimentales medios del palmitato de metilo (○), ajuste a la ecuación de Andrade (Ec. 5) (.....) y referencia (x) [3].

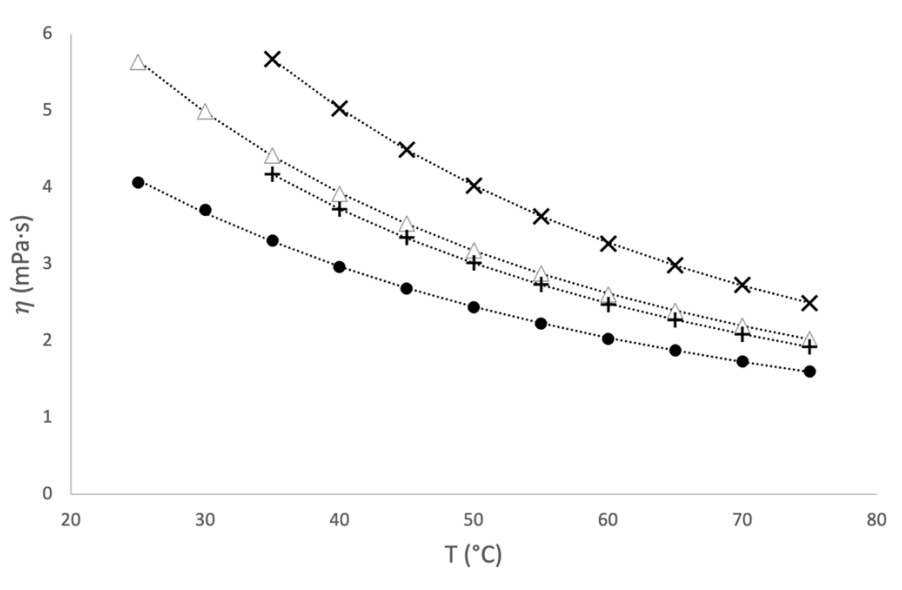


Figura 86. Representación conjunta de todos los valores experimentales medios de viscosidad dinámica medidos con sus correspondientes ajustes a la ecuación de Andrade (Ec. 5) (.....): miristato de etilo (●), palmitato de etilo (Δ), estearato de etilo (x) y palmitato de metilo (+).

Como se puede observar en la Figura 11, para todos los compuestos puros el valor de la viscosidad dinámica disminuye según aumenta la temperatura. La viscosidad dinámica, además, es una propiedad fuertemente influenciada por la longitud de la cadena de carbonos de los ésteres: a mayor longitud molecular, mayor viscosidad dinámica. Tiene sentido, ya que las moléculas de mayor longitud son menos propensas al rápido deslizamiento entre ellas, presentando una mayor viscosidad dinámica. Al contrario que en el caso de la densidad, la diferencia entre la viscosidad dinámica del palmitato de etilo y el palmitato de metilo es pequeña, de lo que se deduce que el hecho de tener un grupo etilo (-CH₂CH₃) o un grupo metilo (-CH₃) tiene un efecto pequeño en comparación a la influencia de la longitud molecular en condiciones de igual longitud de la cadena de carbonos. Aun así, las moléculas con grupo etilo parecen presentar una densidad ligeramente mayor a la de sus equivalentes con grupo metilo, si bien habría que comprobar esta hipótesis midiendo las viscosidades de los metilos correspondientes al miristato de etilo y al estearato de etilo.

Por último, al comparar los resultados experimentales con los valores de referencia [3], el valor máximo de RMSD obtenido de los cuatro PCMs estudiados es 0.0402 mPa·s, un valor mucho menor al 2% de incertidumbre admitida por el equipo empleado, por lo que estos pueden considerarse correctos y el método de medida apropiado.

3.2. Resultados experimentales de viscosidad dinámica mediante el empleo del viscosímetro de plato y cono

Dos de los ésteres descritos han sido medidos también empleando el viscosímetro de plato y cono: el miristato de etilo y el palmitato de etilo. Por cada uno de estos materiales, se midieron tres muestras. El miristato de etilo se ha medido en el rango de temperaturas 16 – 36 °C a intervalos de temperatura de 2 °C y el palmitato de etilo en el rango 30 – 50 °C con el mismo intervalo. Por tanto, el valor de medida a cada una de las

temperaturas indicada es la media de tres valores experimentales a cada una de esas temperaturas.

La Tabla 7 recoge los valores experimentales medios de los dos ésteres estudiados con sus desviaciones estándar, cada uno a las temperaturas indicadas.

Tabla 7. Valores medios experimentales de viscosidad dinámica a presión atmosférica (mPa·s) y desviación estándar (mPa·s) de los ésteres estudiados empleando el viscosímetro de cono y plato.

Miristato de etilo		Palmitato de etilo	
T (°C)	η (mPa·s) / desv. est. (mPa·s)	T (°C)	η (mPa·s) / desv. est. (mPa·s)
16	5.016 ± 0.32	30	4.799 ± 0.19
18	4.781 ± 0.30	32	4.589 ± 0.18
20	4.509 ± 0.29	34	4.359 ± 0.17
22	4.274 ± 0.28	36	4.166 ± 0.16
24	4.045 ± 0.26	38	3.975 ± 0.16
26	3.855 ± 0.25	40	3.811 ± 0.15
28	3.669 ± 0.24	42	3.649 ± 0.14
30	3.507 ± 0.22	44	3.508 ± 0.13
32	3.355 ± 0.21	46	3.376 ± 0.12
34	3.211 ± 0.20	48	3.241 ± 0.11
36	3.084 ± 0.19	50	3.128 ± 0.11

Como se puede observar, los valores de desviación estándar son mayores que los de los resultados obtenidos mediante el equipo Stabinger. Tal y como se muestra en las Imágenes 12 y 13, los resultados de las tres medidas están bastante dispersos, produciendo un aumento en el valor de la desviación estándar de los resultados. Esto se debe probablemente al hecho de que la metodología de medida del viscosímetro del plato y cono es más dependiente del procedimiento y las condiciones de medida, por lo que la repetibilidad de resultados es menor que la del equipo Stabinger, donde las condiciones están mucho más controladas. Los valores de referencia de Pratas et al. [3] también se han incluido para la comparación entre resultados.

También en este caso, los resultados experimentales medios se han ajustado empleando la ecuación de Andrade [4], ecuación 5, y un ajuste por mínimos cuadrados de parámetros no lineales [2]. La Tabla 8 muestra los valores calculados de los parámetros y la desviación estándar del ajuste para cada uno de los dos ésteres estudiados.

Tabla 8. Valores experimentales calculados de los parámetros de ajuste de la ecuación de Andrade (Ec. 5) de la viscosidad dinámica medida mediante el viscosímetro de plato y cono y desviación estándar del ajuste (Ec. 2).

PCM	Valor calculado de las variables de ajuste			Desv. estándar
	A (mPa·s)	B (K)	C (K)	σ (mPa·s)
Miristato de etilo	$5.989 \cdot 10^{-2}$	705.9	129.6	$1.577 \cdot 10^{-2}$
Palmitato de etilo	$6.554 \cdot 10^{-2}$	766.7	124.4	$1.145 \cdot 10^{-2}$

Una vez más, el ajuste mediante la ecuación de Andrade (Ec. 5) ofrece resultados satisfactorios con unos valores de desviación estándar bajos, del mismo orden de los obtenidos con los resultados del equipo Stabinger.

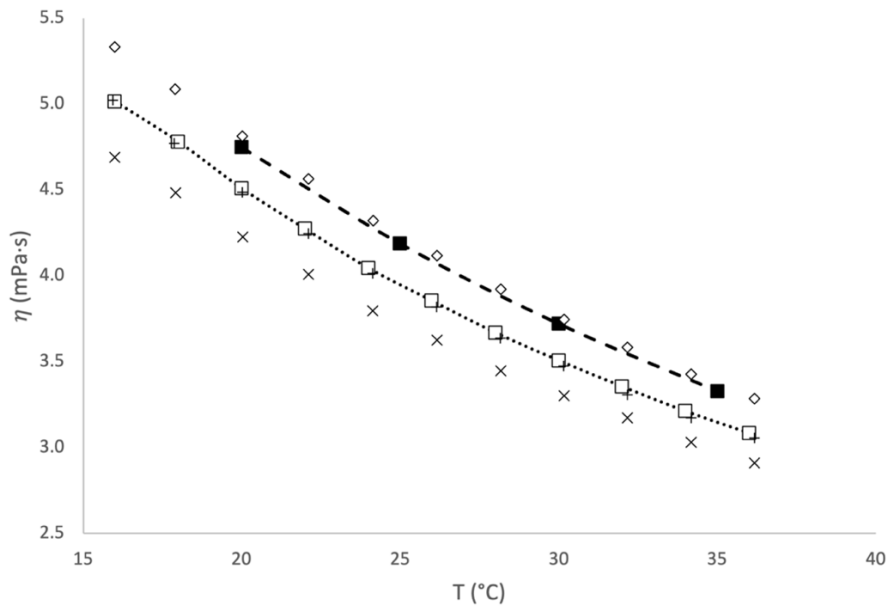


Figura 87. Resultados experimentales de las medidas de viscosidad del miristato de etilo de las muestras 1 (+), 2 (◊) y 3 (x), el valor medio de las tres medidas (□), su ajuste mediante la ecuación de Andrade (Ec. 5) (.....) y los valores de referencia (■) [3] con su línea de tendencia (---).

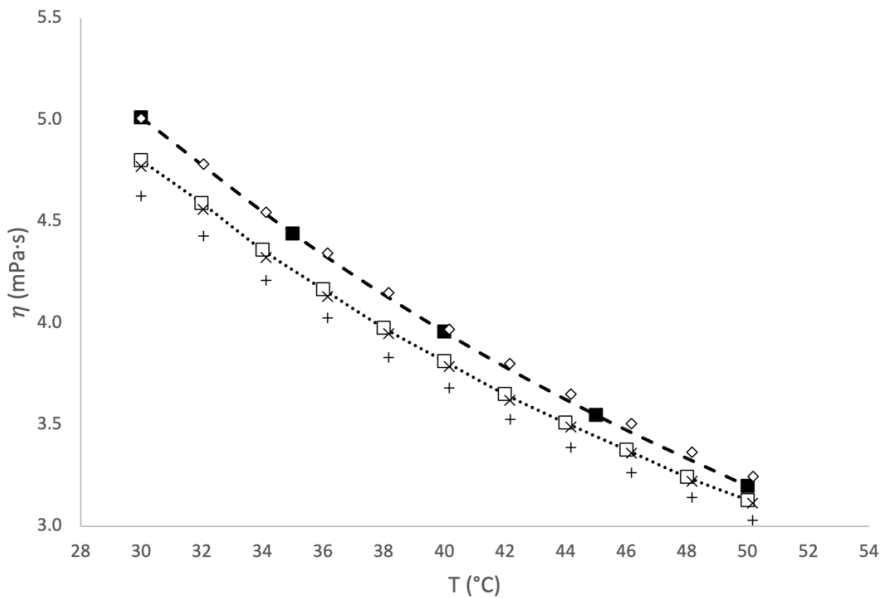


Figura 88. Resultados experimentales de las medidas de viscosidad del palmitato de etilo de las muestras 1 (+), 2 (◊) y 3 (x), el valor medio de las tres medidas (□), su ajuste mediante la ecuación de Andrade (Ec. 5) (.....) y los valores de referencia (■) [3] con su línea de tendencia (---).

Comparando los resultados experimentales con los aportados por Pratas et al. [3], se puede ver cómo los valores experimentales medios se alejan de los datos reportados en la literatura, si bien algunas de las tres medidas realizadas (en este caso, la segunda)

coincide con los resultados de Pratas et al. Como ya se ha indicado, esta metodología de medida implica una mayor dificultad a la hora de obtener repetibilidad en los resultados. En este caso, al poder comparar las medidas realizadas con los datos aportados por la literatura, se debería coger como medida válida, en ambos PCMs, solo la segunda medida.

En cuanto a los valores del indicador RMSD, son 0.23 y 0.15 mPa·s para el miristato de etilo y el palmitato de etilo, respectivamente. El proveedor del viscosímetro no ofrece información con respecto a la incertidumbre de medida del equipo, por lo que no se puede evaluar la comparación de forma cuantitativa, si bien es cierto que los valores de RMSD obtenidos con este equipo son mayores a los obtenidos con el equipo Stabinger.

3.3. Resultados experimentales de viscosidad cinemática mediante el empleo del viscosímetro Stabinger

La viscosidad cinemática se calcula como el cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad, por lo que el equipo Stabinger ofrece también este resultado en las medidas de los PCMs estudiados. Como el resultado se ha obtenido de las mismas medidas, la estructura de estas es la ya descrita.

La Tabla 9 recoge los resultados experimentales medios obtenidos de viscosidad cinemática y su desviación estándar para los cuatro PCMs estudiados.

Tabla 9. Valores medios experimentales de viscosidad cinemática (mm²/s) a presión atmosférica con su desviación estándar (mm²/s) de los ésteres estudiados empleando el equipo Stabinger.

T (°C)	Viscosidad cinemática, valor medio (mm ² /s) / desviación estándar (mm ² /s)			
	Miristato de etilo (ME)	Palmitato de etilo (PE)	Estearato de etilo (EE)	Palmitato de metilo (PM)
25	4.649 ± 12·10 ⁻³	6.587 ± 8·10 ⁻³	-	-
30	4.345 ± 6·10 ⁻³	5.862 ± 3·10 ⁻³	-	-
35	3.898 ± 5·10 ⁻³	5.209 ± 1·10 ⁻³	6.690 ± 38·10 ⁻³	4.885 ± 11·10 ⁻³
40	3.504 ± 4·10 ⁻³	4.640 ± 1·10 ⁻³	5.954 ± 44·10 ⁻³	4.371 ± 14·10 ⁻³
45	3.191 ± 4·10 ⁻³	4.194 ± 1·10 ⁻³	5.343 ± 36·10 ⁻³	3.955 ± 17·10 ⁻³
50	2.910 ± 4·10 ⁻³	3.796 ± 1·10 ⁻⁴	4.807 ± 27·10 ⁻³	3.606 ± 47·10 ⁻³
55	2.667 ± 3·10 ⁻³	3.453 ± 1·10 ⁻⁴	4.348 ± 18·10 ⁻³	3.258 ± 19·10 ⁻³
60	2.443 ± 2·10 ⁻³	3.139 ± 1·10 ⁻⁴	3.938 ± 13·10 ⁻³	2.962 ± 17·10 ⁻³
65	2.267 ± 2·10 ⁻³	2.898 ± 1·10 ⁻³	3.613 ± 8·10 ⁻³	2.736 ± 15·10 ⁻³
70	2.102 ± 2·10 ⁻³	2.671 ± 1·10 ⁻⁴	3.315 ± 4·10 ⁻³	2.523 ± 13·10 ⁻³
75	1.956 ± 2·10 ⁻³	2.472 ± 1·10 ⁻⁴	3.044 ± 21·10 ⁻³	2.334 ± 11·10 ⁻³

Cabe destacar que la desviación estándar de los resultados del estearato de etilo y del palmitato de metilo, aun siendo pequeñas, son mayores que las obtenidas en el miristato de etilo y el palmitato de etilo. La razón de esta mayor desviación típica en los ésteres mencionados es la pequeña divergencia de la primera de las cuatro medidas con respecto a los resultados de las otras tres medidas, con resultados muy homogéneos. Es

posible que el equipo no hubiera alcanzado el equilibrio térmico al realizar la primera de las cuatro medidas en estos dos ésteres.

Los resultados de viscosidad cinemática también se han ajustado empleando la ecuación de Andrade [4], Ec. 5, y el ajuste por mínimos cuadrados de parámetros no lineales [2], evaluando la calidad del ajuste mediante la desviación estándar σ , Ec. 2. Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores experimentales calculados de los parámetros de ajuste de la ecuación de Andrade (Ec. 5) de la viscosidad cinemática medida mediante el equipo Stabinger y desviación estándar del ajuste (Ec. 2).

PCM	Valor calculado de las variables de ajuste			Desv. estándar
	A (mm ² /s)	B (K)	C (K)	σ (mPa·s)
Miristato de etilo	$2.012 \cdot 10^{-2}$	1384	45.09	$5.059 \cdot 10^{-2}$
Palmitato de etilo	$5.120 \cdot 10^{-2}$	950.9	102.4	$1.603 \cdot 10^{-2}$
Estearato de etilo	$4.452 \cdot 10^{-2}$	1071	94.38	$1.107 \cdot 10^{-2}$
Palmitato de metilo	$4.792 \cdot 10^{-2}$	969.2	98.52	$1.356 \cdot 10^{-2}$

Como se puede observar, la ecuación de Andrade también ofrece un ajuste con valores de desviación estándar bajos para la viscosidad cinemática, lo cual tiene sentido teniendo en cuenta la definición de viscosidad cinemática y su relación directa con la viscosidad dinámica.

La Figura 14 muestra la representación gráfica de los resultados experimentales medios de viscosidad cinemática de los cuatro PCM's estudiados, cada uno de ellos con su correspondiente ajuste. Como era de esperar, el valor de la viscosidad cinemática disminuye con la temperatura, de igual forma que la viscosidad dinámica.

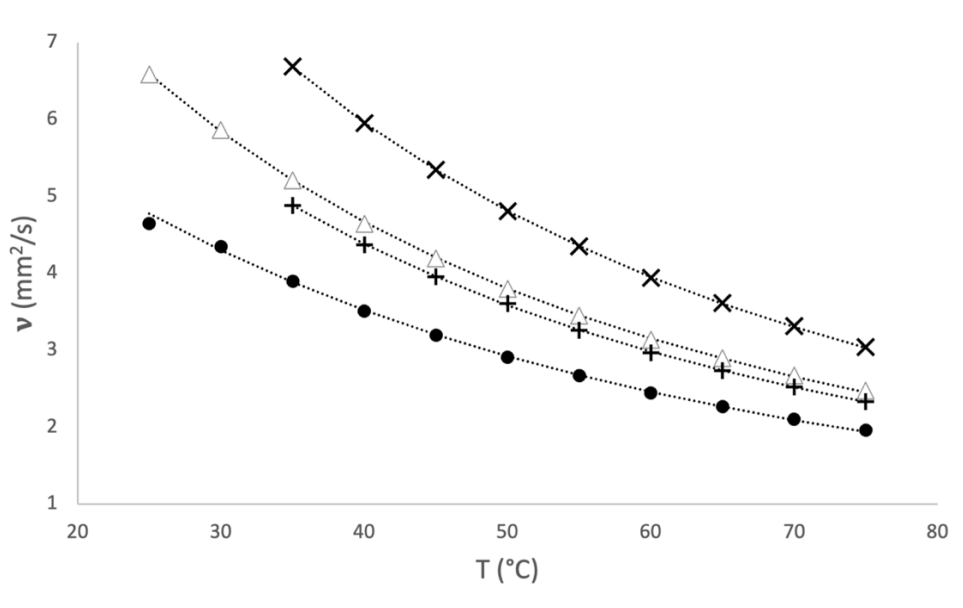


Figura 89. Representación conjunta de todos los valores experimentales medios de viscosidad cinemática medidos con sus correspondientes ajustes según la ecuación de Andrade (Ec. 5) (.....): miristato de etilo (●), palmitato de etilo (Δ), estearato de etilo (×) y palmitato de metilo (+).

4. Referencias

- [1] P. Tait, «Physics and Chemistry of the Voyage of HMS Challenger», *Vol. II, Part IV, SP LXI*, 1888.
- [2] D. W. Marquardt, «An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters», *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, vol. 11, n.º 2, pp. 431-441, 1963.
- [3] M. J. Pratas, S. Freitas, M. B. Oliveira, S. C. Monteiro, A. S. Lima, y J. A. P. Coutinho, «Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters», *J. Chem. Eng. Data*, n.º 55, pp. 3983-3990, 2010.
- [4] E. N. da C. Andrade, «XLI. A theory of the viscosity of liquids.—Part I», *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 17, n.º 112, pp. 497-511, feb. 1934, doi: 10.1080/14786443409462409.

12. Resultados experimentales de conductividad térmica mediante conductivímetro de puente caliente (THB)

Índice del capítulo

1. MATERIALES
2. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE DIFUSIVIDAD TÉRMICA

1. Materiales

El presente capítulo describe los resultados experimentales de conductividad térmica mediante la técnica del conductímetro de puente caliente (THB de sus siglas en inglés, *Transient Hot Bridge*) obtenidos durante la estancia de investigación realizada en el periodo julio-septiembre de 2019 en el Hochschule Luzern, en Lucerna, Suiza. El equipo de medida empleado y sus características ya han sido descritos en el Capítulo 6. Se remite al lector a dicho Capítulo para una mayor profundización en el tema.

La Tabla 1 recoge la lista de materiales de los cuales se ha medido la conductividad térmica en el presente trabajo, todos ellos adquiridos a Sigma Aldrich, además de la información proporcionada por el proveedor. También se indica si la conductividad se ha medido con la muestra en estado sólido o líquido, ya que todos ellos han sido medidos a temperatura ambiente.

Tabla 1. PCMs estudiados en el presente trabajo, con la información principal proporcionada por el proveedor, Sigma Aldrich.

Nombre	Fórmula	N.º CAS	T fusión (°C)	Pureza (%)
Miristato de etilo (líquido)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOC}_2\text{H}_5$	124-06-1	11-12	≥ 98
Palmitato de etilo (líquido)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_2\text{H}_5$	628-97-7	24-26	≥ 95
Palmitato de metilo (sólido)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{CH}_3$	112-39-0	32-35	≥ 97
Estearato de etilo (sólido)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOC}_2\text{H}_5$	111-61-5	34-38	≥ 97
Estearato de metilo (sólido)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{CH}_3$	112-61-8	37-41	≥ 96

La preparación de muestras y realización de medidas se han llevado a cabo siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 6.

2. Resultados experimentales de conductividad térmica

Cada vez que se ha lanzado una medida con el equipo, este ha realizado internamente tres medidas independientes y ha ofrecido el resultado medio de esas tres medidas. Por cada material estudiado, se han lanzado tres grupos de medidas, cada uno de ellos con diferentes parámetros de tiempo y corriente de medida. Identificada la corriente de medida adecuada, se han realizado diez medidas con diferentes tiempos de medida (en el rango 35 – 135 segundos de medida y en escalones de 5 segundos). Así, cada uno de los resultados obtenidos es la media de tres grupos de medidas de diez medidas cada grupo, siendo cada resultado individual la media de tres medidas internas realizadas por el equipo.

La Tabla 2 muestra los valores de conductividad térmica experimentales medios (k , en $W/m^{\circ}C$), además de la correspondiente corriente de medida (I , mA), la temperatura media de medida (T , en $^{\circ}C$) y sus correspondientes desviaciones estándar.

Tabla 2. Resultados experimentales medios de la conductividad térmica (k , en $W/m^{\circ}C$) de los materiales estudiados con sus respectivas corrientes de medida empleadas (I , en mA), las temperaturas medias de medida (T , en $^{\circ}C$) y sus correspondientes desviaciones estándar.

Material	I (mA)	T ($^{\circ}C$) / Des. Est. ($^{\circ}C$)	k ($W/m^{\circ}C$) / Desv. Est. ($W/m^{\circ}C$)
Miristato de etilo (líquido)	50	33.5 ± 2.9	$0.186942 \pm 1.151 \cdot 10^{-3}$
Palmitato de etilo (líquido)	40	32.5 ± 2.8	$0.189763 \pm 1.667 \cdot 10^{-3}$
Palmitato de metilo (sólido)	50	25.1 ± 0.9	$0.234542 \pm 1.0380 \cdot 10^{-2}$
Estearato de etilo (sólido)	40	23.6 ± 1.0	$0.234860 \pm 4.781 \cdot 10^{-3}$
Estearato de metilo (sólido)	40	24.3 ± 2.0	$0.245640 \pm 3.963 \cdot 10^{-3}$

Como se puede observar, los resultados obtenidos son de buena calidad, ya que la mayoría de los valores de desviación estándar de la conductividad obtenidos se encuentran en el margen del 3% de la incertidumbre del equipo de medida empleado. La clara excepción es el palmitato de metilo, con la mayor desviación obtenida: en torno a $2 \cdot 10^{-2}$, que queda por encima del rango del 3%. Si bien se ha seguido el mismo procedimiento de medida que con los demás compuestos, en el palmitato de metilo los resultados de conductividad presentaban una mayor inestabilidad en función del tiempo de medida, lo que conduce a esta mayor desviación estándar. La corriente de medida se escogió siguiendo el procedimiento ya descrito, pero es probable que en este caso convenga usar una corriente de medida menor a la empleada. Una vía de futuro trabajo es comprobar si esta inestabilidad se sigue dando al realizar las medidas con una corriente de medida de 40 mA, por ejemplo, ya que es posible que la corriente de 50 mA se encuentre justo en el límite de la independencia de los datos con respecto a la corriente de medida y sea conveniente usar valores menores.

3. Resultados experimentales de difusividad térmica

El equipo THB empleado también ofrece resultados de difusividad. La Tabla 3 muestra los valores experimentales medios de difusividad (α , en m^2/s), la corriente de medida empleada (I , en mA), las temperaturas medias de medida (T , en $^{\circ}C$) y sus correspondientes desviaciones estándar.

En este caso, los valores de difusividad dependen en gran medida del estado del material medido, como se puede observar en los valores de difusividad mucho más altos de los líquidos comparados con los materiales medidos en estado sólido. Esto se debe a que, en estado líquido, las moléculas tienen una mayor libertad de movimiento, por lo que

son capaces de transmitir el calor de unas a otras mucho más rápido, lo que implica valores mayores de difusividad térmica.

Tabla 3. Valores experimentales medios de difusividad térmica (α , en m^2/s) de los materiales estudiados, corriente de medida empleada (I , en mA), temperatura media de medida (T , en $^{\circ}C$) y sus correspondientes desviaciones estándar.

Material	I (mA)	T ($^{\circ}C$) / Des. Est. ($^{\circ}C$)	α (m^2/s) / Desv. Est. (m^2/s)
Miristato de etilo (líquido)	50	33.5 \pm 2.9	57.0522 \pm 8.8257
Palmitato de etilo (líquido)	40	32.5 \pm 2.8	39.0732 \pm 11.6944
Palmitato de metilo (sólido)	50	25.1 \pm 0.9	0.133600 \pm 6.6736 \cdot 10 ⁻²
Estearato de etilo (sólido)	40	23.6 \pm 1.0	0.123325 \pm 1.7276 \cdot 10 ⁻²
Estearato de metilo (sólido)	40	24.3 \pm 2.0	0.147369 \pm 2.0941 \cdot 10 ⁻²

Por último, la Tabla 4 ofrece los valores del coeficiente de variación (CV) de los resultados experimentales, tanto para la conductividad como para la difusividad, atendiendo a la ecuación 1:

$$CV(\%) = \frac{desv. est.}{media} \cdot 100 \quad (Ec. 1)$$

Tabla 4. Valores del coeficiente de variación (CV, en %) de los resultados experimentales de la conductividad (k) y la difusividad térmica (α).

Material	CV k (%)	CV α (%)
Miristato de etilo (líquido)	0.62	15.5
Palmitato de etilo (líquido)	0.88	29.9
Palmitato de metilo (sólido)	4.4	50.0
Estearato de etilo (sólido)	2.0	14.0
Estearato de metilo (sólido)	1.6	14.2

Como se puede observar, la medida de la conductividad presenta menores valores del coeficiente de variación en muestras líquidas que en muestras sólidas. Esto, sin embargo, no se debe al estado de la muestra medida, sino al hecho de que, por la construcción del equipo, las muestras líquidas se miden dentro de una celda de condiciones controladas, mientras que las muestras sólidas se miden sobre la mesa del laboratorio, sin ningún tipo de elemento protector. Por tanto, las muestras sólidas se ven mucho más influenciadas por las variaciones del entorno, lo que implica mayores valores del coeficiente de variación. En cuanto a la razón del alto valor del CV del palmitato de metilo, ya se ha explicado líneas arriba.

Esta misma explicación se puede aplicar a la justificación del elevado valor del CV de la medida de la difusividad del palmitato de metilo, el cual convendría medir empleando una corriente menor a 50 mA, como ya se ha dicho. En cuanto a la difusividad, no parece que el coeficiente de variación muestre una tendencia concreta al distinguir entre muestras sólidas o líquidas. Este es un ejemplo claro del principal beneficio del empleo del CV, que permite comparar medidas de diferentes magnitudes, como los diferentes valores de difusividad entre muestras sólidas y líquidas: a pesar de presentar magnitudes diferentes, el coeficiente de variación permite evaluar todas las medidas realizadas bajo el mismo criterio.

13. Resultados experimentales de evaluación de Materiales de Cambio de Fase mejorados con Nanopartículas (NEPCM)

Índice del capítulo

1. CONTEXTO DEL TRABAJO REALIZADO
2. MATERIALES EMPLEADOS
3. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE HILO CALIENTE (THW)
6. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ESPECTROMETRÍA POR INFRARROJOS (FTIR)
7. REFERENCIAS

1. Contexto del trabajo realizado

En la presente Tesis se he llevado a cabo la preparación y evaluación de materiales de cambio de fase mejorados con nanopartículas (NEPCM de sus siglas en inglés, *Nano-Enhanced Phase Change Materials*). Como PCM base se han empleado concentraciones eutécticas de mezclas binarias formadas por un ácido graso y un éster de ácido graso. Como nanopartículas se han empleado tres materiales diferentes, como se explica a continuación.

Los presentes resultados son fruto del trabajo realizado en la estancia de investigación llevada a cabo en la Universitat de Barcelona (UB), tal y como ya se ha descrito en el Capítulo 7. Se remite al lector a dicho Capítulo para una mayor profundización en el tema.

2. Materiales empleados

Para la realización de los NEPCMs estudiados en el presente trabajo, se han empleado dos ácidos grasos y cuatro ésteres de ácidos grasos, todos ellos adquiridos a Sigma Aldrich. La Tabla 1 muestra la información principal ofrecida por el proveedor de estos compuestos.

Tabla 1. Información ofrecida por el proveedor de los PCMs empleados (Sigma Aldrich).

Material	Formula	N.º CAS	T fusión (°C)	Pureza (%)
Ácido decanoico (ácido cáprico – AC)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	334-48-5	27 – 32	≥ 98
Ácido hexadecanoico (ácido palmítico – AP)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	57-10-3	61 – 63	≥ 98
Tetradecanoato de etilo (miristato de etilo – ME)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOC}_2\text{H}_5$	124-06-1	11 – 12	≥ 98
Octadecanoato de etilo (estearato de etilo – EE)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOC}_2\text{H}_5$	111-61-5	34 – 38	≥ 97
Hexadecanoato de metilo (palmitato de metilo – PM)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{CH}_3$	112-39-0	32 – 35	≥ 97
Octadecanoato de metilo (estearato de metilo – EM)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{CH}_3$	112-61-8	37 – 41	≥ 96

La Tabla 2 muestra las nanopartículas empleadas para la producción de los NEPCM en el presente Trabajo, así como la principal información ofrecida por los respectivos proveedores.

Tabla 2. Nanopartículas empleadas en el presente trabajo, con la información principal ofrecida por los respectivos proveedores.

Material	N.º CAS	Proveedor	Pureza (%)	Forma
Óxido de silicio (sílice) (SiO ₂)	7631-86-9	Sigma Aldrich	99.5	Polvo (tamaño medio de partícula 10 – 20 nm)
Óxido de aluminio (alúmina) (Al ₂ O ₃)	1344-28-1	Sigma Aldrich	99.8	Polvo (granulometría primaria 13 nm)
Carbón activo	7440-44-0	VWR (Avantor)	Extra puro	Granulado (diámetro medio partícula 1.5 mm)

3. Preparación de los materiales

Como ya se ha indicado, el material base de los NEPCM han sido mezclas binarias en sus correspondientes concentraciones eutécticas de un ácido graso con un éster de ácido graso. Al emplear dos ácidos grasos y cuatro ésteres de ácidos grasos puros, se han preparado las ocho concentraciones eutécticas posibles, para poder evaluarlas y seleccionar de entre ellas las más adecuadas.

Para conocer la localización de la concentración eutéctica de cada una de las mezclas binarias, se ha empleado una simplificación de la concentración ideal (Capítulo 3), suponiendo que ambos compuestos presentan un comportamiento eutéctico, a través de la ecuación 1 [1]:

$$T_m = \frac{H_i}{\frac{H_i}{T_i} - R \cdot \ln x_i} \quad \text{para } i = A, B \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde T_m es la temperatura de fusión, H_i la entalpía y T_i la temperatura del compuesto puro i , R la constante universal de los gases y x_i la concentración del compuesto i en la mezcla, todo ello para los dos compuestos A y B de la mezcla. La Tabla 3 muestra los datos de cada uno de los compuestos puros empleados para realizar la predicción teórica de las concentraciones eutécticas.

Tabla 3. Datos de los PCMs empleados para la predicción de las concentraciones eutécticas mediante la ecuación 1.

Material	M (g/mol)	H _i (J/g)	T _i (°C)	Ref.
Ácido cáprico (AC)	190.71	161.38	31.40	[2]
Ácido palmítico (AP)	256.42	209.41	62.50	[2]
Miristato de etilo (ME)	256.42	183.64	14.08	[3]
Estearato de etilo (EE)	312.53	191.38	34.25	[4]
Palmitato de metilo (PM)	270.45	229.49	29.00	[5]
Estearato de metilo (EM)	298.50	179.10	39.04	[6]

Las ocho concentraciones eutécticas se han preparado por peso en estado líquido, empleando una balanza analítica con una precisión de ± 0.1 mg en viales que han sido agitados una vez mezclados para garantizar la homogeneidad de la mezcla.

Con el fin de comprobar la calidad de los eutécticos y proceder a la selección de los más adecuados, se han medido, mediante las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) descritas en el Capítulo 3, las temperaturas (onset y pico) y las entalpías experimentales de fusión. La Tabla 4 muestra los resultados experimentales de la evaluación de los eutécticos preparados con sus concentraciones correspondientes, además de la diferencia entre los valores predichos por el modelo ideal para la temperatura de onset y los resultados experimentales.

Tabla 4. Resultados experimentales de temperatura de onset ($T_{m,o}$, en °C), de pico ($T_{m,p}$, en °C) y de entalpía de fusión (ΔH_m , en J/g) de los eutécticos preparados, además de las correspondientes concentraciones eutécticas y la diferencia entre los resultados de temperatura de onset obtenidos y los predichos por la ecuación 1 ($T_{m,oth}$, en °C).

Nombre eut.	Composición eut.	$T_{m,oth}$ (°C)	$T_{m,o}$ (°C)	Dif. (°C)	$T_{m,p}$ (°C)	ΔH_m (J/g)
ME/AC	ME 61.5wt.% + AC 38.5wt.%	7.11	8.52	1.41	13.48	159.23
ME/AP	ME 96.5wt.% + PA 3.5wt.%	13.13	11.28	-1.85	16.84	157.61
EE/AC	EE 33.5wt.% + AC 66.5wt.%	20.51	21.83	1.32	12.61	153.94
EE/AP	EE 85wt.% + AP 15wt.%	32.25	31.19	-1.06	37.20	172.57
PM/AC	PM 39.5wt.% + AC 60.5wt.%	18.06	19.02	0.96	24.33	172.38
PM/AP	PM 89.5wt.% + AP 10.5wt.%	27.48	25.87	-1.61	30.94	178.61
EM/AC	EM 30wt.% + AC 70wt.%	21.81	23.56	1.75	28.16	167.60
EM/AP	EM 81wt.% + AP 19wt.%	35.86	37.00	1.14	42.72	192.37

Como se puede observar, el modelo teórico empleado para la predicción de los eutécticos se ajusta bien a la realidad, con diferencias de temperatura entre el valor teórico y experimental siempre menores a 2 °C.

De los ocho eutécticos evaluados, solo cuatro han sido seleccionados para la producción de NEPCMs, atendiendo a la claridad y limpieza de los picos obtenidos en la curva DSC y a la posible utilidad de los productos finales. En primer lugar, se ha seleccionado la mezcla ME/AC por su baja temperatura de fusión, útil para la producción de frío y tareas de refrigeración. Además, se han seleccionado también los eutécticos PM/AC, PM/AP y EE/AC por sus temperaturas de fusión cercanas a la temperatura ambiente, por lo que presentan utilidad para aplicaciones domésticas o de aire acondicionado. En concreto, ambas mezclas con palmitato de metilo han sido seleccionadas para evaluar una posible preferencia en el empleo del ácido cáprico por encima del ácido palmítico, o viceversa, por presentar un comportamiento más favorable a pesar de tener temperaturas de fusión similares.

Se han preparado un total de seis NEPCMs: los cuatro eutécticos seleccionados mezclados con sílice, por un lado, y el eutéctico ME/AC mezclado con las otras dos nanopartículas seleccionadas, tal y como indica la Tabla 5.

Tabla 5. Nombre y composición (PCM base + nanopartículas) de los NEPCM producidos en el presente trabajo.

Nombre material	PCM base	Nanopartícula (1wt.%)
ME/AC_SiO ₂	ME/AC	Sílice
ME/AC_Al ₂ O ₃	ME/AC	Alúmina
ME/AC_Carbac	ME/AC	Carbón activo
PM/AC_SiO ₂	PM/AC	Sílice
EE/AC_SiO ₂	EE/AC	Sílice
PM/AP_SiO ₂	PM/AP	Sílice

La cantidad de nanopartículas añadida al PCM base ha sido en todos los casos de un 1% en peso. Para la preparación de los NEPCMs se ha seguido la metodología de medida descrita en el Capítulo 7.

4. Resultados experimentales de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

De los seis NEPCMs evaluados, se ha medido la temperatura (onset y pico) y la entalpía de fusión, tanto de las mezclas eutécticas base como de los eutécticos con nanopartículas, empleando la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) tal y como se ha descrito en el Capítulo 3, además de los equipos descritos en el Capítulo 7. La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos para estas tres propiedades medidas con sus correspondientes desviaciones estándar. Por cada material se han preparado tres muestras, y cada muestra se ha medido tres veces empleando tres tramos dinámicos sucesivos en el programa de temperaturas del equipo DSC, por lo que los datos mostrados en la Tabla 6 son los valores medios de nueve resultados experimentales de cada propiedad.

Tabla 6. Valores experimentales medios de la temperatura de onset ($T_{m,o}$ en °C), temperatura de pico ($T_{m,p}$ en °C), y entalpía de fusión (ΔH_m en J/g) de todos los materiales estudiados (PCMs base y NEPCMs), con sus respectivas desviaciones estándar.

Material	$T_{m,o}$ (°C) / Desv. Est. (°C)	$T_{m,p}$ (°C) / Desv. Est. (°C)	ΔH_m (J/g) / Desv. Est. (J/g)
ME/AC	8.04 ± 0.19	9.39 ± 0.10	175.20 ± 2.93
ME/AC_SiO ₂	7.98 ± 0.22	9.36 ± 0.17	139.18 ± 18.46
ME/AC_Al ₂ O ₃	8.23 ± 0.22	9.51 ± 0.15	160.92 ± 12.28
ME/AC_Carbac	8.11 ± 0.20	9.42 ± 0.11	144.35 ± 18.35
EE/AC	21.99 ± 0.27	23.34 ± 0.13	144.94 ± 3.97
EE/AC_SiO ₂	22.17 ± 0.11	23.70 ± 0.07	147.19 ± 11.48
PM/AC	19.23 ± 0.53	21.01 ± 0.24	176.13 ± 4.54
PM/AC_SiO ₂	19.76 ± 0.36	21.18 ± 0.20	176.11 ± 1.79
PM/AP	28.05 ± 0.10	29.60 ± 0.06	183.94 ± 2.12
PM/AP_SiO ₂	27.60 ± 0.29	29.18 ± 0.32	184.51 ± 3.56

Dado que el principal objetivo de estas medidas es comprobar si la adición de nanopartículas afecta a las propiedades de las mezclas eutécticas base, la Tabla 7

muestra las variaciones de las tres propiedades mencionadas, en porcentaje, al añadir las nanopartículas con respecto al valor de dicha propiedad en las mezclas eutécticas sin nanopartículas.

Tabla 7. Variación (%) de las tres propiedades estudiadas de los NEPCM en comparación con las de las mezclas eutécticas base.

Material	Var. $T_{m,o}$ (%)	Var. $T_{m,p}$ (%)	Var. ΔH_m (%)
ME/AC	-	-	-
ME/AC_SiO ₂	-0.7%	-0.3%	-20.6%
ME/AC_Al ₂ O ₃	2.4%	1.2%	-8.1%
ME/AC_Carbac	1.0%	0.3%	-17.6%
EE/AC	-	-	-
EE/AC_SiO ₂	0.8%	1.5%	1.6%
PM/AC	-	-	-
PM/AC_SiO ₂	2.8%	0.8%	0.0%
PM/AP	-	-	-
PM/AP_SiO ₂	-1.6%	-1.4%	0.3%

Como se puede observar, la adición de nanopartículas no parece producir un efecto homogéneo en las mezclas estudiadas. En el caso de la temperatura de onset, la adición de sílice reduce su valor en las mezclas ME/AC y la PM/AP, aumentando ligeramente en la mezcla EE/AC y aumentando de forma notable en el caso de la mezcla PM/AC. Por su parte, la alúmina y el carbón activo aumentan la temperatura de onset de la mezcla ME/AC. La misma tendencia se observa en la temperatura pico, lo cual es razonable. En general, la temperatura pico presenta variaciones menores a las de la temperatura de onset, salvo en el caso de la mezcla EE/AC con sílice, en el que la temperatura pico presenta una mayor variación que la onset. A pesar de todo, sin embargo, los cambios en las propiedades de temperatura son pequeños y basta observar los valores absolutos mostrados en la Tabla 6 para ver que los cambios en la temperatura no son relevantes.

Los datos de variación de la entalpía de fusión presentan un mayor interés, ya que es una propiedad que interesa aumentar o, en el peor de los casos, mantener constante, para evitar que la adición de nanopartículas buscando aumentar la conductividad suponga una reducción de la capacidad de almacenamiento térmico del material. Así, en los casos de las mezclas EE/AC, PM/AC y PM/AP se puede afirmar que la adición de nanopartículas no produce un cambio relevante en los valores de entalpía de fusión de las mezclas eutécticas base, lo que indica que, desde el punto de vista de estas propiedades térmicas, la adición de nanopartículas no supone un detrimento de estas.

La situación es diferente en el caso de la mezcla ME/AC, donde las tres nanopartículas estudiadas suponen un descenso de la entalpía de fusión del eutéctico base, siendo el caso menos drástico el de la alúmina y el más drástico el de la sílice. En este caso, las variaciones en la entalpía no son descartables, pues presentan valores importantes, especialmente trabajando con materiales que de por sí pueden no presentar una elevada entalpía de cambio de estado. Por tanto, antes de evaluar la variación en la conductividad térmica de los materiales evaluados, objetivo principal de este estudio, hay que tener en cuenta que, en el caso de esta mezcla, la adición de nanopartículas

impacta de forma negativa y relevante a la capacidad de almacenamiento térmico de los eutécticos base.

Por último, como indicador de la calidad de las medidas realizadas, la Tabla 8 muestra los coeficientes de variación de los resultados experimentales, calculados de acuerdo a la ecuación 2:

$$CV (\%) = \frac{des. est.}{media} \cdot 100 \quad (Ec. 2)$$

Tabla 8. Coeficiente de variación (%) de los resultados experimentales de las tres propiedades evaluadas.

Material	CV $T_{m,o}$ (%)	CV $T_{m,p}$ (%)	CV ΔH_m (%)
ME/AC	2.34	1.10	1.67
ME/AC_SiO ₂	2.70	1.84	13.26
ME/AC_Al ₂ O ₃	2.71	1.60	7.63
ME/AC_Carbac	2.47	1.14	12.71
EE/AC	1.22	0.57	2.74
EE/AC_SiO ₂	0.49	0.30	7.80
PM/AC	2.75	1.13	2.58
PM/AC_SiO ₂	1.81	0.92	1.01
PM/AP	0.36	0.19	1.15
PM/AP_SiO ₂	1.07	1.09	1.93

Se puede observar cómo los valores del coeficiente de variación permanecen en valores bajos y homogéneos en el caso de las temperaturas de onset y pico, lo que indica buena calidad de los resultados. En cuanto a la entalpía, los valores son mayores, algo de nuevo razonable ya que, como ya se ha mencionado anteriormente, la menor repetibilidad de resultados en el cálculo de la entalpía ofrece una mayor dispersión de los resultados, lo que no implica, por tanto, una calidad menor de los resultados. Las claras excepciones las encontramos en los tres NEPCMs con la mezcla ME/AC como PCM base. Estos valores tampoco muestran una mala calidad de los resultados. Estamos evaluando la variación de los resultados y, tal y como se ha explicado líneas arriba, la adición de nanopartículas en esta mezcla supone cambios relevantes en los valores de la entalpía. Por tanto, estos valores elevados del coeficiente de variación simplemente indican lo mismo que las variaciones observadas en la Tabla 7, es decir, un cambio importante en las propiedades de los NEPCMs.

También se ha evaluado la variación en los valores de calor específico en ambos estados sólido (c_{ps} , en J/g°C) y líquido (c_{pl} , en J/g°C) con la adición de nanopartículas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9, con las desviaciones estándar correspondientes y la variación de los NEPCMs con respecto a los eutécticos base.

Tabla 9. Valores experimentales medios de calor específico (J/g°C) en estado sólido (c_{ps}) y líquido (c_{pl}) de los materiales estudiados, sus desviaciones estándar (J/g°C) y la variación (%) de la propiedad en los NEPCMs con respecto a las mezclas eutécticas base.

Material	Estado sólido			Estado líquido		
	T (°C)	c_{ps} (J/g°C) / Desv. Est. (J/g°C)	Var. (%)	T (°C)	c_{pl} (J/g°C) / Desv. Est. (J/g°C)	Var. (%)
ME/AC	-5	1.55 ± 0.10	-	15	1.82 ± 0.16	-
ME/AC_SiO ₂	-5	0.95 ± 0.32	-38.5	15	1.12 ± 0.39	-38.3
ME/AC_Al ₂ O ₃	-5	1.52 ± 0.10	-1.4	15	1.81 ± 0.12	-0.3
ME/AC_Carbac	-5	1.35 ± 0.23	-12.8	15	1.60 ± 0.25	-12.1
EE/AC	10	1.54 ± 0.07	-	30	1.94 ± 0.41	-
EE/AC_SiO ₂	10	1.38 ± 0.05	-10.6	30	2.37 ± 1.29	22.5
PM/AC	10	2.10 ± 0.05	-	30	2.32 ± 0.02	-
PM/AC_SiO ₂	10	2.09 ± 0.10	-0.5	30	2.30 ± 0.12	-0.9
PM/AP	25	2.57 ± 0.17	-	35	2.69 ± 0.09	-
PM/AP_SiO ₂	25	2.84 ± 0.27	10.8	35	2.25 ± 0.10	-13.5

Como se puede observar, salvo en el caso de la mezcla PM/AC y su NEPCM (-0.5% en estado sólido y -0.9% en estado líquido), los valores de calor específico tanto en estado líquido como sólido de los demás materiales se ven modificados con la adición de nanopartículas. La mezcla EE/AC presenta un menor valor de c_p en estado sólido (-10.6%), aunque este aumenta en estado líquido en casi un cuarto del valor original (22.5%). La mezcla PM/AP, sin embargo, presenta el comportamiento opuesto con la adición de la sílice: aumenta en estado sólido (10.8%) pero disminuye en estado líquido (-13.5%). En cuanto a la mezcla ME/AC, el valor del c_p en ambos estados presenta un comportamiento similar al observado en la entalpía de fusión. Las propiedades disminuyen al añadir las tres nanopartículas, teniendo tanto un pequeño cambio con la adición de alúmina (-1.4% y -0.3% en estado sólido y líquido, respectivamente) a un cambio considerable con la adición de la sílice (-38.5% en estado sólido y -38.3% en estado líquido).

El planteamiento inicial es usar estos materiales para almacenamiento de energía térmica en forma de calor latente, por lo que un decremento de una propiedad como el calor específico (ligado al calor sensible) puede no resultar crucial a la hora de diseñar el sistema final. Sin embargo, un descenso de casi un 40% en ambos estados hace de nuevo que el NEPCM formado por la mezcla ME/AC con sílice deba ser evaluado con cuidado debido al empeoramiento de sus propiedades, tal y como ha sucedido con el valor de la entalpía de fusión.

La Tabla 10 muestra los coeficientes de variación obtenidos para los resultados experimentales de calor específico, calculados siguiendo la ecuación 2, con el propósito de evaluar la calidad de las medidas realizadas.

Tabla 10. Valores del coeficiente de variación (%) de los resultados experimentales obtenidos de calor específico, en estado sólido y líquidos, de los materiales estudiados.

Material	Estado sólido		Estado líquido	
	T (°C)	CV c_{ps} (%)	T (°C)	CV c_{pl} (%)
ME/AC	-5	6.4	15	8.8
ME/AC_SiO ₂	-5	34.1	15	34.6
ME/AC_Al ₂ O ₃	-5	6.6	15	6.6
ME/AC_Carbac	-5	17.0	15	15.6
EE/AC	10	4.4	30	21.1
EE/AC_SiO ₂	10	3.6	30	54.3
PM/AC	10	2.4	30	0.9
PM/AC_SiO ₂	10	4.8	30	5.2
PM/AP	25	6.5	35	3.4
PM/AP_SiO ₂	25	9.6	35	4.5

Como se puede observar, la mayoría de los resultados se encuentran en los esperables valores bajos del coeficiente de variación. Sin embargo, algunos valores considerablemente elevados no se pueden pasar por alto, como es el caso de las mezclas ME/AC_SiO₂ y ME/AC_Carbac en ambos estados, y tanto la mezcla EE/AC como su NEPCM en estado líquido. Acudiendo a los resultados individuales obtenidos, se puede observar que, en todos estos casos, una de las tres muestras estudiadas presenta un valor considerablemente dispar en comparación con los otros dos, siendo fácilmente identificable a simple vista. Aquí, por lo tanto, un alto valor de CV no muestra una dispersión homogénea de los resultados (lo que podría implicar una mala calidad de la medida) sino la presencia de valores que claramente se salen de la tendencia general. Sin embargo, el procedimiento de medida y análisis de resultados ha sido el mismo para todas las muestras, y se ha comprobado el correcto proceder en estos casos. Una posible explicación a la presencia de este valor dispar puede radicar en el pequeño tamaño de las muestras DSC medidas. Resulta imposible comprobar si, en todas las muestras preparadas, la proporción nanopartículas-PCM base es, efectivamente, el 1% en peso deseado. Para futuros trabajos se pretende profundizar en esta cuestión y garantizar la proporción deseada de nanopartículas no solo en el vial, sino también en los crisoles empleados en el DSC.

Esta misma explicación se puede aplicar a los resultados obtenidos de temperaturas y entalpías de fusión, ya que los crisoles de las muestras medidos han sido los mismos en ambos casos.

5. Resultados experimentales de conductividad térmica

Tal y como se ha descrito en el Capítulo 7, los valores de conductividad térmica de los NEPCMs y sus eutécticos base han sido medidos empleando un conductivímetro de hilo caliente (THW), equipo descrito en mayor profundidad en el Capítulo 6.

Por cada material estudiado, se han realizado seis medidas de la conductividad a temperatura ambiente una vez alcanzado el equilibrio térmico en la muestra. De los

eutéticos base solo se ha medido una muestra, pero por cada uno de los NEPCMs se han preparado dos muestras, cada una de ellas con sus correspondientes seis medidas. La Tabla 11 muestra los valores medios de conductividad de todos los materiales estudiados, sus desviaciones estándar y la variación de los valores de esta propiedad en los NEPCMs en comparación a las mezclas eutécticas base. La única excepción es la de los resultados de la mezcla ME/AC_{Al₂O₃}. En este caso, de las dos muestras del NEPCM, solo se ha considerado una de las dos, puesto que la otra presenta unos valores de conductividad fuera de los rangos esperados, no solo en comparación con la mezcla ME/AC, sino teniendo en cuenta todos los materiales estudiados, tal y como muestra un coeficiente de variación del 67.64% si se consideran ambas muestras en conjunto. Curiosamente, la mezcla problemática presenta, además, unos valores del error de medida (dato ofrecido por el propio equipo THW) extraordinariamente pequeños, también fuera del rango esperable. Todo esto parece indicar que ha habido un error del equipo en el momento de la realización de la medida, por lo que se ha decidido descartar dichos resultados.

Tabla 11. Valores experimentales medios de conductividad (k, en W/mK), las temperaturas de medida (T, en °C), estado del material medido a dicha temperatura y variación (%) de la conductividad de los NEPCMs con respecto a las mezclas eutécticas base.

Material	T (°C) / Desv. Est. (°C)	Estado del material	k (W/mK) / Des. Est. (W/mK)	Var. (%)
ME/AC	25.95 ± 0.18	Líquido	0.93 ± 0.04	-
ME/AC_SiO ₂	25.51 ± 0.33	Líquido	0.76 ± 0.11	-18.0
ME/AC_Al ₂ O ₃	24.56 ± 0.39	Líquido	0.68 ± 0.06	-26.8
ME/AC_Carbac	24.68 ± 1.14	Líquido	0.87 ± 0.10	-6.0
EE/AC	25.53 ± 0.18	Líquido	0.28 ± 0.04	-
EE/AC_SiO ₂	25.89 ± 0.29	Líquido	0.39 ± 0.07	39.3
PM/AC	24.64 ± 0.19	Líquido	0.60 ± 0.02	-
PM/AC_SiO ₂	25.51 ± 0.35	Líquido	0.58 ± 0.03	-4.1
PM/AP	22.78 ± 0.14	Sólido	0.17 ± 0.01	-
PM/AP_SiO ₂	22.65 ± 0.13	Sólido	0.16 ± 0.01	-6.0

Al evaluar estos resultados, debemos tener presente que la intención principal de esta parte del estudio es comprobar si la adición de nanopartículas mejora los valores de conductividad térmica de las mezclas eutécticas base. Como se puede observar, sin embargo, todos los valores de conductividad, salvo uno, disminuyen tras la adición de las nanopartículas, algunos en pequeña cantidad (como los NEPCMs con palmitato de metilo) y otros en gran medida (como la mezcla ME/AC con sílice y alúmina). La única mezcla que muestra valores de conductividad incrementados es la mezcla EE/AC con nanopartículas de sílice.

Por tanto, atendiendo a estos resultados, la mezcla eutéctica de estearato de etilo con ácido cáprico y nanopartículas en un 1% en peso de óxido de silicio es la más viable de las estudiadas para la producción de un PCM mejorado con nanopartículas. Las nanopartículas no modifican propiedades fundamentales como la temperatura y entalpía de fusión, aunque sí modifican los valores de calor específico, tanto en estado sólido (donde mejora) como en estado líquido (donde empeora). Mientras en la

aplicación final el calor sensible del material no tenga un papel fundamental, el NEPCM producido y evaluado puede ser una buena elección como material de almacenamiento térmico.

6. Resultados experimentales de espectrometría por infrarrojos (FTIR)

A continuación, se muestran en sucesivas Imágenes los espectros obtenidos para cada uno de los eutécticos base empleados comparados con sus correspondientes NEPCM tras añadir las nanopartículas, medidos empleando el equipo descrito en el Capítulo 7 y ubicado en los laboratorios del grupo DIOPMA en la Universitat de Barcelona (UB).

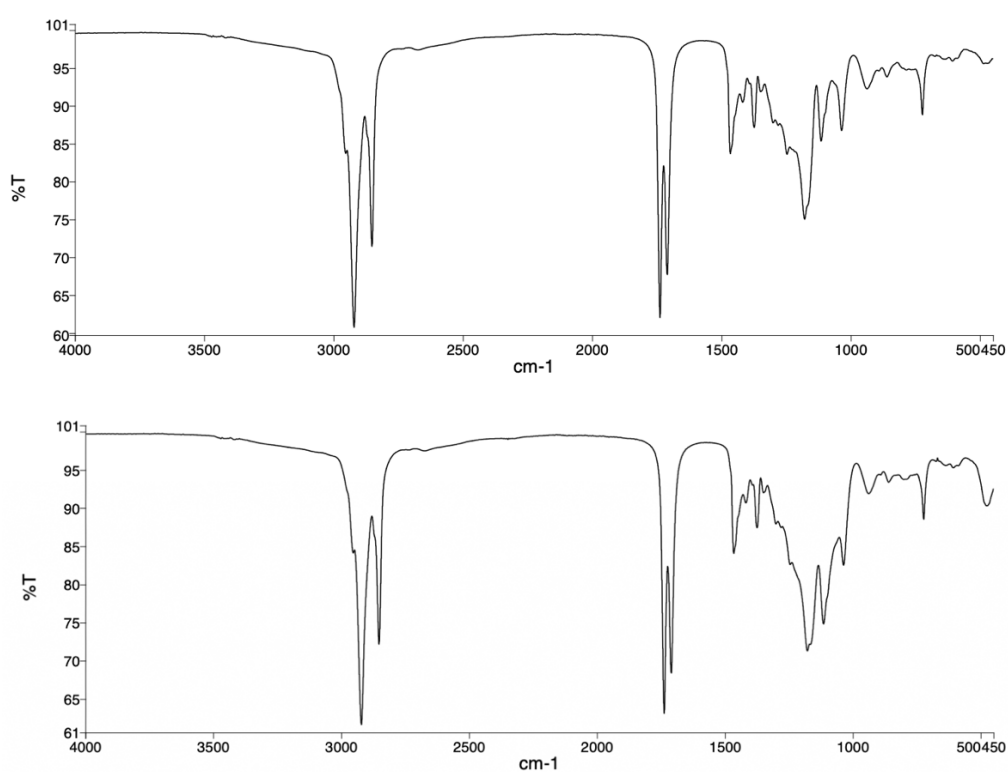


Figura 90. Comparación del espectro por infrarrojos experimental de la muestra ME/AC (imagen superior) y la muestra ME/AC_SiO₂ (imagen inferior).

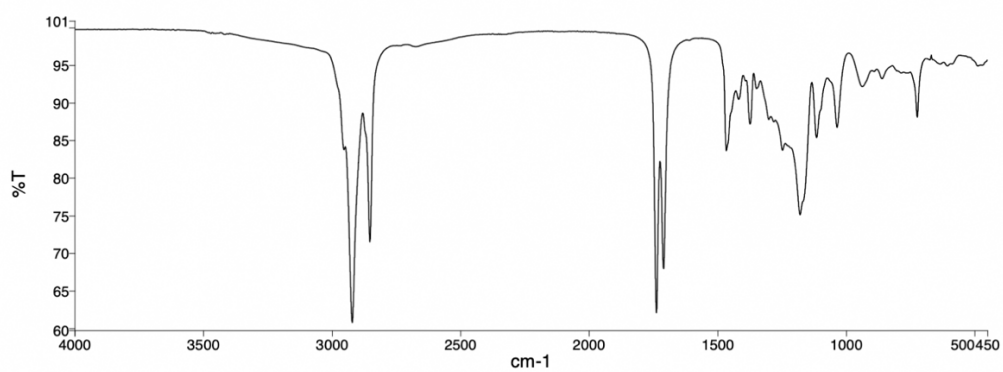
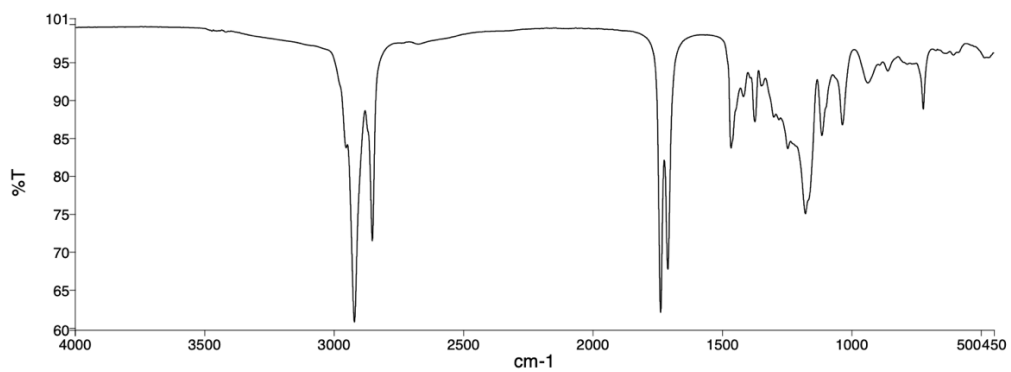


Figura 91. Comparación del espectro por infrarrojos experimental de la muestra ME/AC (imagen superior) y la muestra ME/AC_{Al₂O₃} (imagen inferior).

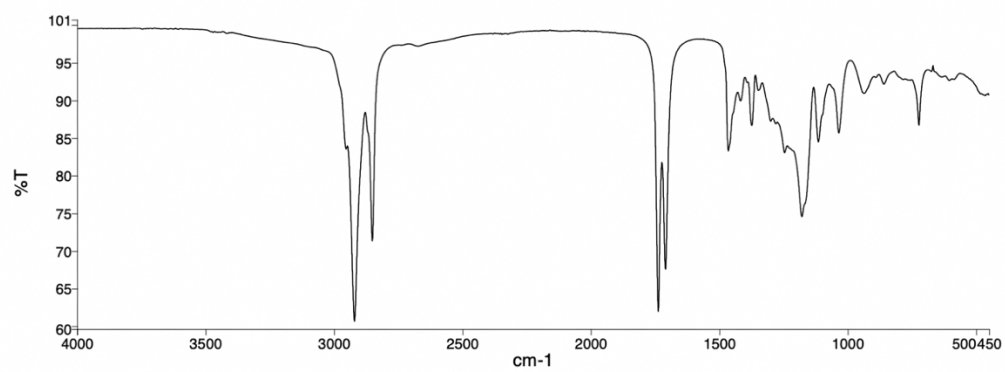
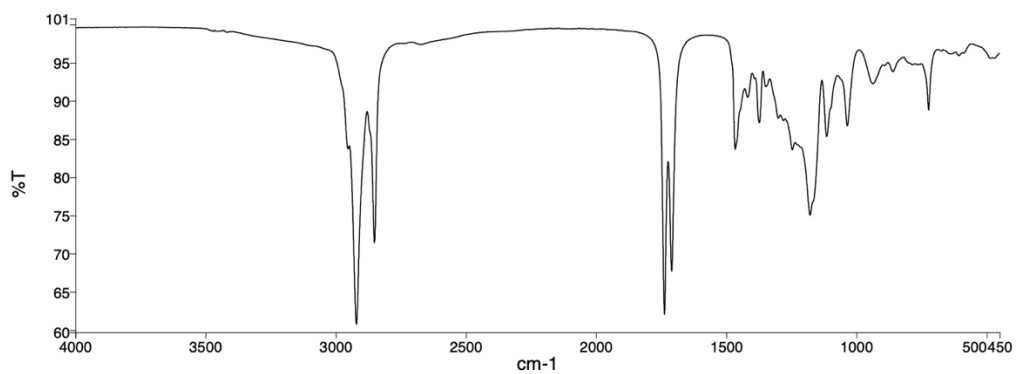


Figura 92. Comparación del espectro por infrarrojos experimental de la muestra ME/AC (imagen superior) y la muestra ME/AC_{Carbac} (imagen inferior).

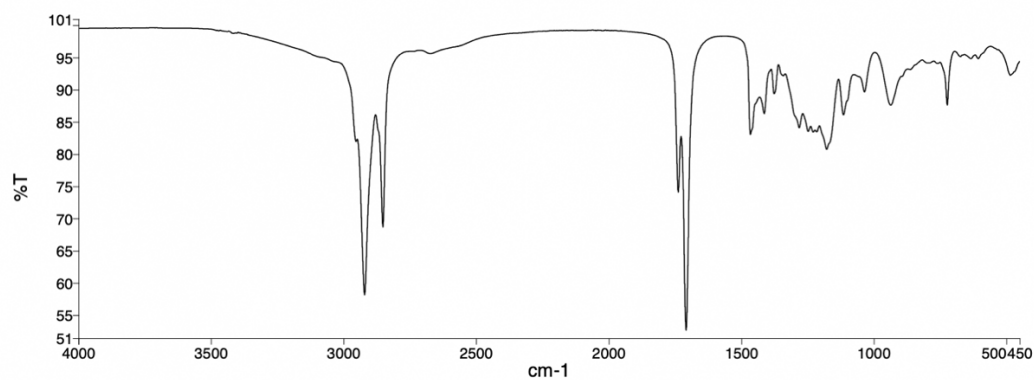
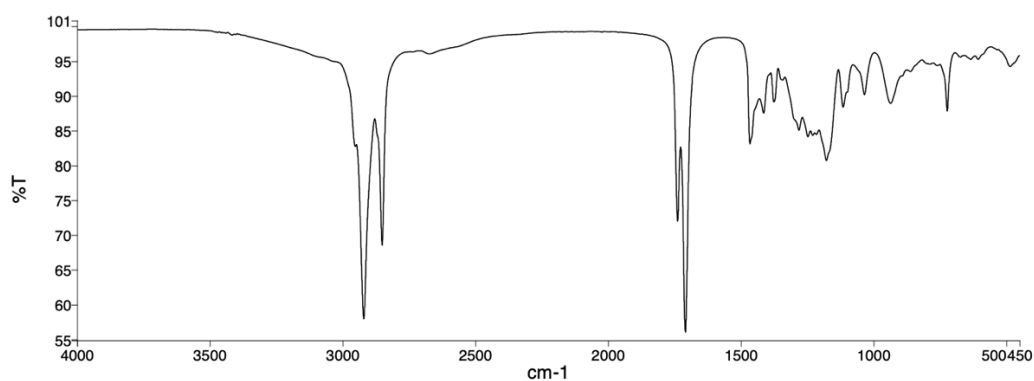


Figura 93. Comparación del espectro por infrarrojos experimental de la muestra EE/AC (imagen superior) y la muestra EE/AC_SiO₂ (imagen inferior).

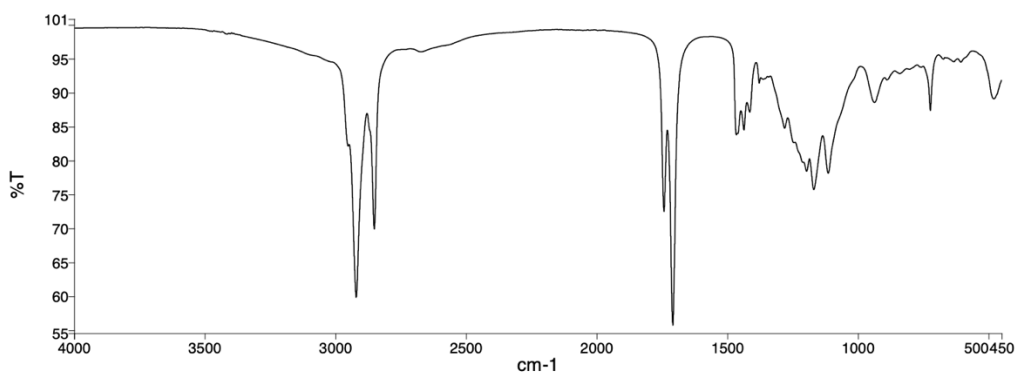
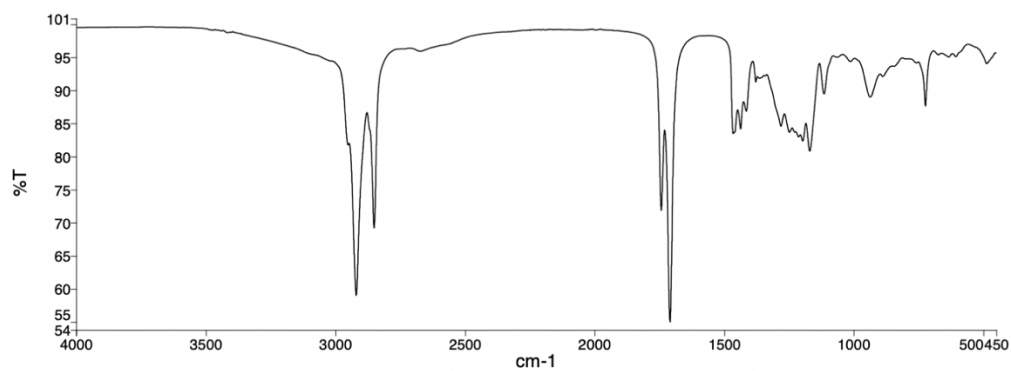


Figura 94. Comparación del espectro por infrarrojos experimental de la muestra PM/AC (imagen superior) y la muestra PM/AC_SiO₂ (imagen inferior).

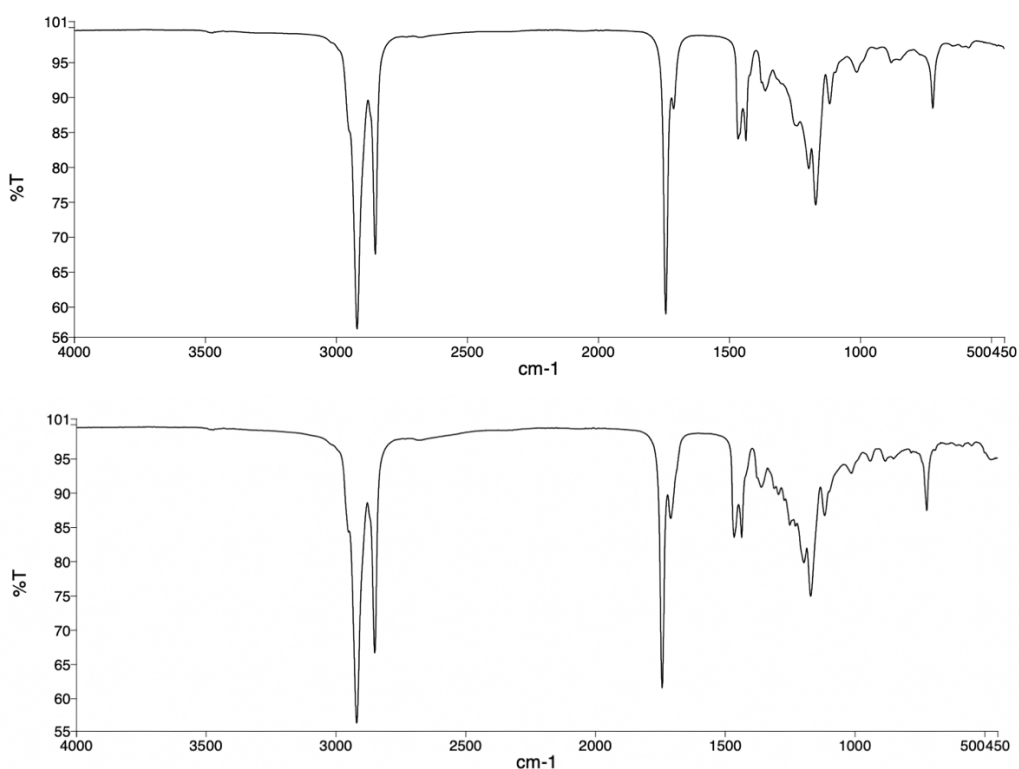


Figura 95. Comparación del espectro por infrarrojos experimental de la muestra PM/AP (imagen superior) y la muestra PM/AP_SiO₂ (imagen inferior).

Como se puede observar, los espectros de los eutécticos presentan formas muy similares, ya que los constituyentes de los cuatro son componentes químicos muy parecidos, con diferencias tan solo en la longitud de las cadenas de carbono. Por eso, la distribución de los picos es muy similar entre los eutécticos, cambiando simplemente la cantidad de dichos enlaces de debido a las diferencias en la longitud de las cadenas de carbono.

Es la adición de nanopartículas las que realmente provocan cambios en el perfil del espectro. Mientras en todos los casos la franja de los 4000 a los 1500 cm⁻¹ permanece prácticamente igual (tanto en las muestras con nanopartículas como sin ellas), las nanopartículas manifiestan su presencia en cambios en los picos en la franja de los 1500 a los 500 cm⁻¹.

Los cambios son pequeños en el caso de la adición de partículas de sílice a la muestra EE/AC y a la muestra PM/AP, mientras que en el caso de su adición a la mezcla eutéctica PM/AC supone un incremento de magnitud de los picos presentes en el rango 1200 – 1000 cm⁻¹. En cuanto a la mezcla ME/AC, la adición de partículas de alúmina o de carbón activo no modifica sustancialmente el perfil generado por el espectro de infrarrojos, aumentando simplemente la intensidad de los picos en las zonas del extremo derecho del espectro. La adición de sílice, sin embargo, manifiesta también el cambio en la región ya descrita de los 1500 a los 1000 cm⁻¹, además de un cambio en torno a los 500 cm⁻¹ y un aumento generalizado de la intensidad de los picos localizados entre ambos rangos.

7. Referencias

- [1] S. J. Elston, «Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals», *Journal of Modern Optics*, vol. 41, n.º 7, pp. 1517-1518, jul. 1994, doi: 10.1080/09500349414551451.
- [2] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet version 2005*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. [En línea]. Disponible en: <http://www.hbcnetbase.com>
- [3] M. D. Robustillo, D. F. Barbosa, A. J. de A. Meirelles, y P. de A. Pessôa Filho, «Solid–liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl palmitate and ethyl myristate», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 361, pp. 188-199, 2014, doi: 10.1016/j.fluid.2013.10.024.
- [4] M. D. Robustillo, D. F. Barbosa, A. J. de A. Meirelles, y P. de A. Pessôa Filho, «Solid–liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl palmitate and ethyl stearate», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 358, pp. 272-281, 2013, doi: 10.1016/j.fluid.2013.08.024.
- [5] R. M. Saeed, J. P. Schlegel, C. Castano, R. Sawafta, y V. Kuturu, «Preparation and thermal performance of methyl palmitate and lauric acid eutectic mixture as phase change material (PCM)», *Journal of Energy Storage*, vol. 13, pp. 418-424, 2017, doi: 10.1016/j.est.2017.08.005.
- [6] S. Xu, L. Zou, X. Ling, Y. Wei, y S. Zhang, «Preparation and thermal reliability of methyl palmitate/methyl stearate mixture as a novel composite phase change material», *Energy and Buildings*, vol. 68, pp. 372-375, 2014, doi: 10.1016/j.enbuild.2013.09.038.

14. Conclusiones

La Tesis Doctoral “Investigación sobre el equilibrio de fases de nuevos materiales y fluidos renovables para usos energéticos mediante técnicas experimentales” ha sido realizada en su mayoría en las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos (UBU), junto a dos estancias de investigación: una de tres meses llevado a cabo en el Competence Center Thermal Energy Storage (CTES) de la Hochschule Luzern (HSLU), en Lucerna, Suiza, y una segunda estancia, también de tres meses, en las instalaciones del grupo DIOPMA de la Universitat de Barcelona (UB).

El objetivo central de la Tesis Doctoral es realizar un compendio de técnicas frecuentemente utilizadas en la caracterización de materiales de cambio de fase (PCMs) para el almacenamiento de energía térmica (TES), incluyendo sus fundamentos teóricos, metodologías de medida y generación de resultados. Dichos métodos se han empleado para caracterizar una serie de materiales con potencial uso como PCMs: principalmente mezclas binarias de un ácido graso con un éster, pero también ésteres de ácidos grasos puros e incluso PCMs mejorados con nanopartículas. Los materiales estudiados se pueden obtener a partir de desechos orgánicos por vías naturales, una ventaja importante a la hora de implementarlos en sistemas energéticos más ecológicos junto a energías renovables.

Las conclusiones a las que se ha llegado tras el trabajo realizado se exponen a continuación:

- Se ha realizado un extenso análisis bibliográfico para seleccionar los compuestos con potencial uso como PCMs más interesantes, de cara a ofrecer información no disponible en la literatura, habiendo sido para ello seleccionados los ésteres de ácidos grasos y sus mezclas binarias con ácidos grasos.
- Se han desarrollado los fundamentos termodinámicos del equilibrio de fases sólido-líquido, de gran relevancia en el empleo de mezclas binarias de compuestos como PCMs.
- Se han explicado en detalle los fundamentos teóricos de las técnicas de medida estudiadas: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), densimetría de tubo en U vibrante, viscosimetría Stabinger y mediante plato y cono, conductividad térmica mediante conductivímetros de hilo caliente (THW) y puente caliente (THB) y espectroscopía por infrarrojos (FTIR).
- Se ha preparado, para cada una de estas técnicas, una metodología de medida en detalle paso a paso que pueda servir de referencia a cualquier investigador que desee utilizar dichas técnicas.
- Se ha empleado la técnica DSC para medir las temperaturas y entalpías de fusión de los siguientes PCMs: PEG6000, PEG10000, ácido esteárico, eicosano, octadecano, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol y 1-eicosanol. Además, se ha realizado una minuciosa comparación con artículos de referencia que han estudiado estos mismos materiales.

- Se ha empleado la técnica DSC para generar los diagramas de fase y los diagramas de Tammann de cuatro mezclas binarias de compuestos orgánicos usados como PCMs: estearato de etilo con ácido cáprico, miristato de etilo con ácido cáprico, miristato de etilo con ácido láurico y miristato de etilo con ácido undecílico. Además, los resultados experimentales se han ajustado empleando la ecuación de Van Laar, el modelo de Wilson y el modelo NRTL.
- Se ha propuesto y desarrollado la generación de unos novedosos diagramas llamados diagramas Dinámicos Temperatura-Tiempo-Transformación (DTTT), partiendo de la idea de los diagramas TTT empleados en metalurgia, pero aplicados a materiales de cambio de fase. Como ejemplo, se han generado estos diagramas para tres concentraciones de la mezcla binaria ácido láurico con ácido pelargónico: $x = 0$ (ácido pelargónico puro), $x = 0.16$ (concentración eutéctica) y $x = 0.25$.
- Se ha evaluado la estabilidad térmica de varios PCMs empleado la técnica del Análisis Termogravimétrico (TGA): PEG6000, ácido esteárico, eicosano, octadecano y 1-hexadecanol. Además, se ha realizado una comparación minuciosa con artículos de referencia que han estudiado estos mismos materiales.
- Se ha medido la densidad, viscosidad dinámica y viscosidad cinemática a presión atmosférica de varios ésteres de ácidos grasos en el rango de temperaturas 25 – 75 °C: miristato de etilo, palmitato de etilo, estearato de etilo y palmitato de metilo. Se han ajustado, además, los datos experimentales mediante la ecuación de Tammann-Tait (densidad) y la ecuación de Andrade (viscosidad), lo que ha permitido además calcular los coeficientes de expansividad isobárica a presión atmosférica de los materiales.
- Se ha empleado la técnica del conductímetro de puente caliente (THB) para medir la conductividad y la difusividad térmica de varios ésteres de ácido graso en estado sólido y líquido: miristato de etilo, palmitato de etilo, palmitato de metilo, estearato de etilo y estearato de metilo.
- Se han generado varios NEPCMs utilizando como base mezclas binarias eutécticas de un éster con un ácido graso y añadiendo un 1% en masa de nanopartículas de distintas clases: mezcla eutéctica miristato de etilo con ácido cáprico mezclado con sílice, alúmina y carbón activo, mezcla eutéctica palmitato de metilo con ácido cáprico mezclado con sílice, mezcla eutéctica estearato de etilo con ácido cáprico mezclado con sílice, y mezcla eutéctica palmitato de metilo con ácido palmítico mezclado con sílice.
- Se han estudiado las propiedades de estos NEPCMs mediante las técnicas DSC, conductímetro de hilo caliente (THW) y espectroscopía de infrarrojos (FTIR). Se han reportado, de estos materiales, las temperaturas y entalpías de fusión, el calor específico en estado sólido y líquido, la conductividad térmica y el espectro de infrarrojos. Se ha determinado si las propiedades de las mezclas eutécticas se

han visto modificadas o no con la adición de las nanopartículas, y se ha seleccionado el NEPCM con mayor potencial para su implementación en sistemas TES.

- Se ha evaluado la calidad de los resultados obtenidos en todos los casos descritos anteriormente empleando como indicador el coeficiente de variación.
- Se ha generado un importante corpus de resultados experimentales inexistentes en la literatura que han sido llevados a congresos y publicados en revistas científicas de alto impacto para enriquecimiento de los conocimientos de la comunidad científica.

14. Conclusions

The Doctoral Thesis "Research on the phase equilibrium of new renewable materials and fluids for energy uses by means of experimental techniques" has been carried out mostly in the facilities of the Energy Engineering Laboratory of the Universidad de Burgos (UBU), together with two research stays: one of three months carried out at the Competence Center Thermal Energy Storage (CCTES) of the Hochschule Luzern (HSLU), in Lucerne, Switzerland, and a second stay, also of three months, at the facilities of the DIOPMA group of the Universitat de Barcelona (UB).

The main objective of this Doctoral Thesis is to provide a compendium of techniques frequently used in the characterization of phase change materials (PCMs) for thermal energy storage (TES), including their theoretical foundations, measurement methodologies and generation of results. Such methods have been used to characterize several materials with potential use as PCMs: mainly binary mixtures of a fatty acid with an ester, but also pure fatty acid esters and even nano enhanced PCMs. The materials studied can be obtained from organic wastes by natural means, an important advantage when implementing them in greener energy systems together with renewable energies.

The conclusions reached through the work carried out are as follows:

- An extensive bibliographic analysis has been carried out to select the most interesting compounds with potential use as PCMs to provide information not available in the literature, having selected fatty acid esters and their binary mixtures with fatty acids.
- The thermodynamic fundamentals of solid-liquid phase equilibrium have been developed, of great relevance in the use of binary mixtures of compounds as PCMs.
- The theoretical foundations of the measurement techniques studied have been explained in detail: differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), vibrating U-tube densimeter, Stabinger and plate and cone viscosimeter, transient hot-wire (THW) and hot-bridge (THB) thermal conductivimeters and infrared spectroscopy (FTIR).
- For each of these techniques, a detailed step-by-step measurement methodology has been prepared to serve as a reference for any researcher willing to use these techniques.
- The DSC technique has been used to measure the melting temperatures and enthalpies of fusion of the following PCMs: PEG6000, PEG10000, stearic acid, eicosane, octadecane, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol and 1-eicosanol. In addition, a thorough comparison has been made with scientific references that have reported these same materials.
- The DSC technique has been employed to generate the phase diagrams and Tammann diagrams of four binary mixtures of organic compounds used as PCMs: ethyl stearate with capric acid, ethyl myristate with capric acid, ethyl myristate

with lauric acid and ethyl myristate with undecanoic acid. In addition, the experimental results have been fitted using the Van Laar equation, the Wilson model and the NRTL model.

- The generation of novel diagrams called Dynamic Temperature-Time-Transformation (DTTT) diagrams has been proposed and developed, based on the idea of TTT diagrams used in metallurgy, but applied to phase change materials. As an example, these diagrams have been generated for three concentrations of the binary mixture lauric acid with pelargonic acid: $x = 0$ (pure pelargonic acid), $x = 0.16$ (eutectic concentration) and $x = 0.25$.
- The thermal stability of several PCMs has been evaluated using the thermogravimetric analysis technique (TGA): PEG6000, stearic acid, eicosane, octadecane and 1-hexadecanol. In addition, a thorough comparison has been made with scientific references that have reported these same materials.
- The density, dynamic viscosity, and kinematic viscosity at atmospheric pressure of several fatty acid esters have been measured in the temperature range 25 – 75 °C: ethyl myristate, ethyl palmitate, ethyl stearate and methyl palmitate. In addition, the experimental data have been fitted using the Tammann-Tait equation (density) and the Andrade equation (viscosity), which has also allowed the calculation of the isobaric expansivity coefficients at atmospheric pressure of the materials.
- The Transient Hot Bridge (THB) technique has been used to measure the conductivity and thermal diffusivity of several fatty acid esters in solid and liquid state: ethyl myristate, ethyl palmitate, methyl palmitate, ethyl stearate and methyl stearate.
- Several NEPCMs have been generated using eutectic binary mixtures of an ester with a fatty acid as a base, adding 1% in mass of nanoparticles of different classes: eutectic mixture ethyl myristate with capric acid mixed with silica, alumina and activated carbon, eutectic mixture methyl palmitate with capric acid mixed with silica, eutectic mixture ethyl stearate with capric acid mixed with silica and eutectic mixture methyl palmitate with palmitic acid mixed with silica.
- The properties of these NEPCS have been studied by means of the DSC, Transient Hot Wire (THW) and infrared spectroscopy (FTIR) techniques. Phase change temperature and enthalpy, specific heat of both solid and liquid states, thermal conductivity and infrared spectra have been reported for these materials. Whether if the addition of nanoparticles modifies the properties of the base PCMs or not has been studied, too. The most suitable NEPCM for its inclusion in a TES system among the mixtures studied has been selected.
- The coefficient of variation has been used as an indicator of the quality of the experimental results in all the cases.

- An important corpus of experimental data inexistent in literature has been generated, reported in congresses, and published in high-impact scientific journals to enlarge the knowledge of the scientific community.

Anexo 1

Artículos publicados

Article

Consistent DSC and TGA Methodology as Basis for the Measurement and Comparison of Thermo-Physical Properties of Phase Change Materials

Lukas Müller ^{1,*}, Gabriel Rubio-Pérez ², Andreas Bach ³, Natalia Muñoz-Rujas ², Fernando Aguilar ² and Jörg Worlitschek ¹

¹ Competence Centre Thermal Energy Storage (TES), Lucerne University of Applied Sciences and Arts, 6048 Horw, Switzerland; joerg.worlitschek@hslu.ch

² Escuela Politécnica Superior, Universidad de Burgos, 09006 Burgos, Spain; grubio@ubu.es (G.R.-P.); nmrujas@ubu.es (N.M.-R.); faguilar@ubu.es (F.A.)

³ Business Unit Materials Characterization, Mettler Toledo GmbH, 8606 Nänikon, Switzerland; andreas.bach@mt.com

* Correspondence: lukas.mueller@hslu.ch; Tel.: +41-(0)41-349-3707

Received: 11 September 2020; Accepted: 7 October 2020; Published: 10 October 2020

Abstract: Measuring thermo-physical properties of phase change materials (PCM) in a consistent and reliable manner is essential for system layout of thermal energy storages and correspondingly material selection. Only if basic properties are assessed in a comparable way a selection process leads to the top candidate for any given application and thus enhances market penetration of renewable energy sources coupled with thermal energy storage. In this study, we focus on differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) as basic assessment techniques and develop consistent measurement procedures to create a database with comparable results. We show consistency of the measured results through analysis of coefficient of variation (CV), being in the mean 1.69%, 0.05%, 0.06% and 4.00% for enthalpy, melting onset, melting peak and maximum operating temperature, respectively. Overall, 23 PCM have been measured with the presented methodology, which was mainly possible due to the reduced measurement and preparation time per PCM compared to standard techniques, while achieving similar accuracy and precision.

Keywords: phase change material; latent heat storage; thermal energy storage; differential scanning calorimetry; thermogravimetric analysis; energy

1. Introduction

The current energy system transformation will lead to an increase of renewable power generation, of which wind and solar photovoltaic are considered to have major contributions. [1] Both technologies require storage concepts due to fluctuations in energy production. Such storage concepts can consist of a manifold of different technologies and types of energy stored. In moderate temperature climate zones, more than half of the energy end-use is governed by space heating [2], therefore, storing energy surplus when available as heat is logical. Furthermore, similar integration concepts can be used for storing cold, which will become a substantial need of the future due to the effects of climate change [2].

One particular technology for short-term heat/cold storage is known as latent thermal energy storage, a system based on a phase change material (PCM), a heat exchanger and a power source. The PCM stores large amounts of energy due to a phase change, commonly liquid-solid, at a specific temperature. In the last two decades, interest in PCM regarding properties, system integration and applications have risen substantially and generated over 4300 research publications [3].

Several different research tracks within the field of PCM development and characterization can be identified. They constitute the modification of PCM through the introduction of additives to overcome undesired properties, for example flammability in organic PCM [4], enhancing the thermal conductivity [5], specific heat capacity [6], or segregation in salt hydrates [7,8]. In addition, the development and integration of bio-based PCM [9–11] into several applications such as thermal regulation of buildings [12] or clothing [13].

A recent problem in the development of latent thermal energy storage systems is the variance in published basic thermo-physical properties, particularly melting point and enthalpy. This leads to complicated material selection processes due to uncertainty of the measured data. Therefore, a critical review of several sources or in-house measurements of these basic properties is usually required. The reason for this variance in data lies within the manifold of measurement techniques available and experimental parameters considered, complicating the comparability and selection of materials [14–17].

Published literature concerning standard measurement methodologies with specific focus on PCM is scarce. There are a number of standards describing differential scanning calorimetry, like DIN 53765 [18], ISO 11357-3 [19], ASTM E 793 [20], and ASTM D 3418 [21], which are either non-specific regarding sample material or for a specific group of materials (e.g. ASTM D 3418 is for polymers). Within those industry standards, the recommended heating rate is usually 10 K min^{-1} for dynamic mode. In PCM publications, several different heating/cooling rates are used, as low as 0.5 up to 10 K min^{-1} . [22–26] Barreneche et al. have studied the difference of operating mode, i.e. dynamic or step mode. [27] They found dynamic mode to be suitable for the analysis of organic and inorganic PCM.

It is common in published literature to omit important data used during a study. The sample mass during an investigation is usually not reported in PCM studies. Castellón et al. have shown that the sample mass has an influence on the properties as well as the heating rate [28]. A standard for the measurement of properties of PCM was published by the RAL Institute in Germany, and a round robin test was carried out in the context of Task 42 from the IEA Solar Heating and Cooling Program [29–31]. These publications cover a wide range of elements that need to be taken into account, like influence of sample mass, heating/cooling rate or type of analysis. However, a detailed standard methodology that could be used as a research model in the laboratory is still lacking. Additionally, the preparation and measurement of this standard uses differential scanning calorimetry (DSC) measurements exclusively, resulting in a lack of variability of measured PCM. Furthermore, the change in heating/cooling rate per measured substance results in a limited comparability of properties.

Regarding thermogravimetric analysis (TGA) methodology, an even greater disagreement is found. Experimental parameters vary widely, the reported results are manifold, and therefore a comparison between different PCM is difficult to impossible. Some standards describing the thermogravimetric analysis do exist, for example, ASTM C 1872 [32], ISO 11358-1 [33] and ASTM E 1131 [34]. The first two are specific to a certain material group, while the latter is rather generic and vague. None of the above-mentioned standards suggest a method for analysis of PCM specific properties, thus we present a possible evaluation of the maximum operating temperature within this work.

In this work, we present two measurement protocols applicable to a variety of different materials, all of them used as PCM with melting points between -50 °C and 190 °C . Using consistent experimental parameters, we demonstrate a comparison of the resulting material properties for an accurate evaluation of application specific PCM. We present a set of PCM materials, their thermal characteristics and compare the data with presented literature data. These measurement protocols are the basis for the development of an open-source PCM database, which does not currently exist.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The materials discussed and measured in this work are listed in Table 1. A variety of PCM classes have been investigated, including organic and inorganic PCM. Selection has been based on testing different PCM classes, including at least one per material class and melting point focusing on two aspects. First, temperatures relevant for building applications (15 °C, 30 °C and 60 °C), and second, covering the temperatures from −50 °C up to 190 °C with several materials. Additionally, the criteria of commercial availability were taken into account. Furthermore, the measurement methodology is applied to both commercial PCM, as well as chemical substances.

Table 1. Materials investigated within this study and the corresponding purity, manufacturer and classification.

PCM	CAS Number	Purity	Manufacturer	PCM Class
1-Octadecanol	112-92-5	99%	Sigma-Aldrich	Alcohol
1-Tetradecanol	112-72-1	97%	Sigma-Aldrich	Alcohol
1-Undecanol	112-42-5	99%	Sigma-Aldrich	Alcohol
Ethyl octadecanoate	111-61-5	97%	Sigma-Aldrich	Ester
Methyl hexadecanoate	112-39-0	99%	Sigma-Aldrich	Ester
Methyl octadecanoate	112-61-8	96%	Sigma-Aldrich	Ester
MgCl ₂ -Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (41 wt%/59 wt%)	7786-30-3/13446-18-9	98%/99%	Sigma-Aldrich	Eutectic
Myristic acid-Stearic acid (50 wt%/50 wt%)	544-63-8/57-11-4	99%/98%	Sigma-Aldrich/Roth	Eutectic
Hexadecanoic acid	57-10-3	99%	Sigma-Aldrich	Fatty acid
Hexanoic acid	142-62-1	99%	Sigma-Aldrich	Fatty acid
Methanoic acid	64-18-6	96%	Sigma-Aldrich	Fatty acid
Octadecanoic acid	57-11-4	95%	Sigma-Aldrich	Fatty acid
Propionic acid	79-09-4	99.50%	Sigma-Aldrich	Fatty acid
Crodatherm 17	n/a ¹	As purchased ¹	Croda Europe	Organic
PEG 10000	25322-68-3	n/a	Sigma-Aldrich	Organic
Decane	124-18-5	99%	Sigma-Aldrich	Paraffin
Dodecane	112-40-3	99%	Sigma-Aldrich	Paraffin
Eicosane	112-95-8	99%	Sigma-Aldrich	Paraffin
CaBr ₂ ·6H ₂ O	71626-99-8	98%	Sigma-Aldrich	Salt hydrate
CaCl ₂ ·6H ₂ O	7774-34-7	98%	Sigma-Aldrich	Salt hydrate
SAT	n/a ¹	As purchased ¹	Cowa Thermal Solutions	Salt hydrate
Dulcitol	608-66-2	99%	Sigma-Aldrich	Sugar alcohol
meso-Erythritol	149-32-6	99%	Sigma-Aldrich	Sugar alcohol

¹ On commercial PCM, no data regarding CAS number, purity nor composition are given by the manufacturers. Any data not available is indicated by n/a.

2.2. Equipment

The investigated materials have either been tested as delivered, or, if necessary, were mixed and stirred at a temperature above their melting point for at least 30 min. The following devices have been used for DSC measurements: The Mettler Toledo DSC 823e (Nänikon, Switzerland) with FRS 5+

sensor (Mettler Toledo, Nänikon, Switzerland) and TC100 Intracooler (Huber Kältemaschinenbau AG, Küsnacht, Switzerland), the Mettler Toledo DSC 3+ (Nänikon, Switzerland) with FRS 6+ sensors (Mettler Toledo, Nänikon, Switzerland) and both TC45/100 Intracoolers (Huber Kältemaschinenbau AG, Küsnacht, Switzerland). For the TGA measurements, a TGA/DSC 2, TGA/DSC 3+ and TGA/DSC 1 from Mettler Toledo all equipped with a DTA or DSC sensor were used. Equipment is shown in Supplemental Figure S1.

2.3. DSC Measurement Methodology

2.3.1. Preliminary Steps

- The DSC was turned on approximately an hour before the measurement to allow the furnace to reach thermal equilibrium.
- Purge gas flow has been set to 20 mL min^{-1} , and protective gas always 10 mL min^{-1} higher to avoid the entrance of sample vapors in the inner parts of the DSC. Nitrogen (N_2) has been used.
- The DSC has been checked regularly, at least once per month, and a calibration using Indium (In) prior every series of measurements was performed.
- Gloves and tweezers have been used for sample handling to avoid any contamination of the sample and the furnace.

2.3.2. Sample Preparation

A suitable sample crucible has been chosen considering compatibility with the measured PCM. Aluminum crucibles were mostly used, but if degradation or reaction of the PCM with the material of the crucible occurs, alumina crucibles could be considered.

When preparing the sample, a representative portion from the bulk material was chosen. If needed, it was mixed or stirred properly before preparing the sample.

If the sample was liquid, a syringe or a disposable pipette (made of glass or plastic) was used to pour the sample into the crucible. If the sample was solid, a micro spatula was used. The bottom of the pan was always fully covered when pouring the sample, to ensure proper heat transfer. Concerning amounts of substance in the crucible, $5 \mu\text{L}$ were used when the sample is liquid and 5 to 10 mg when solid. Three examples are shown in Supplemental Figure S2.

Both the mass of the empty pan and the poured sample have been measured using a scale with a maximum tolerance of $\pm 0.001 \text{ mg}$.

Any thermal alternation or contamination of the sample was avoided during sample preparation to avoid untrue results.

2.3.3. Temperature Program

The temperature program consists of several cycles at two distinct heating/cooling rates, as shown in Figure 1.

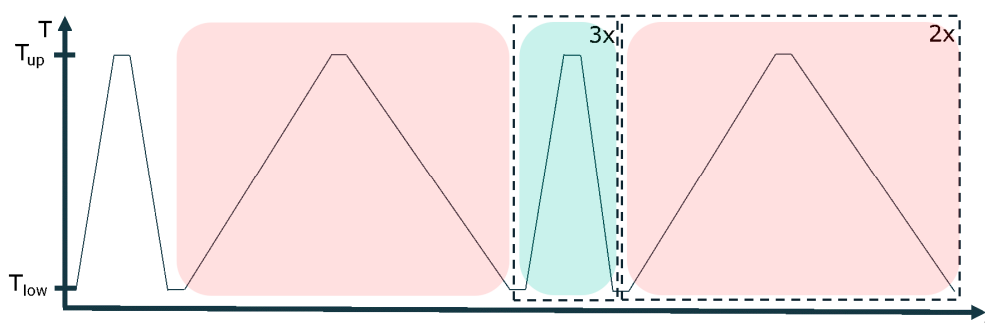


Figure 1. Complete temperature program for the differential scanning calorimetry (DSC) measurements. The upper and lower temperature limits, T_{up} and T_{low} , are indicated, as well as the two

heating rates applied in the experiment. The dashed boxes indicate the number of repetitions per heating rate, while the colored boxes indicate the segments used for analysis.

The faster heating rate is set to 10 K min^{-1} , and the slower to 2 K min^{-1} . The purpose of the first cycle is to delete the thermal history of the sample before the measurement. The other six cycles will be used to determine the phase change enthalpy and temperature, as will be explained later.

The upper and lower limits, T_{up} and T_{low} , are different for each PCM, as they are set with respect to its melting point, T_m , according to the following rule:

- $T_{\text{up}} = T_m + 30 \text{ K}$
- $T_{\text{low}} = T_m - 20 \text{ K}$

All the isothermal segments in between dynamic steps have a duration of 2 min to ensure thermal stabilization.

2.3.4. Measurement

In order to obtain a better statistical distribution of the results, at least 3 individual samples for each PCM were measured.

The crucibles have been checked by measuring the weight of the sample after the measurement to ascertain the sample is intact.

2.3.5. Data analysis

The last three segments at 10 K min^{-1} heating rate (indicated by green in Figure 1) are used to determine the phase change enthalpy, calculating the average and the standard deviation. The enthalpy is considered to be the area under the peak (see Figure 2), thus, the integral value of the differential heat flow in accordance with ASTM E 793 [20]. The use of the first derivative of the DSC curve was used to find more precisely both the start and the end of the melting, i.e. the points where the first derivative is zero for a certain length.

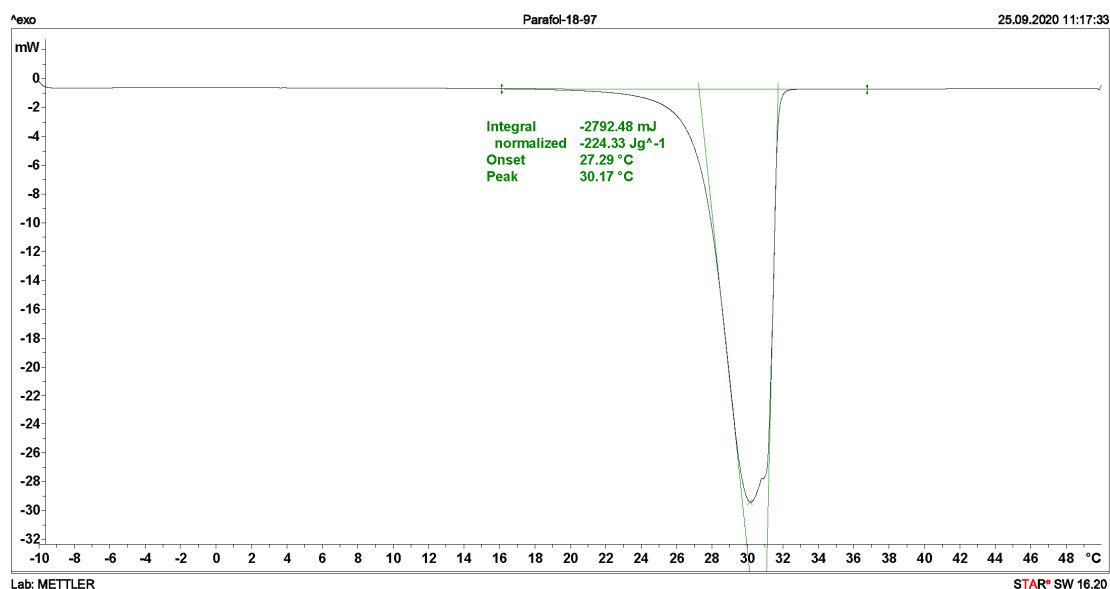


Figure 2. Graphical example of the determination of enthalpy, the integral of the signal with respect to the baseline before and after the peak, onset, as intersection between baseline and green tangential on the left, and peak, as highest point of the peak.

The three segments at 2 K min^{-1} heating rate (indicated by red in Figure 1) have been used to determine the phase change temperature, calculating the average and the standard deviation. The onset temperature is considered to be the phase change temperature of the PCM, and it is obtained

according to ASTM E 2253 [35]. Additionally, the peak temperature defined as maximum value per signal is also determined (see Figure 2).

The information provided by the cooling segments has been used to study the sub-cooling tendency of the PCM qualitatively. However, the DSC is not a suitable instrument to determine sub-cooling behavior for applied scale PCM.

2.4. TGA measurement Methodology

2.4.1. Preliminary Steps

The TGA was turned on the night prior to the measurement, such that the cryostat and the balance could stabilize properly overnight.

As long as the TGA is on, both protective and purge gas were allowed to flow through the device. Nitrogen (N₂) was used for common measurements. Oxygen (O₂) or air could be used as purge gas if oxidation or combustion of the sample are intended, but those measurements are not presented within this work. Protective gas flow was around 30 mL min⁻¹, and purge gas flow always 10 mL min⁻¹ lower to avoid the entrance of vapors from the sample into the inner parts of the TGA.

The TGA has been checked regularly, at least once per month, and a valid calibration was performed at least once per year.

Tweezers and gloves have been used in every operation, as neither the crucibles nor the inner parts of the furnace should be touched with bare hands to avoid contamination of the sample or the furnace.

2.4.2. Blank Measurement

To correct the buoyancy effect, blank measurements were carried out before every set of measurements. An empty crucible was placed in the balance and a measurement launched with the same exact conditions (heating rate, gas flow, kind of crucible, etc.) as the ones expected to be used in the measurement of the sample.

If the TGA has not been used for a long period of time, three blank measurements have been performed. The first one was discarded and the most stable curve from the other two was chosen. A new blank measurement was launched every four samples (or every 5 h) approximately, to ensure the use of a representative blank line. A new blank measurement was launched every time the conditions of the experiment changed (e.g. temperature range, gas flow or heating rate).

2.4.3. Sample Preparation

- The material of the crucible has to be compatible with the substances measured. Alumina crucibles have been used for all measurements.
- The sample should be representative of the bulk material, so it was stirred or mixed properly before extraction of the sample.
- A syringe or a disposable pipette was used when handling liquid samples. Solid samples were ground with a mortar, generating a powder as fine as possible. A micro spatula was then used to pour the sample into the crucible. The bottom of the crucibles should be fully covered. If grounding the PCM was not possible, samples with the same shape and size have been prepared to ensure repeatability.
- The amount of material poured on each crucible depends on the nature of the PCM: 5 to 10 mg for organic PCM and 10 to 30 mg for inorganic PCM, accounting for the general difference in density of these material categories, thus ensuring the coverage of the crucible bottom.
- The sample mass has been measured using a scale with a maximum tolerance of ± 0.001 mg. This mass has also been checked by the balance of the TGA itself.
- Caution was required to not alter the samples thermally before measurement, in order to avoid untrue results.

2.4.4. Temperature Program

When defining the temperature program of the experiment, the following steps are performed:

- An isothermal step of 10 min at 40 °C, to ensure thermal stability of the sample before the heating step.
- A dynamic step from 40 °C to 600 °C at a constant heating rate of 10 K min⁻¹.
- If a DSC/TGA has been used and the DSC curve is needed, an isothermal step of 10 min at 600 °C to correct the heat flow curve drift if necessary.

A diagram of the complete temperature program is represented in Figure 3.

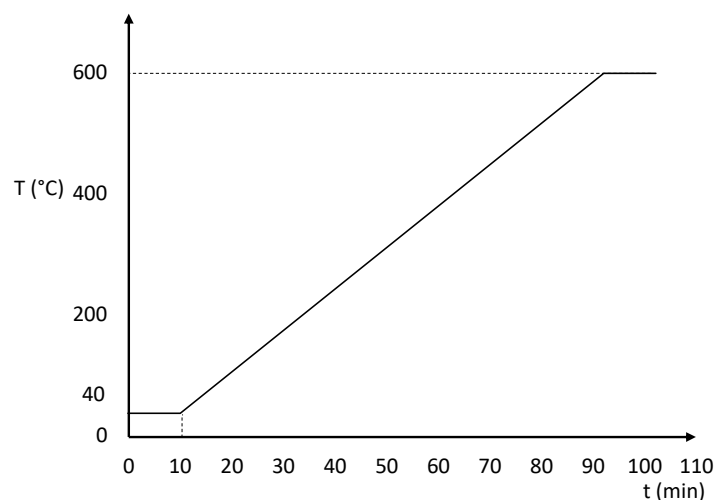


Figure 3. Complete temperature program for the thermogravimetric analysis (TGA) measurements. Duration and temperature of each step within the program are indicated, applied to all materials.

The upper limit of 600 °C has been found to be enough for the PCM measured within this work.

2.4.5. Measurement

Three different samples from each PCM have been prepared and measured, in order to obtain a better statistical distribution. If the alumina crucibles were reused, they were cleaned with a mixture 0.1M of hydrochloric acid (HCl) in water, put in a muffle oven and kept at high temperatures for some time, to ensure that all the residues have been removed. When crucibles were too deteriorated, they were discarded.

2.4.6. Data Analysis

Before starting the analysis, the most stable baseline from the performed blank measurements was chosen and subtracted from the TGA curve of the measured PCM. To account for any thermal event reliably, the first derivative of the mass loss curve, DTG, was calculated.

The mass loss of a specific event was determined by tracing two horizontal lines over the TGA curve, one before the event and one after it, and taking the difference of these two horizontal values. The DTG curve was used to locate both the start and the end of the event, that is, the points in which the value of the curve is zero. This can be seen in Figure 4.

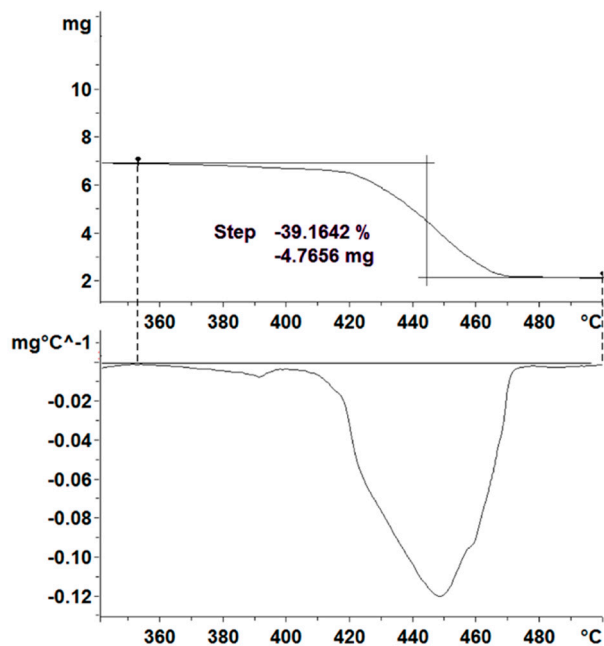


Figure 4. Calculation of the mass loss as relative change in mass of an event in a TGA curve. The beginning and end of a thermal event are determined using the first derivative curve (DTG) curve as shown in the lower graph.

When several samples of the same material were compared, the relative mass loss curve has been used instead of the absolute one, to discard the effect of having different sample masses and being able to make a proper comparison.

If the TGA curve shows several steps, such as the TGA curve of a salt hydrate, each one of them has been analyzed as an independent event with its own onset temperature and mass loss.

We define the maximum application temperature of the PCM from the TGA experiments by considering the 2% onset temperature of thermal decomposition of the sample, calculated by evaluation of the first derivative curve (DTG), as shown in Figure 5. The 2% threshold value is relative with respect to the peak height between the start temperature at 40°C and the first peak minimum on the DTG curve. The tangents of the evaluation and the horizontal line marking the 2% threshold are also shown in Figure 5. This methodology is based on analogue evaluations followed for other materials, such as in the definition of the glass transition temperature described in the standard DIN 65583. [36] Following these steps, a quantitative analysis of the TGA curve was obtained.

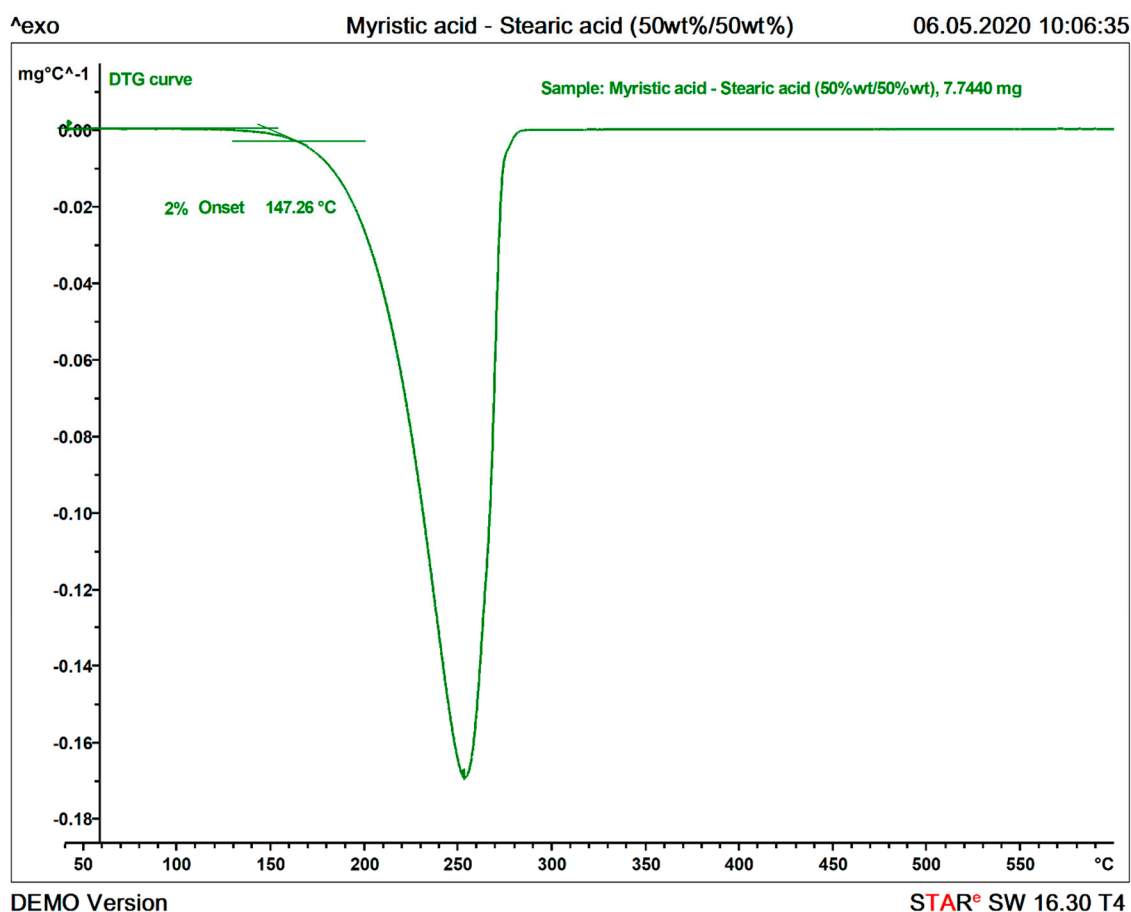


Figure 5. Calculation of the maximum operating temperature on a DTG curve. Maximum operating temperature is defined as the intersection of the tangential line on stable condition (left bound) and the tangential line at 2% change in mass loss rate (right bound).

3. Results and Discussion

3.1. DSC Measurements

The following paragraphs will demonstrate the precision and accuracy of the method introduced in Section 2.3 for two different PCMs as an example. Furthermore, the extension to other PCM classes will be discussed on several examples from different classes each showing certain characteristics in the heat flux curve.

3.1.1. Validation

The proposed measurement methodology was validated using Parafol 18-97 (octadecane). This PCM has been measured and evaluated previously in a round robin experiment by Gschwander et al. [36]. The herein proposed measurement protocol has been repeated for 3 times, each indicated in Figure 6 a) by a different color. The measurements have shown that, throughout an experiment, the coefficient of variation (CV) for enthalpy and onset temperature is between 0.02–0.12% and 0.06–0.38%, respectively. This shows the high precision of the protocol. All those measured are shown in Supplemental Table S1.

In Figure 6b, the mean of each experiment is compared to the results of the round robin test performed by Gschwander et al. [37]. It is evident that the proposed protocol is as accurate as the methodology proposed by the aforementioned authors. The CVs for all measurements performed by them for enthalpy and onset temperature are 3.87% and 0.8%, respectively. Including the results from our experiments, they become 3.71% and 0.75%, indicating that the proposed methodology has at least the same accuracy.

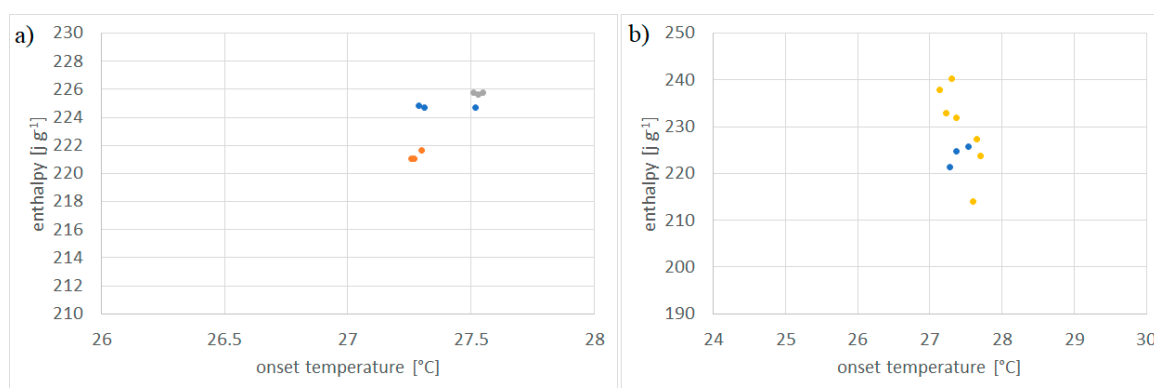


Figure 6. (a) Experimental results of enthalpy over onset temperature of Parafol 18-97 (octadecane) measured three times, as per measurement protocol suggested in Section 2.3. Each color depicts one measurement run. (b) Comparison of mean enthalpy and onset temperature from measurements (blue) with published data on standard DSC technique (yellow) [37]

In order to further validate the proposed measurement protocol, a small round robin test between the labs of Mettler Toledo and Hochschule Luzern and four different measurement devices (see Section 2.2) has been performed. The experiments were performed with Crodatherm 17 (see Table 2) from the same production lot and repeated between 4 and 8 times per device. A typical measurement curve and the results of the data analysis, as per Section 2.3.5, can be seen in Figure 7. Measured heat flux throughout the experiments is highly consistent, as indicated by the low CV values for enthalpy and onset temperature, being 0.41% and 0.25%, respectively. Furthermore, the cooling curves are also shown as qualitative evaluation. Since Crodatherm17 is an organic PCM, it has low sub cooling, which is typical for this class of PCM [9,38].

Table 2. Comparability of method used by different operators and instruments for Crodatherm 17/DEV 2067. On each instrument, at least four and up to eight runs of the procedure described in Section 2.2 are considered. The mean \pm standard deviation and the coefficient of variation are given for each set of measurements.

Laboratory	Operator	Instrument ¹	Enthalpy (J/g)	CV (%)	Onset Temperature (°C)	CV (%)
HSLU ²	1	A	165.32 \pm 0.63	0.38	15.84 \pm 0.06	0.37
HSLU ²	1	B	156.41 \pm 0.72	0.46	16.48 \pm 0.04	0.26
MT ³	2	C	171.15 \pm 0.61	0.35	16.08 \pm 0.21	1.3
MT ³	2	D	169.32 \pm 0.71	0.42	15.77 \pm 0.03	0.19
Mean	-	-	165.55 \pm 6.56	3.43	16.05 \pm 0.32	1.73

¹ A: Mettler Toledo DSC 823e, FRS 5+, TC100 Intracooler; B–D: Mettler Toledo DSC 3+, FRS 6+, TC45/100 Intracooler. ² Hochschule Luzern. ³ Mettler Toledo

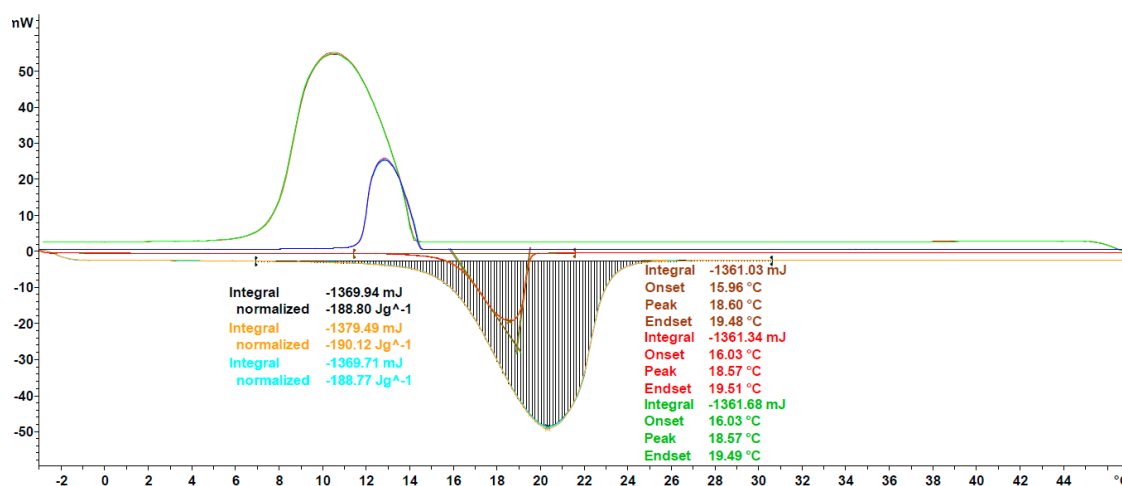


Figure 7. Heat flux curve of Crodatherm17 for a single experiment. Heating (lower) and cooling (upper) segments are shown, though only heating segments are evaluated for enthalpy and onset, peak and endset temperatures, as described in Section 2.3.5.

The mean results of each measurement series and the overall average are shown in Table 2. The calculated CV for enthalpy is in the same range as for the Parafol 18-97, indicating the robustness of the measurement protocol for other PCM classes. On the contrary, the CV for the onset temperature shows greater variance in different labs with a value of 1.73%, which is almost double what has been reported for Parafol 18-97. Nevertheless, the value remains low and, having a closer look into mean and standard deviation, the measurement procedure can still be regarded as accurate.

To sum up the findings of the comparison between different methodologies and different laboratories, it should be pointed out that precision and accuracy are kept on a high quality level indicated by the small CV being 3.71% and 0.75%, and thus smaller when including our results into the round robin results from [37]. Furthermore, the CV of measurements performed in different laboratories is in the same order of magnitude for enthalpy. Variations of the onset temperature are higher, but are regarded as small with respect to the absolute values.

An advantage of the methodology is the time needed to execute the measurement of a PCM. Compared to the RAL methodology [29], the DSC characterization presented in this work delivers results within approximately three days, while the RAL includes measurements of approximately seven days' duration. This leads to higher cost and thus to a lower number of PCM measured.

3.1.2. Extension to Different PCM Classes

To show the suitability of the method for other PCM classes, a few example measurements are discussed in detail, along with its comparison with literature values and a description of typical effects encountered during measurements.

The first example is another organic PCM, octadecanoic acid, one of the most common saturated fatty acids [39]. Published values of enthalpy and melting temperature can vary largely, to an extent of 60 J g⁻¹ and 18 °C, respectively, as can be found on the National Institute of Standards and Technology (NIST) chemistry webbook, SRD 69 [40,41]. The values reported in this work are 230.81 J g⁻¹ and 67.65 °C, which is in good agreement with the majority of the NIST values, having a relative deviation of less than 5%.

As can be seen in Figure 8, the generic melting/solidification behavior is similar to the ones of Crodatherm 17, though a difference in onset temperature for the cooling curves can be observed. This difference is an indicator of the validity of the classical nucleation theory and has been observed for a variety of other PCMs as well [42]. Due to the size-dependence through the number of possible nucleation sites, the effect of sub or even super cooling is more pronounced in DSC measurements, than it would be in applications. The temperature range of onset temperatures during solidification is given as a qualitative estimation of the tendency to supercool. Nevertheless, it must be mentioned

here that the true amount of sub or super cooling has to be addressed and measured for each application in the corresponding sample size.

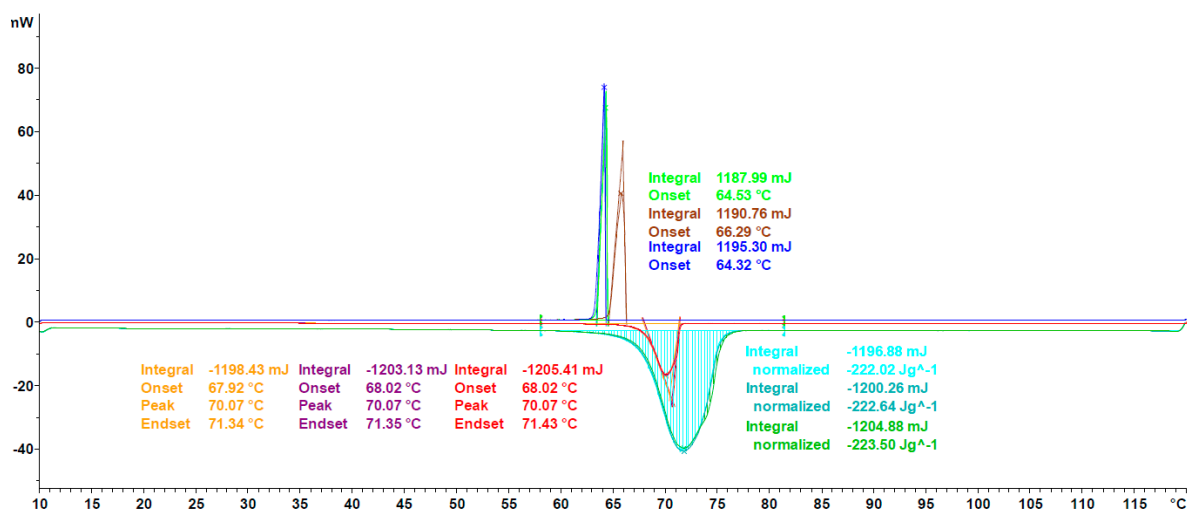


Figure 8. Heat flux curve of octadecanoic acid for a single experiment following the evaluation as per Section 2.3.5 is shown.

A further characteristic of organic PCM, polymorphism, can be seen for example in the measurement of 1-octadecanol, a fatty alcohol. As can be seen in Figure 9, two distinct peaks are visible in the cooling curves, indicating the formation of two different polymorphs. The confirmation for this observation is given through the existence of a slight shoulder on the left side of the measurement peaks of the heating curves. This phenomenon has already been described in literature by Ventolà et al. where also the thermo-physical properties are consistent with the ones measured in this work [43].

Additional thermo-physical data on 1-octadecanol can also be found in NIST chemistry webbook, SRD 69 [40]. The values stated for enthalpy have great variance, resulting in a CV of 30%, while as the CV for melting temperature is at just 3%. The results obtained in this work, 247.6 J g⁻¹ and 56.61 °C, are in good agreement with two of the four NIST stated enthalpy values, with a relative difference of less than 5%, but between 0.6% and 8% off for stated temperatures. This offset could be due to the use of different experimental procedures, as results from other techniques apart from DSC are also published by NIST. Furthermore, it remains unclear if the onset temperature or the peak temperature has been selected as the phase change temperature.

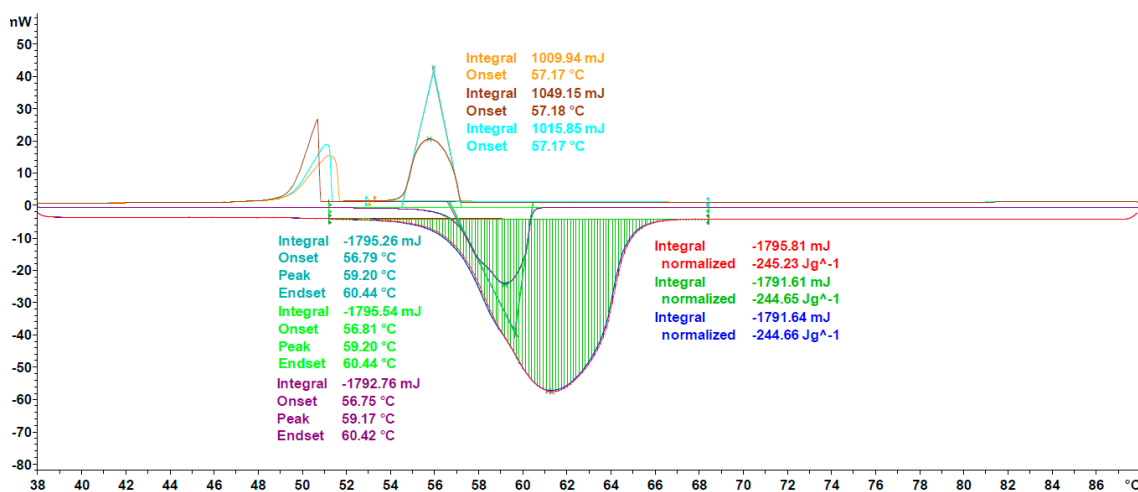


Figure 9. Heat flux curve of 1-octadecanol for a single experiment following the evaluation as per Section 2.3.5 is shown.

Calcium chloride hexahydrate, a salt hydrate, is shown in Figure 10, as an example of inorganic PCM. The main difference in the characteristic of inorganic PCM compared to organics is the highly pronounced super cooling effect, as has been described in literature [44]. Taking into account the mass dependence of the effect (as has already been mentioned), as well as the usually higher densities of salt hydrates (two to three times the one of organic PCM), the methodology has been adjusted to employ a greater mass (up to 40 mg) in the measurements of salt hydrates. Furthermore, the isothermal segments between cycles can be prolonged, in order to guarantee crystallization of the sample before the next heating segment.

Regarding the thermo-physical data, the value measured in this work is in good agreement with values reported by Schmit et al. for several manufactures, having a deviation of less than 3% for the mean value of enthalpy [45]. As shown in Figure 10, a single measurement can have a higher deviation, in the range of 5%, but precision and accuracy can be optimized through the execution of at least three individual experiments with three evaluated segments. Furthermore, it has to be taken into account through the work of Schmit et al., a heating/cooling rate of 2 K min⁻¹ is used to measure all thermo-physical data, whereas in this work, a heating rate of 10 K min⁻¹ is used to determine enthalpy, which could lead to differences in the recorded values.

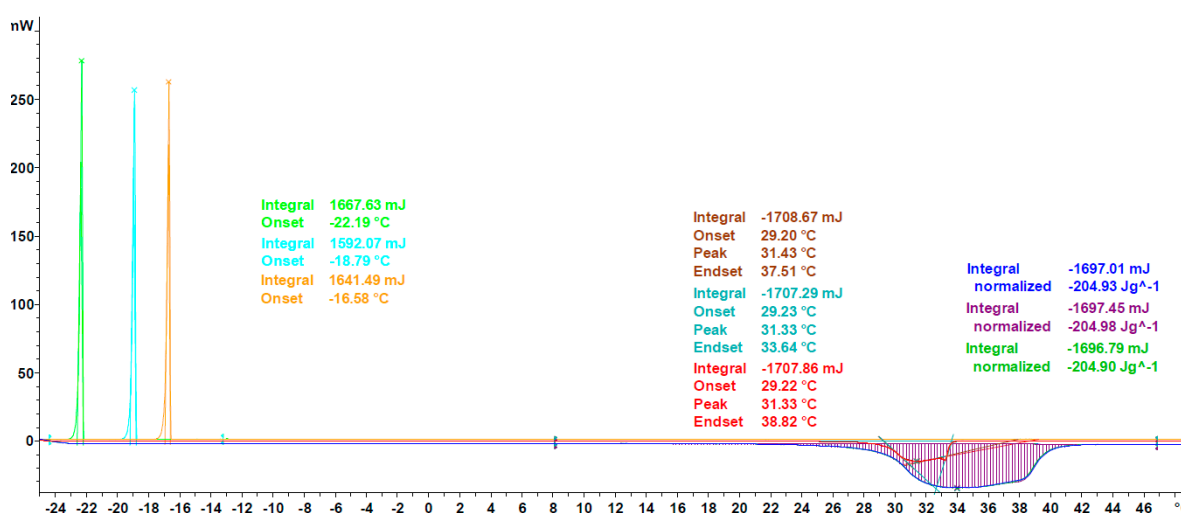


Figure 10. Heat flux curve of calcium chloride hexahydrate for a single experiment, following the evaluation as per Section 2.3.5, is shown.

3.2. TGA Measurements

The proposed TGA methodology has also been validated through a series of measurements. The PCMs studied in this work have been measured in the same laboratories using a TGA 2 from Mettler Toledo.

Three samples of each PCM have been measured, and both the relative mass loss of each step observed in the TGA curve and the maximum operating temperature were extracted from the results, following the aforementioned definitions.

The relative mass loss of each step of some of the PCM has been studied, as well as their mean value, standard deviations and CV, which are shown in Table 3 as an example. It shows that the coefficient of variation is low in all of them (lower than 1%). This is a good indicator of the precision of the proposed measurement methodology.

Table 3. Relative mass loss in decomposition, mean, standard deviation and CV of some of the studied PCM.

PCM	Mass loss (%)	Mean (%)	Standard deviation (%)	CV (%)
1-Tetradecanol	99.95	99.93	0.02	0.02
	99.92			
	99.92			
Methyl Hexadecanoate	98.73	98.38	0.34	0.35
	98.04			
	98.39			
PEG 10.000	97.63	97.66	0.16	0.16
	97.84			
	97.52			
SAT	32.76	33.09	0.31	0.93
	33.36			
	33.15			

Concerning the maximum operating temperature, the 2% onset temperature in the first derivative of the TGA curve criteria is proposed, due to similarities with the definition of the glass transition temperature in DMA experiments, where a 2% threshold in the curve is also specified. Further information can be found in the standard DIN 65583 [36]. The CV of the maximum operating temperature of the results has also been calculated, having a mean value of around 4% considering different PCM and devices, another good indicator of the quality of the procedure.

Examples of TGA and DTG curves with the extracted results are shown in Figure 11. Hexadecanoic acid experiments decompose in one single step, but two steps can be observed in the curve of calcium chloride hexahydrate, due to the dehydration. No lids were used with the crucibles in the measurements; so, in this case, water loss starts at a temperature below 40 °C. This is the reason why no maximum operating temperature is displayed because, in this case, the proposed definition loses its meaning.

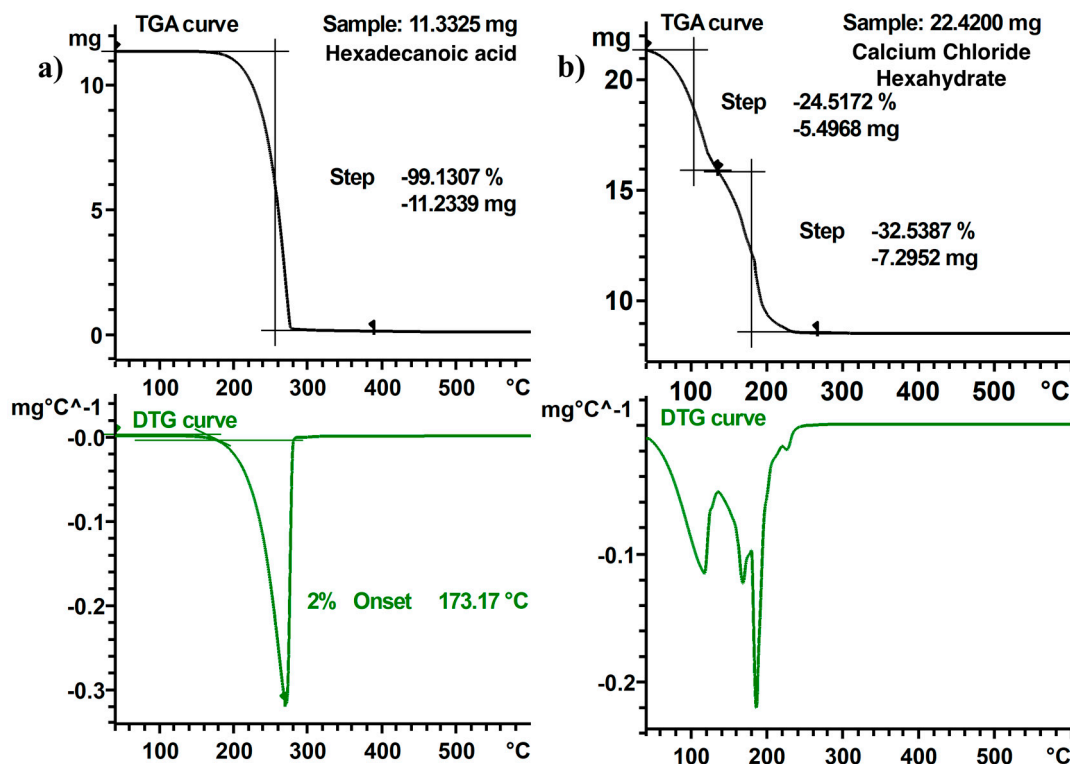


Figure 11. TGA and DTG curves of a) hexadecanoic acid and b) calcium chloride hexahydrate.

Comparison of the results with literature is difficult, as a new definition of maximum operating temperature is proposed. However, some other PCM have been measured to compare the experimental results with previously published data. The onset temperature and the temperature in which the mass loss rate is the maximum of three PCM have been compared with the results provided by several authors. The deviation of the results with each one of the papers is shown in Table 4. It can be seen that, even for the same PCM and for the same property, different authors report different results. Furthermore, the same paper states that a high deviation for the onset temperature shows high deviation and a low deviation for the temperature of the maximum mass loss rate. This is most likely due to differences in the definitions of the measured properties. This qualitative comparison can only be considered as a proof of the need of a common methodology in the measurement of PCM properties.

Table 4. Mean values of the deviation of experimental results compared with the corresponding literature.

Reference	PCM	Deviation onset temperature (%)	Deviation temperature maximum mass loss rate (%)
Xian Van et al. [46]	PEG 6000	-	-3.36
Zhi Chen et al. [47]	Stearic acid	141.82	11.10
Yaxue Lin et al. [48]	Stearic acid	45.53	0.61
Fang Tang et al. [25]	Octadecane	-	-15.62
Hao Wang et al. [49]	Octadecane	26.94	-
Chaoen Li et al. [50]	Octadecane	35.40	-

In summary, it can be stated that measured mass loss curves show very small deviations per PCM, thus indicating the consistency of the methodology. The comparison with literature for TGA

curves is rather difficult, due to the large deviations in methodology, and stresses the need for a precise methodology to allow for comparison in between PCM.

3.3. Database Measurements

A total amount of 23 PCM from 9 different classes have been characterized through DSC/TGA, using the same measurement protocol as described in Section 2. An extract of the most important properties (i.e. melting enthalpy and onset, peak, crystallization onset and maximum operating temperature) and indication of standard deviation can be found in Table 5. Measuring such a large amount of different PCM is only possible due to the low cost of the methodologies presented, i.e. the smaller amount of time needed for measurements.

Table 5. Overview of the properties for all the PCM measured in this work. Given are the mean \pm standard deviation or the range of crystallization onset temperature as minimum and maximum measured interval.

PCM	CAS	PCM Class	Melting enthalpy (J/g)	Melting onset (°C)	Melting peak (°C)	Crystallization onset (°C)	Max. operating temperature (°C)
Methanoic acid	64-18-6	Fatty Acid	233.81 \pm 0.95	-50.4 \pm 0.02	-49.4 \pm 0.01	-38.74–33.74	n/a ¹
Decane	124-18-5	Paraffin	207.32 \pm 2.99	-30.2 \pm 0.02	-27.8 \pm 0.24	-40.33–36.97	n/a ¹
Propionic acid	79-09-4	Fatty Acid	143.7 \pm 1.44	-25.7 \pm 0.15	-22.2 \pm 0.08	-46.6–44.49	n/a ¹
Dodecane	112-40-3	Paraffin	209.14 \pm 1.45	-10.2 \pm 0.94	-8 \pm 0.25	-14.69–13.45	n/a ¹
Hexanoic acid	142-62-1	Fatty Acid	141.21 \pm 0.58	-4.7 \pm 0.2	-1.2 \pm 0.06	-14.59–12.09	55.4 \pm 1.43
1-Undecanol	112-42-5	Alcohol	206.62 \pm 3.94	14.5 \pm 0.27	17.5 \pm 0.15	10.35–11.54	82.5 \pm 11.71
Crodatherm 17	n/a	Organic	184.74 \pm 5.91	16 \pm 0.04	18.6 \pm 0.1	14.48–14.51	143.8 \pm 13.44
Methyl hexadecanoate	112-39-0	Ester	205.03 \pm 1.12	28.9 \pm 0.05	31.5 \pm 0.33	25.32–28.31	111.5 \pm 10.32
CaCl ₂ ·6H ₂ O	7774-34-7	Salt Hydrate	197.97 \pm 6.22	29.2 \pm 0.64	31.7 \pm 0.73	-24.1–16.4	n/a ¹
Ethyl octadecanoate	111-61-5	Ester	188.74 \pm 1.49	32.3 \pm 0.08	34.5 \pm 0	30.74–30.79	149.4 \pm 17.28
CaBr ₂ ·6H ₂ O	71626-99-8	Salt Hydrate	125.1 \pm 2.78	32.7 \pm 0.08	35.4 \pm 0.09	23.37–24.46	46.1 \pm 0.26
Eicosane	112-95-8	Paraffin	246.44 \pm 5.02	36 \pm 0.03	37.8 \pm 0.06	35.94–35.96	154.5 \pm 6.88
1-Tetradecanol	112-72-1	Alcohol	226.26 \pm 2.47	37.3 \pm 0.04	39.7 \pm 0.1	37.66–37.77	110.8 \pm 5.15
Methyl octadecanoate	112-61-8	Ester	229.16 \pm 4.26	37.4 \pm 0.03	40.1 \pm 0.06	33.76–34.76	141 \pm 4.06
Myristic acid-Stearic acid (50wt%/50wt%)	n/a	Organic Eutectic	179.97 \pm 6.1	45.7 \pm 0.07	48.2 \pm 0.12	43.58–43.96	147.5 \pm 1.33
1-Octadecanol	112-92-5	Alcohol	245.93 \pm 1.09	56.8 \pm 0.05	59.1 \pm 0.07	57.19–57.26	147.6 \pm 5.39
SAT	n/a	Salt Hydrate	228.28 \pm 13.17	57.5 \pm 0.11	60.4 \pm 0.26	33.18–46.26	204.6 \pm 1.87
(MgCl ₂ -Mg(NO ₃) ₂)·6H ₂ O (41wt%/59wt%)	n/a	Inorganic Eutectic	151.66 \pm 0.12	58.1 \pm 0.01	60.2 \pm 0	31.85–32.89	60.5 \pm 1.68
PEG 10000	25322-68-3	Organic	179.8 \pm 3.03	59.3 \pm 0.3	62.1 \pm 0.12	46.52–50.14	364.8 \pm 1.18
Hexadecanoic acid	57-10-3	Fatty Acid	216.72 \pm 1.39	62.1 \pm 0.01	63.7 \pm 0.07	59.55–60.65	171.7 \pm 2.68

Octadecanoic acid	57-11-4	Fatty Acid	228.26 ± 1.01	67.8 ± 0.2	70 ± 0.1	63.66–66.31	195.4 ± 1.4
meso-Erythritol	149-32-6	Sugar	337.76 ± 7.51	118.7 ± 0.21	120.4 ± 0.17	22.99–32.29	192.3 ± 1.84
		Alcohol					
Dulcitol	608-66-2	Sugar	352.91 ± 8.18	186.6 ± 0.51	189 ± 0.31	105.35–119.2	242.4 ± 1.57
		Alcohol					

1: n/a: not applicable

The PCMs have been selected using several criteria. Firstly, a manifold of 9 different PCM classes was selected to enable a quantitative comparison between classes for any specific application. Furthermore, most applications require a specific temperature range from the storage material, so PCMs with similar melting/crystallization temperatures were selected. For example, PCMs with phase change temperatures around 30 °C or 60 °C are of importance in the building sector, namely residential heating and domestic hot water [51].

Additional PCMs were chosen to show the versatility of the method over a wide temperature range; from −50 to 186 °C. Only some TGA measurements revealed a loss of material within the isothermal segment at the beginning, which indicates a maximum operating temperature below 40 °C. Within Table 5, PCMs exhibiting such a mass loss are indicated with “not applicable” (n/a), since an evaluation with the methodology proposed is not meaningful.

Figure 12 shows the two most important properties, enthalpy over onset temperature for the PCM given in Table 5. One can see that the values for enthalpy are distributed in between 120 and 250 J g^{−1}. The consistency of the methodology allows for comparison and correlation between different PCMs, and even between PCM classes. It has to be mentioned though, that the number of data points is too small to draw any conclusions about the nature of the distribution, but there seems to be a uniform distribution over all temperatures below 100 °C. It would require a systematic analysis per class, such as for example, the one conducted by Ravotti et al. [9]. The only PCMs measured above 100 °C show substantially higher enthalpy, with values around 350 J g^{−1}. Both of them are sugar alcohols which are known to have higher enthalpy values than other PCM, but are only available with melting points around 100°C and above [52–54]. These properties correspond well with what is reported in literature for PCM classes [55].

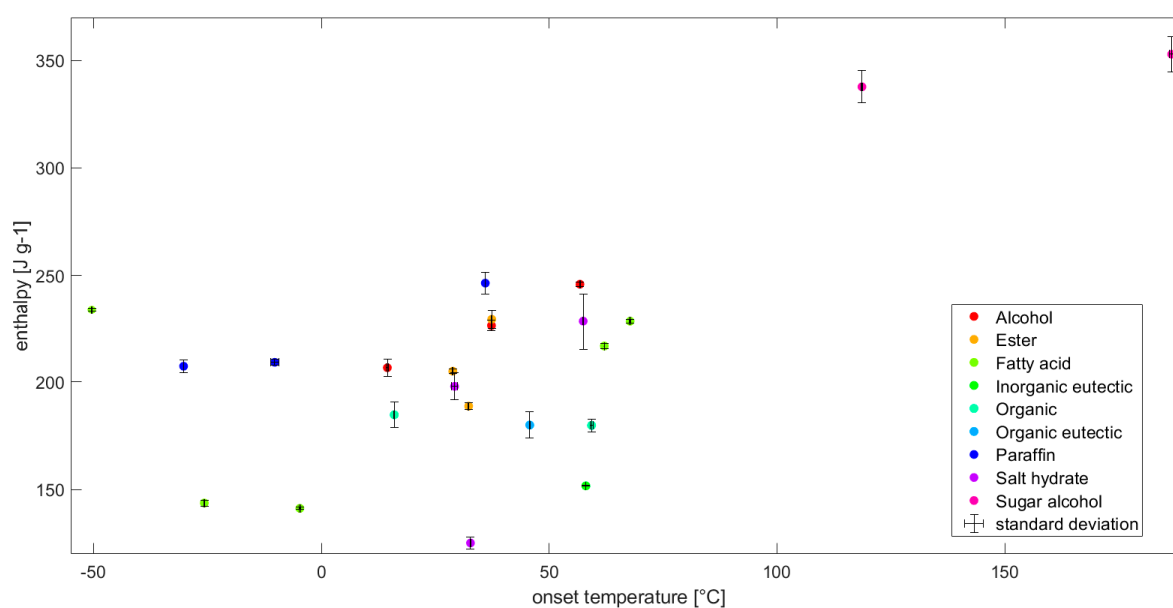


Figure 12. Enthalpy over onset temperature of materials, as given in Table 5. Additionally, the standard deviation is indicated by error bars showing their narrow distribution around the mean.

4. Conclusions and Outlook

It is shown in this work that a consistent DSC and TGA methodology can be used to consistently measure and compare thermo-physical PCM properties. This facilitates the selection process for a specific application, and guarantees true conclusions, which could not necessarily be drawn from a literature review, due to the reported differences in measurement protocols. Furthermore, a new definition of maximum operating temperature has been introduced, which accounts for first changes in mass upon temperature exposure, and could indicate irreversible degradation processes, regardless of PCM class.

The choice of two different heating/cooling rates became obvious to guarantee precision and accuracy for the two most relevant thermo-physical properties, enthalpy and onset temperature. Enthalpy measurement has better accuracy for higher heating/cooling rates, while the higher heating rate significantly influences the onset temperature. Thus, a second heating/cooling rate was introduced in order to assess the onset temperature in the same experiment. Additionally, the repetition of cycles allows for having statistics within one experiment and additionally shows consistency of phase change, which is essential for almost all applications.

When extending the measurement procedure to different PCM classes, it became apparent that minor changes have to be introduced for certain materials. For the DSC protocol, it was shown that materials with a super cooling tendency need an adjustment in order to observe crystallization events and thus subsequent melting of the PCM, in order to be able to evaluate the thermo-physical properties. The adjustments consist of decreasing the lower temperature limit, increasing the time of isothermal segments in between cycles and allowing for higher sample masses. The first two adjustments do not significantly influence the evaluation, since the heating/cooling rates are kept constant. The weight adjustment can have a minor influence on both properties, but is needed to create crystallization events. Furthermore, it must be mentioned that an increase in mass is generally allowed for PCM with higher densities, thus volume is kept similar.

The presented methodology has some limitations, which include super cooling, size, starting temperature and encapsulation, leading to a possible lack of measured values. The super cooling limits the application of the DSC methodology, such that a stable super cooling will not lead to recrystallization and thus no detection of further melting events throughout the procedure. This could be partially omitted by increasing the holding times at the lower temperature. Limitation of size for DSC methodology has been introduced and further enhances super cooling tendency. Therefore, caution has to be taken by reporting the super-cooling temperature, which can largely deviate from application specific size of sample. A large limitation of the TGA methodology is the starting temperature at 40 °C to reach thermal equilibrium, which is given through the instrument used. This limitation leads to unavailable data for PCM, where evaporation starts within the isothermal segment. Lastly, it needs to be stated that the results obtained are for unmodified PCM, except commercially available ones measured, and thus, the results do not include any change in properties through addition of nucleators, thickeners or any kind of encapsulation.

It is worth mentioning that the data published in this work will be included in an open-source PCM database and into a so-called reference library of the StarE software.

In conclusion, the measurement procedure presented in this work can be successfully applied to a manifold of PCM classes delivering a concise set of thermo-physical properties. This is the basis to develop an open-source PCM database with comparable and reliable data, in order to facilitate the market penetration of PCM based products.

Further research will be directed to include further important properties for a thorough selection process, such as specific heat capacity, thermal conductivity and density. The corresponding measurement methodologies require standardization, and thus comparative studies with appropriate design. Additionally, the extension of the presented methodology to encapsulated PCM could be addressed and validated. At last, the measurement of further PCM with the presented methodology is regarded to be the most important point, in order to enable correlations and support a sound material selection. A strong emphasis on the inclusion of materials not yet characterized is suggested.

Supplementary Materials: The following are available online at www.mdpi.com/1996-1944/13/20/4486/s1, Figure S1: a) DSC 3+, b) DSC 823e, c) TGA/DSC 2, Figure S2: Three examples of prepared material for DSC measurement, Table S1: Enthalpy and onset temperature measured for Parafol 18-97 (octadecane) including their mean and standard deviation.

Author Contributions: L.M. carried out the conceptualization; L.M., G.R.-P. and A.B. developed and validated the methodology and performed the investigations; L.M. and A.B. curated the data; L.M., G.R.-P. and A.B. wrote and prepared the original draft ; N.M.-R., F.A. and J.W. reviewed and edited the paper and supervised the project; L.M., G.R.-P and A.B. checked the visualization; L.M. administrated the project; N.M.-R., F.A. and J.W. were in charge of the funding acquisition. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work is part of the Doctoral Thesis of Gabriel Rubio Pérez, and it has been partially funded by the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Spain).

Acknowledgments: The authors would like to thank Urs Jörimann from Mettler Toledo Material Characterization group for the generous support by providing additional instruments (microscale, TGA, automatism equipment) and measurement resources at their facilities.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Grosspietsch, D.; Saenger, M.; Girod, B. Matching decentralized energy production and local consumption: A review of renewable energy systems with conversion and storage technologies. *Wires Energy Environ.* **2019**, *8*, e336, doi:10.1002/wene.336.
2. Isaac, M.; van Vuuren, D.P. Modeling global residential sector energy demand for heating and air conditioning in the context of climate change. *Energy Policy* **2009**, *37*, 507–521, doi:10.1016/j.enpol.2008.09.051.
3. Nazir, H.; Batool, M.; Bolivar Osorio, F.J.; Isaza-Ruiz, M.; Xu, X.; Vignarooban, K.; Phelan, P.; Inamuddin Kannan, A.M. Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2019**, *129*, 491–523, doi:10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2018.09.126.
4. Palacios, A.; de Gracia, A.; Cabeza, L.F.; Julià, E.; Fernández, A.I.; Barreneche, C. New formulation and characterization of enhanced bulk-organic phase change materials. *Energy Build.* **2018**, *167*, 38–48, doi:10.1016/j.enbuild.2018.01.069.
5. Eanest Jebasingh, B.; Valan Arasu, A. A comprehensive review on latent heat and thermal conductivity of nanoparticle dispersed phase change material for low-temperature applications. *Energy Storage Mater.* **2020**, *24*, 52–74, doi:10.1016/j.ensm.2019.07.031.
6. Martín, M.; Villalba, A.; Inés Fernández, A.; Barreneche, C. Development of new nano-enhanced phase change materials (NEPCM) to improve energy efficiency in buildings: Lab-scale characterization. *Energy Build.* **2019**, *192*, 75–83, doi:10.1016/j.enbuild.2019.03.029.
7. Oh, K.; Kwon, S.; Xu, W.; Wang, X.; Toivakka, M. Effect of micro- and nanofibrillated cellulose on the phase stability of sodium sulfate decahydrate based phase change material. *Cellulose* **2020**, *27*, 5003–5016, doi:10.1007/s10570-020-03121-w.
8. Kumar, N.; Ness, R.V.O.N.; Chavez, R., Jr.; Banerjee, D.; Muley, A.; Stoia, M. Experimental Analysis of Salt Hydrate Latent Heat Thermal Energy Storage System With Porous Aluminum Fabric and Salt Hydrate as Phase Change Material With Enhanced Stability and Supercooling. *J. Energy Resour. Technol.* **2020**, *143*, doi:10.1115/1.4048122.
9. Ravotti, R.; Lardon, N.; Stamatou, A.; Worlitschek, J.; Fischer, L.; Fellmann, O. Analysis of Bio-Based Fatty Esters PCM's Thermal Properties and Investigation of Trends in Relation to Chemical Structures. *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 225, doi:10.3390/app9020225.
10. Ravotti, R.; Fellmann, O.; Lardon, N.; Fischer, L.J.; Stamatou, A.; Worlitschek, J. Investigation of Lactones as Innovative Bio-sourced PCM for Latent Heat Storage. *Molecules* **2019**, *24*, 1300. doi:10.3390/molecules24071300
11. Fabiani, C.; Pisello, A.L.; Barbanera, M.; Cabeza, L.F. Palm oil-based bio-PCM for energy efficient building applications: Multipurpose thermal investigation and life cycle assessment. *J. Energy Storage* **2020**, *28*, 101129, doi:10.1016/j.est.2019.101129.

12. Faraj, K.; Khaled, M.; Faraj, J.; Hachem, F.; Castelain, C. Phase change material thermal energy storage systems for cooling applications in buildings: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *119*, 109579, doi:10.1016/j.rser.2019.109579.
13. Prajapati, D.G.; Kandasubramanian, B. A Review on Polymeric-Based Phase Change Material for Thermo-Regulating Fabric Application. *Polym. Rev.* **2020**, *60*, 389–419, doi:10.1080/15583724.2019.1677709.
14. Barreneche, C.; Navarro, M.E.; Cabeza, L.F.; Fernández, A.I. New database to select phase change materials: Chemical nature, properties, and applications. *J. Energy Storage* **2015**, *3*, 18–24, doi:10.1016/j.est.2015.08.003.
15. Barreneche, C.; Navarro, H.; Serrano, S.; Cabeza, L.F.; Fernández, A.I. New Database on Phase Change Materials for Thermal Energy Storage in Buildings to Help PCM Selection. *Energy Procedia* **2014**, *57*, 2408–2415, doi:10.1016/J.EGYPRO.2014.10.249.
16. Lager, D. *Evaluation of Thermophysical Properties for Thermal Energy Storage Materials-Determining Factors, Prospects and Limitations*; Technische Universität:Wien, Austria, 2018.
17. Barreneche, C.; Pisello, A.L.; Fernández, A.I.; Cabeza, L.F. Experimental Methods for the Characterization of Materials for Latent Thermal Energy Storage. In *Recent Advancements in Materials and Systems for Thermal Energy Storage*; Frazzica, A., Cabeza, L.F., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2019; pp. 89–101. ISBN 978-3-319-96639-7.
18. DIN 53765. *Testing of plastics and elastomers; thermal analysis; DSC-method*; Deutsches Institut für Normung E.V. (DIN): Berlin, Germany, 1994.
19. ISO 11357-3. *Plastics-Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Part 3: Determination of Temperature and Enthalpy of Melting and Crystallization*; International Organization for Standardization (ISO): Geneva, Switzerland, 2011.
20. ASTM E793. *Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry*; ASTM International (ASTM): West Conshohocken, PA, USA, 2012. doi:10.1520/E0793-06R12.
21. ASTM D4318. *Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning*; ASTM International (ASTM): West Conshohocken, PA, USA, 2012. doi:10.1520/D3418-15.2.
22. Haillot, D.; Bauer, T.; Kröner, U.; Tamme, R. Thermal analysis of phase change materials in the temperature range 120–150 °C. *Acta* **2011**, *513*, 49–59, doi:10.1016/j.tca.2010.11.011.
23. Harish, S.; Orejon, D.; Takata, Y.; Kohno, M. Thermal conductivity enhancement of lauric acid phase change nanocomposite with graphene nanoplatelets. *Appl. Eng.* **2015**, *80*, 205–211, doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.01.056.
24. Pielichowski, K.; Flejtuch, K. Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials. *Polym. Adv. Technol.* **2002**, *13*, 690–696, doi:10.1002/pat.276.
25. Tang, F.; Cao, L.; Fang, G. Preparation and thermal properties of stearic acid/titanium dioxide composites as shape-stabilized phase change materials for building thermal energy storage. *Energy Build.* **2014**, *80*, 352–357, doi:10.1016/j.enbuild.2014.05.030.
26. Tong, B.; Tan, Z.C.; Shi, Q.; Li, Y.S.; Yue, D.T.; Wang, S.X. Thermodynamic investigation of several natural polyols (I): Heat capacities and thermodynamic properties of xylitol. *Acta* **2007**, *457*, 20–26, doi:10.1016/j.tca.2007.02.022.
27. Barreneche, C.; Solé, A.; Miró, L.; Martorell, I.; Fernández, A.I.; Cabeza, L.F. Study on differential scanning calorimetry analysis with two operation modes and organic and inorganic phase change material (PCM). *Acta* **2013**, *553*, 23–26, doi:10.1016/j.tca.2012.11.027.
28. Castellón, C.; Günther, E.; Mehling, H.; Hiebler, S.; Cabeza, L.F. Determination of the enthalpy of PCM as a function of temperature using a heat-flux DSC—A study of different measurement procedures and their accuracy. *Int. J. Energy Res.* **2008**, *32*, 1258–1265, doi:10.1002/er.1443.
29. RAL Institute *Quality & Testing Specifications for Phase Change Materials*; RAL Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V.: Bonn, Germany, 2018.
30. Gschwander, S.; Lazaro, A.; Cabeza, L.F.; Günther, E.; Fois, M.; Chui, J. *Development of a Test-Standard for PCM and TCM Characterization Part 1: Characterization of Phase Change Materials*; International Energy Agency (IEA), Paris, France, 2011.
31. Lazaro, A.; Peñalosa, C.; Solé, A.; Diarce, G.; Haussmann, T.; Fois, M.; Zalba, B.; Gschwander, S.; Cabeza, L.F. Intercomparative tests on phase change materials characterisation with differential scanning calorimeter. *Appl. Energy* **2013**, *109*, 415–420, doi:10.1016/j.apenergy.2012.11.045.

32. ASTM C1872 Standard Test Method for Thermogravimetric Analysis of Hydraulic Cement. *Astm Stand.* **2018**, doi:10.1520/C1872-18E02.
33. ISO 11358-1. *Plastics—Thermogravimetry (TG) of Polymers—Part 1: General Principles*; International Organization for Standardization (ISO): Geneva, Switzerland, 2014.
34. ASTM E1131. *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*; ASTM International (ASTM): West Conshohocken, PA, USA, 2020, doi:10.1520/E1131-20.
35. ASTM E2253. *Standard Test Method for Temperature and Enthalpy Measurement Validation of Differential Scanning Calorimeters*; ASTM International (ASTM): West Conshohocken, PA, USA, 2016, doi:10.1520/E2253-16.
36. DIN 65583-04. *Aerospace—Fibre Reinforced Materials – Determination of Glass Transition of Fibre Composites under Dynamic Load*; Deutsches Institut für Normung E.V. (DIN): Berlin, Germany, 1999, doi:https://dx.doi.org/10.31030/8016582
37. Gschwander, S.; Haussmann, T.; Hagelstein, G.; Solé, A.; Cabeza, L.F.; Diarce, G.; Hohenauer, W.; Lager, D.; Ristic, A.; Rathgeber, C.; et al. Standardization of PCM Characterization via DSC. In Proceedings of the 13th international Conference on Energy Storage, Greenstock, Trondheim, Norway, 19–21 May 2015.
38. Ravotti, R.; Fellmann, O.; Lardon, N.; Fischer, L.; Stamatiou, A.; Worlitschek, J. Synthesis and Investigation of Thermal Properties of Highly Pure Carboxylic Fatty Esters to Be Used as PCM. *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 1069, doi:10.3390/app8071069.
39. Ouellette, R.J.; Rawn, J.D. 31–Lipids and Biological Membranes. In *Organic Chemistry*, 2nd ed.; Academic Press, 2018; pp. 1001–1032. ISBN 978-0-12-812838-1.
40. Acree, W.E.; Chickos, J.S. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds. In *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Linstrom, P.J., Mallard, W.G., Eds.; National Institute of Standards and Technology (NIST): Gaithersburg, MD, USA, 2018.
41. Domalski, E.S.; Hearing, E.D. Condensed Phase Heat Capacity Data. In *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Linstrom, P.J., Mallard, W.G., Eds.; National Institute of Standards and Technology (NIST): Gaithersburg, MD, USA, 2018.
42. Debenedetti, P.G. *Metastable Liquids*; Princeton University Press: Princeton, NJ, USA, 1996; Volume 1; ISBN 9780691085951.
43. Ventolà, L.; Ramírez, M.; Calvet, T.; Solans, X.; Cuevas-Diarte, M.A.; Negrier, P.; Mondieig, D.; van Miltenburg, J.C.; Oonk, H.A.J. Polymorphism of N-Alkanols: 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 1-Nonadecanol, and 1-Eicosanol. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 508–517, doi:10.1021/cm011010h.
44. Carlsson, B. Phase change behaviour of some latent heat storage media based on calcium chloride hexahydrate. *Sol. Energy* **2009**, *83*, 485–500, doi:10.1016/j.SOLENER.2008.09.004.
45. Schmit, H.; Rudaleviciene, D.; Rathgeber, C.; Hiebler, S. Calorimetric Investigation of Two Factors Influencing the Maximum Storage Capacity of Calcium Chloride Hexahydrate. *Iop Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *660*, 12076, doi:10.1088/1757-899X/660/1/012076.
46. Wan, X.; Su, L.; Guo, B. Design and preparation of novel shapeable PEG/SiO₂/AA shape-stabilized phase change materials based on double-locked network with enhanced heat storage capacity for thermal energy regulation and storage. *Powder Technol.* **2019**, *353*, 98–109, doi:10.1016/j.powtec.2019.03.045.
47. Chen, Z.; Cao, L.; Shan, F.; Fang, G. Preparation and characteristics of microencapsulated stearic acid as composite thermal energy storage material in buildings. *Energy Build.* **2013**, *62*, 469–474, doi:10.1016/j.enbuild.2013.03.025.
48. Lin, Y.; Zhu, C.; Fang, G. Synthesis and properties of microencapsulated stearic acid/silica composites with graphene oxide for improving thermal conductivity as novel solar thermal storage materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, *189*, 197–205, doi:10.1016/j.solmat.2018.10.005.
49. Wang, H.; Zhao, L.; Song, G.; Tang, G.; Shi, X. Organic-inorganic hybrid shell microencapsulated phase change materials prepared from SiO₂/TiC-stabilized pickering emulsion polymerization. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2018**, *175*, 102–110, doi:10.1016/j.solmat.2017.09.015.
50. Li, C.; Yu, H.; Song, Y.; Liang, H.; Yan, X. Preparation and characterization of PMMA/TiO₂ hybrid shell microencapsulated PCMs for thermal energy storage. *Energy* **2019**, *167*, 1031–1039, doi:10.1016/j.energy.2018.11.038.
51. Arpagaus, C.; Berthold, M.; Eschmann, M. Bericht « WP-Feldmessung » (Auswertung verlängert bis Dez . 2019). *Jahresbericht 2017 Energ. Schweiz* **2019**, 2018.

52. Höhle, S.; König-Haagen, A.; Brüggemann, D. Thermophysical Characterization of MgCl₂·6H₂O, Xylitol and Erythritol as Phase Change Materials (PCM) for Latent Heat Thermal Energy Storage (LHTES). *Mater. (Basel)*. **2017**, *10*, 444, doi:10.3390/ma10040444.
53. Gombás, Á.; Szabó-Révész, P.; Regdon, G.; Erős, I. Study of thermal behaviour of sugar alcohols. *J. Anal. Calorim.* **2003**, *73*, 615–621, doi:10.1023/A:1025490432142.
54. Solé, A.; Neumann, H.; Niedermaier, S.; Cabeza, L.F.; Palomo, E. Thermal stability test of sugar alcohols as phase change materials for medium temperature energy storage application. *Energy Procedia* **2014**, *48*, 436–439, doi:10.1016/j.egypro.2014.02.051.
55. Fischer, L.J. *N7 Phasenzwechsellmaterialien (PCM) für Latent-Wärmespeicher BT-VDI-Wärmeatlas: Fachlicher Träger VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*, Stephan, P., Kabelac, S., Kind, M., Mewes, D., Schaber, K., Wetzels, T., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2019; pp. 1989–2008. ISBN 978-3-662-52989-8.



©2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Review

Evolution of the Study of Phase Diagram of Binary and Ternary Mixtures Involving Fatty Acid Esters

Gabriel Rubio-Pérez ¹, Natalia Muñoz-Rujas ^{1,*}, Fernando Aguilar ¹, Rebecca Ravotti ^{2,3}, Lukas Müller ²
and Eduardo Montero ¹

¹ Escuela Politécnica Superior, Universidad de Burgos, Avenida Cantabria s/n, 09006 Burgos, Spain; grubio@ubu.es (G.R.-P.); faguilar@ubu.es (F.A.); emontero@ubu.es (E.M.)

² Competence Centre Thermal Energy Storage (TES), Lucerne University of Applied Sciences and Arts, 6048 Horw, Switzerland; rebecca.ravotti@hslu.ch (R.R.); lukas.mueller@hslu.ch (L.M.)

³ EaStCHEM, School of Chemistry, The University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3FJ, UK

* Correspondence: nmrujas@ubu.es; Tel.: +34-947-258-916

Abstract: Interest in phase change materials keeps on rising as thermal energy storage grows in popularity in the scientific community as a promising complement for renewable energies in the future. Extending the possibilities beyond pure compounds, the use of mixtures (especially eutectics) widens the range of suitable phase change materials (PCM) available in the market. However, a precise knowledge of the mixtures' phase behavior is required, making phase diagrams the most appropriate tools to follow. The aim of this work is to collect and analyze published literature concerning the phase diagrams of fatty acid esters mixtures, which constitute promising candidates as PCM due to their attractive properties, such as high latent heat, chemical stability and the possibility of extracting them from vegetable and animal oils. The topic appears as a still open scientific field, where further studies need to be performed to complete, complement and perfect the currently available information.

Keywords: thermal energy storage; phase change materials; phase diagrams; fatty acid esters; review



Citation: Rubio-Pérez, G.; Muñoz-Rujas, N.; Aguilar, F.; Ravotti, R.; Müller, L.; Montero, E. Evolution of the Study of Phase Diagram of Binary and Ternary Mixtures Involving Fatty Acid Esters. *Materials* **2021**, *14*, 369. <https://doi.org/10.3390/ma14020369>

Received: 20 November 2020

Accepted: 11 January 2021

Published: 13 January 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Horizon 2020 is coming to an end, while Horizon Europe is already taking over. In the new framework proposed, the topics of energy, natural resources and environment are present in two of the six clusters included in the second pillar of the program, and therefore are still strongly considered in the guidelines suggested [1]. In the same line, as 2020 passes by, the fifth anniversary since the signing of the Paris Agreements is celebrated, thanks to the efforts of organizations such as the International Energy Agency (IEA), who has taken seriously the climate emergency and led the challenge of setting the bases for a greener universal energy system. Thus, it can be seen that energy efficiency remains as a priority in the current global trend towards more environmentally-friendly energy generation. Recent scientific advances have allowed a continuous improvement of renewable energies, but other techniques towards a more efficient energy use have also experienced a remarkable boost, such as electric batteries and zero energy buildings.

Thus, energy storage is gaining importance in the scientific panorama as a complementary technique to renewable energies capable of bridging the gap of availability and demand. In this line, thermal energy storage (TES) is gradually becoming an important supplementary technique to, for example, solar energy, where a considerable amount of energy is generated in the form of heat but usually wasted. In a residential building, this energy can be stored and used as a source of heat for space heating and domestic hot water (DHW) during the night, when the photovoltaic panel is not able to generate energy [2].

Latent heat thermal energy storage (LTES) represents one of the ways (along with sensible and thermochemical energy storage) through which heat can be stored for its

later usage in thermal energy storage setups. This is why phase change materials (PCM), compounds with a key role in LTES, become important to achieve more efficient energetic system. A recent overview on the state-of-the-art of TES, especially LTES and PCM, is found in the works of Jouhara et al. [3] and Elias et al. [4]. Important innovative milestones are currently being reached towards a better management of concentrated solar power plants through the use of PCM [5–7]. Other fields are also incorporating the use of these materials and their mixtures with other compounds allowing, for example, the generation of new composite materials [8–10] or improving the thermal performance of buildings [11–13]. Thus, the relevant advantages of PCM such as thermal inertia and energy storage capabilities are incorporated in traditional products, generating innovative and improved solutions.

Several studies have been published concerning what kind of materials can be used efficiently as PCM depending on the application [14–16]. Understanding deeply the specific properties and behavior of each of these materials is fundamental to properly choose the most suitable one depending on the purpose and conditions of the final application. There is a wide range of compounds used as PCM, from paraffins to salt hydrates. Some of these compounds, fatty acid esters (FAE), present interesting advantages, such as high phase change enthalpy, low supercooling, chemical stability, low corrosivity and the possibility of forming eutectics or being obtained by natural means [17–19]. This is why these compounds are gaining interest as potential PCM in the scientific community.

When designing a LTES system, the proper understanding of the thermal substance's behavior is an essential part of the process, which becomes especially relevant when mixtures instead of pure substances are being used as PCM. The main reason for using mixtures as PCM is to take advantage of the formation of eutectics, that is, specific molar fractions of mixtures that behave as pure substances but with lower melting temperatures [20]. This considerably expands the possibilities when choosing a PCM for a certain application, thus widening the range of phase change temperatures available. The properties of pure compounds are extensively reported in the literature and reference books [21–23], but, when mixing two, three or even more pure elements to form a mixture, the behavior becomes more complex. This is due to the fact that the thermophysical properties of mixtures are strongly dependent on the molar fraction of the primitive compounds, therefore a more precise knowledge is required to characterize properly the materials. In these cases, a useful tool is the phase diagram, in which the phase change temperature is plotted versus the molar fraction, showing all the different phase transitions that occur during melting through the whole range of concentrations of the mixture [20].

Abundant literature is found concerning the study of phase diagrams of, for example, fatty acids [24–26], but this information is less common for FAE. Mixtures of common fatty acid ethyl and methyl esters have been reported, but in most cases only the liquidus line (temperature in which solidifications starts) is shown, while no information is given about the different phases present in the solid region and other transitions such as peritectics and metatectics [27–34]. This lack of publications is more evident when it comes to mixtures of these compounds with other kind of substances, such as alkanes, aromatics and fatty acids. These types of blends are starting to gain interest as potential PCM suitable for LTES, but the absence of reported research represents an important barrier yet to be overcome.

To the best of our knowledge, no previous review articles concerning specifically the study of phase diagrams of binary and ternary mixtures of FAE have been found, although interesting summaries of the reported literature on this are found in articles from Robustillo et al. [35] and Branco et al. [36].

Based on this, the aim of this paper is to provide a brief but comprehensive review on all the literature published thus far concerning the study of phase diagrams of mixtures involving fatty acid esters. The intention of this work is to provide useful references to researchers willing to study the mixing behavior of FAE as potential phase change materials and to offer a critical analysis on the trend of the information reported thus far in this scientific field. This information will be relevant to researchers on TES but also experts

in other fields, such as the thermal management of batteries or the development of new construction materials.

This paper is structured as follows. Section 2 describes in an ordered manner and in detail all the literature available on the topic, divided in subsections according to the kind of substances present in the mixture. In Section 3, some reflections are suggested and discussed based on a rational criterion to provide an outlook to the overall situation. Finally, in Section 4, some conclusions are extracted based on all the analysis performed.

2. Review on Published Literature Concerning Phase Diagrams of Mixtures of Fatty Acid Esters

In this section, articles previously reported on the study of phase diagrams of binary and ternary mixtures of compounds involving fatty acid esters are presented, described and analyzed, divided into the four following subsections: mixtures of fatty acid ethyl esters (FAEE), mixtures of fatty acid methyl esters (FAME), mixtures of FAEE with FAME and mixtures of fatty acid esters with other compounds.

Table 1 summarizes the main information found in each of the described references following a chronological order, namely measured mixtures, defined phase transitions (melting, eutectic, peritectic, etc.), reported information (solid–liquid equilibrium data, phase diagrams, Tammann plots, etc.) and theoretical and predictive models employed. The meaning of each one of the abbreviations used in this table is reported in the section “Abbreviations” at the end of the article. Table 2 classifies the references based on the research’s main purpose, thus showing the authors’ motivation behind each one of the presented works.

Table 1. Summary of the main information reported in all the references described in this paper. The meaning of the abbreviations used can be found in the section “Abbreviations” at the end of the article. All measurements are performed at atmospheric pressure, except in [37]. No common criteria are followed by all authors concerning which temperature defines the phase transition, so no generalization is done.

References	Mixtures	Tran. Reported	Info. Reported	Models
Lutton and Hugenberg [38] (1962)	EP/ES MP/MS ES/MS	Melting	Cloud point data	n/a
Lobbia et al. [27] (1982)	MS/Octacosane ES/Octacosane	Melting	Cloud point data	n/a
Lobbia et al. [28] (1983)	Hexadecane/MP Hexadecane/MN Hexadecane/MS Hexadecane/ES	Melting	Cloud point data	n/a
Dörfler and Pietschmann [39] (1990)	MP/MH MP/MS MP/ME	Melting	DSC curves Cloud point diagram	n/a
Lockemann and Schlünder [40] (1993)	MM/MP	Melting	SLE data Phase diagram	n/a
Suppes et al. [29] (2003)	MP/MS MP/ES MP/EP MS/ES EP/MS EP/ES MO/MP MO/MS	Cloud point	DSC curves Cloud point data	n/a

Table 1. Cont.

References	Mixtures	Tran. Reported	Info. Reported	Models
Collinet and Gmehling [30] (2005)	EM/Benzene EM/p-Xylene	Melting	Cloud point data Cloud point diagram	UNIFAC (Dortmund)
Imahara et al. [31] (2006)	MP/MO MS/MO MP/MLi MS/MLi MO/MLi MP/MS MM/MP ML/MP	Cloud point	Cloud point diagram	UNIFAC Wilson NRTL UNIQUAC
Lopes et al. [32] (2008)	MM/MP EL/EM EL/EP EL/ES	Cloud point	Cloud point diagram	UNIQUAC
Boros et al. [34] (2009)	ECy/ES ECa/ES EL/ES EM/ES EP/ES EO/ES ELi/ES	Cloud point	Cloud point data Cloud point diagram	UNIQUAC
Costa et al. [41] (2011)	MM/MP MM/MS MP/MS	Melting Eutectic Peritectic Metatectic Other transitions	DSC curves SLE data Phase diagram Tammann plots Optical images	n/a
Costa et al. [42] (2012)	EP/ECy EP/ECa EP/EL EP/EM EP/EO EP/ELi	Cloud point	Cloud point data Cloud point diagram	UNIQUAC
Benziane et al. [43] (2013)	Eicosane/MP Tetracosane/MS Octacosane/MS	Melting Eutectic	DSC curves SLE data Phase diagram Tammann plots	UNIFAC (Larsen & Gmehling) UNIQUAC Ideal models
Benziane et al. [44] (2013)	MS/Byphenyl MS/Naphthalene MP/Byphenyl MP/Naphthalene	Melting Eutectic Other transitions	DSC curves SLE data Phase diagram	NRTL Wilson UNIQUAC Ideal models
Robustillo et al. [35] (2013)	EO/EL EO/EP EL/EP EO/EL/EP	Melting Eutectic Other transitions	DSC curves SLE data Phase diagram	Flory-Huggins
Robustillo et al. [45] (2013)	EL/EP EL/ES EP/ES EL/EP/ES	Melting Eutectic Other transitions	DSC curves SLE data Phase diagram Tammann plots	Flory-Huggins
Carareto et al. [37] (2014)	EL/EM EL/EP EM/EP	Melting	Cloud point data Cloud point diagram	UNIQUAC

Table 1. Cont.

References	Mixtures	Tran. Reported	Info. Reported	Models
Robustillo et al. [46] (2014)	EL/EM EM/EP EL/EP EL/EP/EM	Melting Eutectic Peritectic Metatectic Other transitions	DSC curves SLE data Phase diagram Tammann plots	Flory-Huggins
Robustillo et al. [47] (2014)	EO/EM EO/ES EM/ES EO/EM/ES	Melting Eutectic Peritectic Metatectic Other transitions	DSC curves SLE data Phase diagram	Flory-Huggins
Xu et al. [48] (2014)	MP/MS	Melting	DSC curves SLE data Cycling stability FTIR spectra	n/a
Boros et al. [49] (2016)	ECa/ECy EL/ECy EM/ECy EL/ECa EM/ECa ECa/EO ECa/ELi EL/ELi EM/ELi	Melting Eutectic Other transitions	Cloud point diagram SLE data Tammann plots	UNIQUAC Ideal models
Liston et al. [50] (2016)	ML/MM ML/MP	Melting Eutectic Peritectic Metatectic Other transitions	DSC curves SLE data Phase diagram Tammann plots	n/a
Moura-Nickel et al. [51] (2016)	EP/Hexadecane ES/Hexadecane EP/ES EP/ES/Hexadecane	Melting	Cloud point data Cloud point diagram	n/a
Robustillo et al. [52] (2016)	EL/DC DC/EP EL/DC/EP	Melting Eutectic Peritectic Other transitions	DSC curves SLE data Phase diagram Tammann plots	Ideal models Flory-Huggins UNIFAC (Dortmund)
Robustillo et al. [53] (2016)	Decane/EL Decane/EP Decane/EL/EP	Melting Eutectic Peritectic Other transitions	DSC curves SLE data Phase diagram Tammann plots	Ideal models Flory-Huggins UNIFAC (Dortmund)
Saeed et al. [54] (2017)	MP/LA	Melting	DSC curves SLE data Thermal conduct. Specific heat Thermal diffusivity Density Cycling stability	Ideal models
Chabane et al. [55] (2018)	EM/Tetradecane EM/Hexadecane EP/Octadecane	Melting Eutectic Peritectic Other transitions	DSC curves SLE data Phase diagram Tammann plots	UNIFAC NRTL Wilson UNIQUAC Ideal models

Table 1. Cont.

References	Mixtures	Tran. Reported	Info. Reported	Models
Maximo et al. [56] (2018)	EP/MP ES/MP EO/MP	Melting Eutectic Peritectic Metatectic Other transitions	Phase diagram Optical images	n/a
Robustillo et al. [57] (2018)	EO/Hexadecane EL/Hexadecane EM/Hexadecane EP/Hexadecane ES/Hexadecane	Melting Eutectic Peritectic Metatectic Other transitions	SLE data Phase diagram Tammann plots	UNIFAC (Dortmund)
Bessa et al. [58] (2019)	EL/Dodecane EM/Dodecane EP/Dodecane ES/Dodecane EO/Dodecane	Melting Eutectic Peritectic Metatectic Other transitions	SLE data Phase diagram Tammann plots	Ideal models UNIFAC (Dortmund) Flory-Huggins
Bessa et al. [59] (2019)	EL/p-Xylene EM/p-Xylene EP/p-Xylene ES/p-Xylene EO/p-Xylene	Melting Eutectic Other transitions	SLE data Phase diagram Tammann plots	Ideal model UNIFAC (Dortmund) Flory-Huggins
Branco et al. [36] (2020)	MS/Hexadecane MS/Octadecane MS/Eicosane MP/Eicosane MP/Hexadecane MP/Octadecane	Melting Eutectic Metatectic Other transitions	Phase diagram Tammann plots XRD spectra	Ideal models

Table 2. References grouped by the main purpose of the study.

Purpose of the Study.	References
Study of the behavior of the mixture	[38–40]
Data measurement	[30]
Group interaction statistics	[27,28]
Characterization of PCM	[29,48,50,54]
Study of the behavior of biodiesel	[31,32,34–37,41–47,49,51–53,55–59]

Table 3 intends to support those researchers seeking suitable mixtures of FAE for specific applications. In this table, the references are ordered according to the melting temperature at the eutectic concentration, in ascending order from the lowest to the highest temperature, as the eutectic is usually the interesting concentration of the mixture to work with as PCM. Some considerations have been taken into account when creating this table:

- Mixtures in which there is no formation of eutectic points due to the chemical behavior of the materials in the mixture are not reported.
- When eutectic temperatures are not specified by the authors, the lowest melting temperature is considered as the temperature of the eutectic because of the very definition of the eutectic point.
- When temperatures are reported originally in Celsius, they are here reported in Kelvin (considering that $0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273.15\text{ K}$) to unify the style of the table and facilitate its use.
- Numbers extracted approximately from a graph because no numerical data are reported by the authors are marked with an indicator (*).
- Ternary mixtures are not reported.

- When the melting temperatures of the mixture's materials is so high that the eutectic data correspond to the data of one of the pure materials, it is indicated in the "Comments" column of the table.
- The values of enthalpy are reported, when available, in the same units provided by the authors.

Table 3. References reported in this paper, ordered ascendingly according to the eutectic temperature. Numbers marked with an asterisk (*) have been approximately estimated from a graph in the original paper.

Mixture	Eutectic Temp. (K)	Eutectic Enthalpy	References	Comments
MP/MLi	220.00 *	-	[31]	Data of pure MLi
MS/MLi	220.00 *	-	[31]	Data of pure MLi
MO/MLi	220.00 *	-	[31]	Data of pure MLi
ELi/ES	220.68	-	[34]	Data of pure ELi
EP/ELi	220.68	-	[42]	Data of pure ELi
ECa/ELi	220.68	-	[49]	Data of pure ELi
EL/ELi	220.68	-	[49]	Data of pure ELi
EM/ELi	220.68	-	[49]	Data of pure ELi
ECa/ECy	230.35	23 * (kJ/mol)	[49]	Data of pure ECy
ECy/ES	230.35	-	[34]	Data of pure ECy
ECy/EP	230.35	-	[42]	Data of pure ECy
EL/ECy	230.35	27 * (kJ/mol)	[49]	Data of pure ECy
EM/ECy	230.35	20 * (kJ/mol)	[49]	Data of pure ECy
MO/MP	237.15 258.00 *	144 (J/g) -	[29] [31]	Data of pure MO Data of pure MO
MO/MS	237.15 258.00 *	144 (J/g) -	[29] [31]	Data of pure MO Data of pure MO
EL/Decane	243.86	27 * (kJ/mol)	[53]	-
EP/Decane	244.63	28 * (kJ/mol)	[53]	Data of pure Decane
ECa/EO	243.89	-	[49]	-
EO/p-Xylene	247.70	35 * (kJ/mol)	[59]	-
EO/Dodecane	250.00	45 * (kJ/mol)	[58]	-
EL/ECa	250.25	28 * (kJ/mol)	[49]	-
EO/EL	250.30	-	[35]	-
EO/MP	251.08	29 * (kJ/mol)	[56]	Data of pure EO
EO/ES	252.35 254.61	- -	[47] [34]	Data of pure EO Data of pure EO
EO/EP	252.55 254.67	- -	[35] [42]	Data of pure EO Data of pure EO
EO/EM	252.79	-	[47]	Data of pure EO
EO/Hexadecane	254.00	47 * (kJ/mol)	[57]	Data of pure EO
EM/ECa	252.15	35 * (kJ/mol)	[49]	-
ECa/ES	254.51	-	[34]	Data of pure ECa
ECa/EP	254.51	-	[42]	Data of pure ECa
EL/Dodecane	259.20	26 * (kJ/mol)	[58]	-
EL/p-Xylene	260.10	27 * (kJ/mol)	[59]	-

Table 3. Cont.

Mixture	Eutectic Temp. (K)	Eutectic Enthalpy	References	Comments
EM/Dodecane	262.30	34 * (kJ/mol)	[58]	-
EM/Benzene	264.04	-	[30]	-
EP/Dodecane	264.90	43 * (kJ/mol)	[58]	Data of pure dodecane
ES/Dodecane	264.90	43 * (kJ/mol)	[58]	Data of pure dodecane
EL/EM	266.29	35 * (kJ/mol)	[46]	-
	267.00 *	-	[32]	-
	267.90	-	[37]	-
EL/EP	268.69	-	[42]	-
	269.16	-	[35,45,46]	-
	269.80	-	[37]	-
EL/Hexadecane	268.80	23 * (kJ/mol)	[57]	-
EL/DC	269.09	37 * (kJ/mol)	[52]	-
EM/p-Xylene	269.50	25 * (kJ/mol)	[59]	-
	270.13	-	[30]	-
ML/MP	272.00 *	-	[31]	-
	275.01	190.10 (J/g)	[50]	-
EL/ES	272.00 *	-	[32]	-
	272.23	40 * (kJ/mol)	[45]	Data of pure EL
	272.51	-	[34]	Data of pure EL
ML/MM	273.36	174.30 (J/g)	[50]	-
EM/Tetradecane	274.10	126 * (J/g)	[55]	-
EP/p-Xylene	276.10	25 * (kJ/mol)	[59]	-
ES/p-Xylene	280.30	23 * (kJ/mol)	[59]	-
DC/EP	281.67	42 * (kJ/mol)	[52]	-
EM/EP	281.70	20 * (kJ/mol)	[46]	-
	282.60	-	[37]	-
	282.87	-	[42]	-
EM/Hexadecane	281.75	205 * (J/g)	[55]	-
	282.42	42 * (kJ/mol)	[57]	-
EM/ES	282.07	-	[47]	-
	283.37	-	[34]	-
MM/MP	284.65 *	-	[40]	-
	285.00 *	-	[31]	-
	286.52	43 * (kJ/mol)	[41]	-
	287.00 *	-	[32]	-
MM/MS	287.35	45 * (kJ/mol)	[41]	-
EP/Hexadecane	287.58	-	[51]	-
ES/Hexadecane	288.63	-	[51]	-
	288.80	-	[28]	-
	290.38	40 * (kJ/mol)	[57]	-
MP/Hexadecane	289.00	-	[28]	-
MS/Hexadecane	289.00	-	[36]	-
	289.30	-	[28]	-
MN/Hexadecane	289.30	-	[28]	-
EP/MP	293.15	175 (J/g)	[29]	-
	294.10	15 * (kJ/mol)	[56]	-

Table 3. Cont.

Mixture	Eutectic Temp. (K)	Eutectic Enthalpy	References	Comments
EP/MS	294.15	178 (J/g)	[29]	-
EP/ES	294.15	209 (J/g)	[29]	-
	294.37	-	[51]	-
	294.97	-	[34]	-
EP/Octadecane	294.45	180 * (J/g)	[55]	-
MP/MS	295.00 *	-	[31]	-
	297.71	41 * (kJ/mol)	[41]	-
	298.15	194 (J/g)	[29]	-
	298.60	-	[39]	-
MP/Eicosane	295.00	-	[36]	-
	295.75	225 * (J/g)	[43]	-
MP/Octadecane	296.00	-	[36]	-
MP/Naphthalene	296.30	-	[44]	-
MP/Biphenyl	296.51	-	[44]	-
ES/MP	297.15	20 * (kJ/mol)	[56]	-
	298.15	171 (J/g)	[29]	-
MS/Octadecane	298.00	-	[36]	-
MP/ME	298.60	-	[39]	-
MP/LA	298.85	205.5 (J/g)	[54]	-
ES/Octacosane	303.90	-	[27]	-
MS/ES	305.15	200 (J/g)	[29]	-
MS/Biphenyl	305.24	-	[44]	-
MS/Naphthalene	306.00	-	[44]	-
MS/Tetracosane	307.03	125 * (J/g)	[43]	-
MS/Octacosane	308.80	-	[27]	-
	309.31	210 * (J/g)	[43]	-

2.1. Mixtures of Fatty Acid Ethyl Esters

Asides from an article from Lutton et al. published in 1962 [38], more recently mentions of binary mixtures involving two FAEE are found in the work of Suppes et al. [29], in which several mixtures of FAME and FAEE are studied in six different and equidistant molar fractions, with the mixture ethyl palmitate and ethyl stearate being one of them. Experimental points are compared to the theoretical model of the liquidus line, with the purpose of evaluating the potential of these mixtures as phase change materials.

Despite focusing more on a better understanding of biodiesel rather than on thermal energy storage, a first thorough review study is that of Lopes et al. [32], mainly on the binary mixtures of ethyl laurate with ethyl myristate, ethyl palmitate and ethyl stearate. Despite the lack of data at that time concerning FAEE, the literature is collected and correlations are proposed for the theoretical determination of the phase change temperature and enthalpy of the compounds. Using the UNIQUAC model to describe the activity coefficients of the solid phase, a predictive model is proposed to estimate the cloud point of the mixtures based on the work previously developed by other authors for alkanes [60] and fatty acids [61]. This is then compared to the experimental results, which are measured using a DSC.

The same model was used by Boros et al. [34], whose research focused on FAEE with the idea of studying the behavior of biodiesel as well. The binary mixtures of ethyl stearate with other seven FAEE are studied in terms of the cloud point, comparing predictive models with experimental results. A similar approach was followed by Costa et al. [42], in which the cloud point of six binary mixtures of ethyl palmitate with different FAEE is studied.

Several relevant studies on the solid–liquid equilibrium of ternary mixtures of FAEE were carried out for the first time by researchers from the University of São Paulo, and the results of the binary mixtures were reported too. Important novelties are adopted in these works. Firstly, the peak temperature of the DSC curve is considered as the most representative point to define the phase transition, a detail unspecified in the previously described works. In addition, unlike in previous studies, more complex phase diagrams than the simple eutectic supposed thus far are considered likely to occur. That is the reason further investigations with other measuring devices (apart from the DSC) are recommended. In [35], the experimental points for the liquidus line are reported, but eutectic and other measured transitions are presented too. Up to four different solid phase transitions were measured by Robustillo et al. [45] in the mixture ethyl palmitate with ethyl stearate. Tammann plots, in which the phase change enthalpy versus molar fraction is represented, are also found for the first time for these kinds of mixtures. Examples of both a phase diagram and a Tammann plot of one of the reported mixtures, ethyl laurate/ethyl palmitate, are shown in Figure 1.

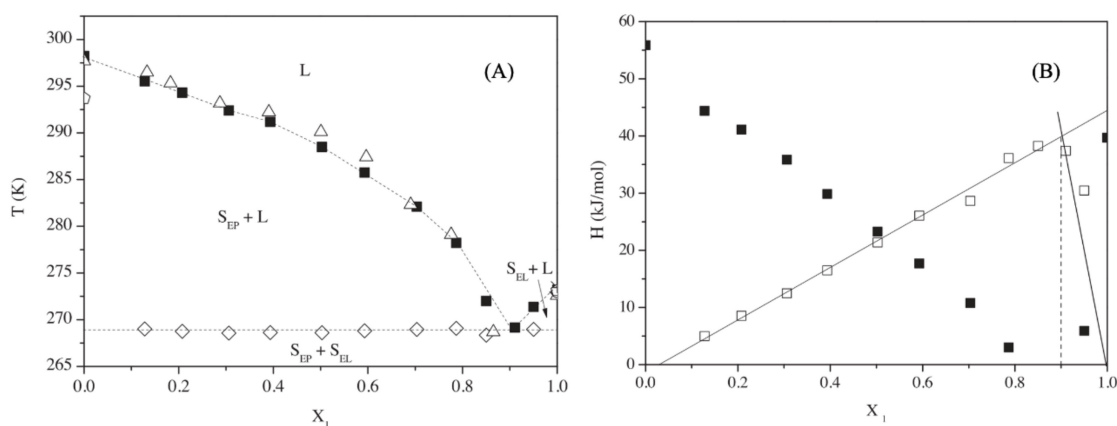


Figure 1. Examples of (A) a phase diagram and (B) a Tammann plot of the mixture ethyl laurate/ethyl palmitate [45]. In Figure 1A: ■ – liquidus line from [45]; △ – liquidus line from [42]; ◇ – Eutectic temperature; L – Liquid; SEP – Solid Ethyl Palmitate; SEL – Solid Ethyl Laurate. In Figure 1B: ■ – Melting; □ – Eutectic. Reprinted from Fluid Phase Equilibria, 358, Maria Dolores Robustillo, Deise Fernanda Barbosa, Antonio José de Almeida Meirelles, Pedro de Alcântara Pessoa Filho, “Solid–liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl palmitate and ethyl stearate”, 272–281, Copyright (2013), with permission from Elsevier.

This work progression reaches its summit in [46,47], where several transitions are reported (eutectic, peritectic, metatectics and others) and a potential interpretation of the different solid phases below the liquidus line is proposed based on the experimental results and a thorough analysis of the DSC curves.

All the previous research performed by the aforementioned authors is collated in [49] and completed with the depiction of nine new solid–liquid phase diagrams involving ethyl caprylate, ethyl caprate, ethyl oleate and ethyl laurate. The experimental results from both this study and the previous ones, which are compared with the liquidus line of the ideal solution predicted by the previously proposed UNIQUAC method, show a good adjustment. The Tammann plots are also reported.

All the mixtures mentioned were measured at atmospheric pressure. Only Carareto et al. [37] reported the cloud point of three binary mixtures of FAEE at higher pressures. Here, an experimental setup with a high-pressure cell is utilized to measure the melting points of the mixtures at 20, 40, 60 and 80 MPa, while a regular DSC is employed to measure them at atmospheric pressure. Thus, the effect that the increase of the pressure has on the temperature displacement of the cloud point is evaluated.

All the references mentioned in this section are gathered in Table 4 to allow the reader to find with ease the articles in which a specific mixture of two fatty acid ethyl

esters is described. This table contains only the binary mixtures. The only four ternary mixtures reported are: ethyl oleate/ethyl laurate/ethyl palmitate [35], ethyl laurate/ethyl palmitate/ethyl stearate [45], ethyl laurate/ethyl palmitate/ethyl myristate [46] and ethyl oleate/ethyl myristate/ethyl stearate [47].

Table 4. References described in Section 2.1, ordered by the two compounds of the mixture ¹.

	ELi	EO	ES	EP	EM	EL	ECa	ECy
ECy	-	-	[34]	[42]	[49]	[49]	[49]	
ECa	[49]	[49]	[34]	[42]	[49]	[49]		
EL	[49]	[35]	[32,34,45]	[32,35,37,42,45,46]	[32,37,46]			
EM	[49]	[47]	[34,47]	[37,42,46]				
EP	[42]	[35,42]	[29,34,38,45,51]					
ES	[34]	[34,47]						
EO	-							
ELi								

¹ The meaning of each of the abbreviations of the compounds used in this table can be found in the section “Abbreviations” at the end of the article.

2.2. Mixtures of Fatty Acid Methyl Esters

A similar tendency to that of fatty acid ethyl esters' mixtures is observed concerning the study of phase diagrams of binary mixtures of FAME through the years. Some references from the second half of 20th century can be found [38–40], and some binary mixtures of FAME were reported in one of the articles already mentioned [29], but that of Imahara et al. [31] can be considered the first work specifically studying the cloud point of binary mixtures of fatty acid methyl esters. The solid–liquid equilibrium of eight mixtures is reported, and the cloud point line is predicted using the same model found in [29]. Several mixtures of the compounds studied are prepared at different molar fractions to simulate the behavior of an actual biodiesel, and the cloud point results obtained are compared to those of some common biodiesel fuels extracted from different feedstocks such as sunflower, soybean and palm.

The work of Lopes et al. [32] has also already been mentioned, but here the cloud point of a binary mixture of fatty acid methyl esters is also mentioned, following the same structure as for the study of fatty acid ethyl esters. The experimental cloud point results are reported alongside those from the predictive model based on UNIQUAC.

Three binary mixtures of FAME were measured and reported by Costa et al. [41]. In this work, phase diagrams are proposed for the studied mixtures, including all the transitions extracted from the DSC curves (melting, eutectic, peritectic, metatectic and other transitions). Unlike previous studies, here an optical microscope with polarized light is also used to observe the phase change process and its morphology. This allows the design of more complex phase diagrams, as both physical and optical information is used to specify what phase change is occurring and when. Tammann plots are also reported.

Only one binary mixture was studied by Xu et al. [48], who aimed not to evaluate the behavior of the fatty acid methyl esters in a biodiesel as previous authors did, but rather to study the potential of the binary mixture methyl palmitate/methyl stearate as a base PCM to develop a novel composite phase change material (CPCM).

The same purpose leads the research by Liston et al. [50], who studied two binary mixtures with eutectic temperatures between 0 and 3 °C considering their possible incorporation into concrete pavement to improve its behavior in winter conditions and reduce the accumulation of snow and ice. Using only a DSC, the onset temperature is considered the melting temperature, while the peak temperatures are used for the other transitions happening during the phase change. Experimental points, phase diagrams and Tammann plots are reported for both mixtures.

All the references mentioned in this section are collected in Table 5 to allow the reader to find with ease the articles in which a specific mixture of two fatty acid methyl esters is described.

Table 5. References described in Section 2.2, ordered by the two compounds of the mixture ¹.

	ME	MLi	MO	MH	MS	MP	MM	ML
ML	-	-	-	-	-	[31,50]	[50]	
MM	-	-	-	-	[41]	[31,32,40,41]		
MP	[39]	[31]	[29,31]	[39]	[29,31,38,39,41,48]			
MS	-	[31]	[29,31]	-				
MH	-	-	-	-				
MO	-	[31]						
MLi	-							
ME								

¹ The meaning of each of the abbreviations of the compounds used in this table can be found in the section “Abbreviations” at the end of the article.

2.3. Mixtures of Fatty Acid Ethyl Esters with Fatty Acid Methyl Esters

Binary mixtures involving both a FAEE and a FAME have not been studied as extensively as the mixtures previously reported, and the literature is scarce.

Some examples of such mixtures were reported by Lutton and Hugenberg [38] and Suppes et al. [29], but Maximo et al. [56] can be considered the only authors specifically researching mixtures of fatty acid ethyl esters with methyl esters. In the line of previous works from the same authors [34,41,42], three binary mixtures are reported, including the experimental results, phase diagrams, Tammann plots and optical information of the mixtures during the phase change. The main purpose of this paper is to study the potential use of blends of these substances to reduce the cloud point of biodiesels.

All the references mentioned in this section are compiled in Table 6 to allow the reader to find with ease the corresponding articles in which a specific mixture of a FAEE with a FAME is described.

Table 6. References described in Section 2.3, ordered by the two compounds of the mixture ¹.

	MP	MS
EP	[29,56]	[29]
ES	[29,56]	[29,38]
EO	[56]	-

¹ The meaning of each of the abbreviations of the compounds used in this table can be found in the section “Abbreviations” at the end of the article.

2.4. Mixtures of Fatty Acid Esters with Other Compounds

Mixtures of FAE with other kinds of substances were first used by Lobbia et al. [27,28] to obtain the interchange parameters of octacosane and hexadecane by means of group interaction statistics. The experimental solid–liquid equilibrium temperatures are reported without any kind of phase diagram, as this is not the purpose of the study. In [30], the solid–liquid equilibrium of two binary mixtures involving benzene and p-xylene with EM are studied and compared with the models proposed in the article, the main point of the work.

Concerning mixtures of FAME with heavy alkanes and aromatic compounds, important results were reported by the Hungarian research group of Benziane et al. [43,44], with drafting the phase diagram being their main goal. The mixtures are studied as simple eutectic systems, although some other solid–solid transitions are reported too, and the results are compared with those from different predictive and theoretical models.

Relevant results in this field were also reported by Robustillo’s Brazilian team. In [52], the ternary mixture ethyl laurate/ethyl palmitate/dodecylcyclohexane is studied. Two different methodologies are proposed for the determination of its polymorphism, and the experimental results of each of the three binary mixtures of these compound are reported too. In addition, different models are considered to evaluate and predict the behavior of the liquid phase. A similar structure was followed by Robustillo et al. [53] to study the mixture ethyl laurate/ethyl palmitate/decane and Robustillo et al. [57], who mixed five different

fatty acid ethyl esters with hexadecane. Single eutectic systems are initially foreseen, but the experimental results show that the phase diagram of these mixtures are more complex than expected.

A ternary mixture involving hexadecane, together with the corresponding binary ones, were also studied by Moura-Nickel et al. [51], who reported the cloud point of the binary and the phase diagram of the ternary mixtures. The idea of considering the peak temperature as the indicator of the phase transition was followed by these authors and supported by previous works from renowned authors.

In [54], a mixture of methyl palmitate with lauric acid is evaluated as a potential PCM, and the results are complemented with the measurement of other thermophysical properties such as specific heat, thermal conductivity, diffusivity and stability. It is worth mentioning that, to our knowledge, this is the only reported work about a mixture of a FAE with a fatty acid.

The same structure found in the aforementioned work by Benziane et al. [43,44] was followed by Chabane et al. [55], who reported the phase diagrams and Tammann plots of new binary mixtures involving two FAME and three alkanes (tetradecane, hexadecane and octadecane). The experimental results are also compared with the theoretical ones from different models.

Mixtures involving dodecane and p-xylene with fatty acid ethyl esters were studied and published by Bessa et al. [58,59]. Following the same structure, the solid phase is studied in depth, with eutectic and other transitions being reported, in contrast with the previous work of Collinet and Gmehling [30], who also studied p-xylene. The deconvolution of polymorphic curves is also considered in these works.

Finally, an extensive study was recently presented by Branco et al. [36], who studied six binary mixtures of FAEE with alkanes by means of a DSC. Further investigations are carried out through the use of optical microscopy and X-ray diffraction as well, which allows more complex and precise phase diagrams to be developed.

All the references explained in this section are compiled in Table 7 to allow the reader to find with ease the articles in which a specific mixture of a fatty acid esters with another kind of compound is described. This table contains only the binary mixtures. The only three ternary mixtures reported are: ethyl palmitate/ethyl stearate/hexadecane [51], ethyl laurate/dodecylcyclohexane/ethyl palmitate [52] and decane/ethyl laurate/ethyl palmitate [53].

Table 7. References described in Section 2.4, ordered by the two compounds of the mixture ¹.

	EL	EM	EP	ES	EO	MP	MS	MN
Decane	[53]	-	[53]	-	-	-	-	-
Dodecane	[58]	[58]	[58]	[58]	[58]	-	-	-
Tetradecane	-	[55]	-	-	-	-	-	-
Hexadecane	[57]	[55,57]	[51,57]	[28,51,57]	[57]	[28,36]	[28,36]	[28]
Octadecane	-	-	[55]	-	-	[36]	[36]	-
Octacosane	-	-	-	[27]	-	-	[27,43]	-
Eicosane	-	-	-	-	-	[36,43]	[36]	-
Tetracosane	-	-	-	-	-	-	[43]	-
Dodecylcyclohexane	[52]	-	[52]	-	-	-	-	-
Biphenyl	-	-	-	-	-	[44]	[44]	-
Naphthalene	-	-	-	-	-	[44]	[44]	-
Benzene	-	[30]	-	-	-	-	-	-
P-Xylene	[59]	[30,59]	[59]	[59]	[59]	-	-	-
Lauric acid	-	-	-	-	-	[54]	-	-

¹ The meaning of each of the abbreviations of the compounds used in this table can be found in the section "Abbreviations" at the end of the article.

3. Discussion

Based on the tendencies of the scientific community when researching and studying binary mixtures of fatty acid esters, especially considering the depiction of phase diagrams, some observations can be made from a general point of view.

The first studies on the topic appear in the 1960s [27,28,38]. Using more traditional methodologies to measure the melting temperature, the results are presented in a schematic way, and only a phase change temperature is reported, namely the melting temperature. This is especially true when the aim of the studies is not the in-depth knowledge of phase change behavior. Over time, less common mixtures are studied to try to bridge the gap in the published data between, and the phase diagrams grow in complexity. This is possible thanks to the extended use of the differential scanning calorimetry technique, the prevalent measuring device in the majority of the articles. At first, the mixtures of these compounds are considered to behave as single eutectic systems, with only the phase transition corresponding to the cloud point [29,31,32,34,42–44]. However, soon researchers started to realize that it is possible that the single eutectic system's assumption could not be representative of the real behavior of these mixtures [32,35,42,45–47,52,53,57]. Looking at the DSC curves, more than two peaks are observed, which could be an indication of the sample undergoing multiple phase transitions. The authors realized that the use of DSC could not be enough by itself to characterize these mixtures, as some relevant phase change processes may be not properly visible in the DSC curves. Thus, other complementary techniques started being utilized, such as optical microscopy [41,56], X-ray diffraction (XRD) [36] and Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR) [48], allowing more precise and realistic phase diagrams to be developed. The improvement of the measuring devices also allows the management and reporting of additional data, which enables, for example, the representation of Tammann plots [26,32,34,35,42,43,47,49,50,52,54–56].

Having a better understanding of the behavior of biodiesel is the main goal of most of the literature reported, as a proper knowledge of the basic compounds' cloud point leads to a well-known characterization of the global system [32,34,36,41,49]. Nowadays, however, in correlation to the terms "phase diagram", "eutectic" and "fatty acid esters", the topic of thermal energy storage is increasingly relevant to researchers in the scientific community as these compounds are becoming more and more popular as potential PCM. Nevertheless, as can be seen, only a few papers, most of them from the last decade, are centered on the use of the studied fatty acid esters as phase change materials [29,48,50,54]. Thus, two different tendencies on the main goal of the research can be observed: on the one hand, the investigation carried out on the study of biodiesels by remarkable researchers from the same team (e.g., Costa, Meirelles, Coutinho and Robustillo), and, on the other hand, a small number of researchers from all over the world concerned about the potential use of FAE in thermal energy storage. This dual path explains the reporting of only the cloud point, which is relevant to biofuels, in most of the older papers, and the measurement of other properties in recent articles, such as the thermal conductivity or cycling stability (useful PCM properties when designing a TES system) [48,54].

In this effort to properly characterize promising PCM involving FAE, suggestions on how to implement the use of these materials as PCM are offered by the few authors researching on this topic. In [29], several mixtures are studied with the general aim of evaluating their potential use as PCM for TES systems. As this paper was published in 2002, this topic was still a novelty, especially when studying less common materials used as PCM, such as FAE. A more specific purpose motivated Xu et al. [48], who developed a novel composite PCM to be integrated in building materials in warm areas of China. Thermal regulation of buildings was also the aim of Saeed et al. [54], but Liston et al. [50] pursued a more innovative application of PCM, that is their integration in pavement concrete to speed up ice melting during winter months.

As can be seen, FAE are attractive materials for thermal energy storage applications, but further research can still be done. As other kinds of materials are becoming popular as PCM in a wide variety of applications [62], future lines of investigation are needed to

evaluate the potential use of FAE as PCM. This scientific field is still open to researchers willing to propose and evaluate new ideas.

Concerning the information reported in the literature, a trend in the measuring techniques can be observed. Due to the importance of fatty acid esters in the field of fuels, the cloud point was the important temperature to measure at first, as it indicates the temperature below which wax is formed in diesel, which may provoke clogged filters or the formation of emulsions. That is the reason that, when extracting results from the DSC thermograms, the onset temperature is considered the most suitable one to be taken as the start of the phase change [43,44]. However, as DSC curves are studied more in depth, the phenomenon of overlapping peaks requires a new criterion for the data analysis, and the peak temperature is considered appropriate to indicate transitions such as eutectics and peritectics [35,45–47,49,50]. This temperature shifts when the heating rate is changed, but the onset temperature loses significance when calculated in overlapping peaks. Different methods are being developed to generate more precise results, such as peak deconvolution [52,53]. Nevertheless, there is still nowadays a disagreement on which is the most relevant temperature for each phase transition when defining the phase diagram, with even some authors reporting the whole range of temperatures in which the phase change occurs [48].

Predictive models are studied and evaluated for the measured mixtures by almost all the aforementioned authors, with the exception of older articles [27–29,38–40] and in the work of a few more recent authors evaluating the use of FAE as PCM [29,48,50]. Scientists researching on biodiesel are the ones who extensively report the comparison of experimental results with theoretical models, using mainly UNIQUAC [31,32,34,37,42–44,49,55], UNIFAC [30,31,52,53,55,58,59], Flory–Huggins (especially Robustillo’s team) [35,45–47,52,53,55,58,59] and ideal models, based on Schraeder’s equation [36,43,44,49,52–55,58,59]. The use of these models allows the description of the mixtures’ phase change behavior using only data from the pure materials, based on thermodynamic equations [35,45–47,51–53]. However, due to the lack of experimental data concerning the interaction between the molecules of the compounds forming these mixtures, on some occasions, the key parameters of these models were estimated. Despite the variety of models employed, the authors agree that, for these mixtures, the non-ideality of the materials should be considered to minimize the difference between theoretical and experimental results [57,59]. Although important information is reported on the issue, this represents another potential line of investigation that could be followed in the future: a methodological and rigorous evaluation of all the models available to determine the most suitable one for mixtures of FAE, as non-standard criteria on the most appropriate models for these materials is found in the literature.

Most of the binary mixtures involving fatty acid ethyl and methyl esters have already been studied, with the most common compounds of this category employed. However, some techniques such as XRD and FTIR are allowing a more precise definition of the different phases that occur in the mixtures below the liquidus line. This is the reason the field is still open to new research as, in some cases, the explanations given and the assumptions made on the definition of the different phases depicted in the reported phase diagrams are not fully ascertained.

In a similar way, the study of mixtures of fatty acid esters with other kinds of substances is a promising field of investigation. Mixtures of alkanes with FAE have already been reported to contribute to the generation of more realistic models of biodiesel [36,43,44,57], but, concerning phase change materials, other compounds could be blended with FAE to reach useful melting temperatures and the enhancement of some of their properties. As an example, only one reference has been found about mixtures of FAE with fatty acids [54] despite both classes of materials being widely used as PCM. Thus, the issue is still open to new solutions.

It is also worth mentioning that only a few ternary mixtures are reported [35,45–47,51–53], as the procedure to perform such measurements is more laborious and the definition and depiction of the phase diagram are more complex. However, these mixtures could have

interesting enhanced properties due to the characteristics of the compounds that conform it, but almost no information is available in the literature. Mixing fatty acid esters in triads with other type of substances could generate new mixtures with relevant properties for both the biodiesel and the thermal energy storage scientific communities.

4. Conclusions

This review on published literature concerning the study of phase diagrams of mixtures involving fatty acid esters shows that a lot of information has been reported on the topic since the 1960s, but, as the interest in the development of new phase change materials keeps on growing, further information on potential suitable substances for this purpose is needed. The understanding and characterization of biodiesel has been the fuel to spark new research in the field of phase behavior of fatty acid esters for some decades. However, although this motivation is still important, the promotion of renewable energies along with the fact that thermal energy storage is gaining presence in the scientific world are giving new reasons to deepen in the topic. The use of eutectics, and not only of pure compounds, widens the range of materials available when it comes to selecting a suitable PCM for a specific application but also requires more precise phase diagrams to know properly how the thermal storage substance will behave.

The improvement of the measuring technologies as well as the development of new methodologies and materials have boosted the publications of fundamental information throughout the years. However, as energetic systems become more complex and delicate environmental decisions have to be made, more and more information is required to reach the objectives defined even by international organizations. Thus, the study of phase diagrams of mixtures of fatty acid esters is still a promising field in which new research should be done, especially concerning mixtures with other compounds, the use of complementary techniques, the evaluation of currently used theoretical models and the measurement of ternary mixtures. All this information will have a key importance in the further development and evaluation of FAE as PCM.

Author Contributions: Conceptualization, G.R.-P., R.R. and L.M.; methodology, G.R.-P.; investigation, G.R.-P.; resources, G.R.-P.; writing—original draft preparation, G.R.-P.; writing—review and editing, G.R.-P., N.M.-R., R.R. and L.M.; visualization, N.M.-R., R.R. and L.M.; supervision, N.M.-R., F.A. and E.M.; project administration, N.M.-R. and F.A.; and funding acquisition, E.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work is part of the Doctoral Thesis of Gabriel Rubio-Pérez, and it was funded by the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Spain).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: No new data were created or analyzed in this study.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

CP	Cloud Point
DC	Dodecylcyclohexane
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ECa	Ethyl Caprate
ECy	Ethyl Caprylate
EL	Ethyl Laurate
ELi	Ethyl Linoleate
EM	Ethyl Myristate
EO	Ethyl Oleate

EP	Ethyl Palmitate
ES	Ethyl Stearate
FAE	Fatty Acid Esters
FAEE	Fatty Acid Ethyl Esters
FAME	Fatty Acid Methyl Esters
FTIR	Fourier-Transform Infrared
LA	Lauric Acid
LTES	Latent Thermal Energy Storage
ME	Methyl Eicosanoate
MH	Methyl Heptadecanoate
ML	Methyl Laurate
MLi	Methyl Linoleate
MM	Methyl Myristate
MN	Methyl Nonadecanoate
MO	Methyl Oleate
MP	Methyl Palmitate
MS	Methyl Stearate
NRTL	Non-Random Two-Liquid model
PCM	Phase Change Material
SLE	Solid-Liquid Equilibrium
TES	Thermal Energy Storage
UNIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients model
UNIQUAC	Universal Quasichemical model

References

1. European Commission. European Commission Horizon Europe-the Next Research and Innovation Framework Programme. Available online: https://ec.europa.eu/info/horizon-europe-next-research-and-innovation-framework-programme_en (accessed on 10 October 2020).
2. Calderón, A.; Barreneche, C.; Hernández-Valle, K.; Galindo, E.; Segarra, M.; Fernández, A.I. Where is thermal energy storage (TES) research going?—A bibliometric analysis. *Sol. Energy* **2019**. [[CrossRef](#)]
3. Jouhara, H.; Żabnieńska-Góra, A.; Khordehghah, N.; Ahmad, D.; Lipinski, T. Latent thermal energy storage technologies and applications: A review. *Int. J. Thermofluids* **2020**. [[CrossRef](#)]
4. Elias, C.N.; Stathopoulos, V.N. A comprehensive review of recent advances in materials aspects of phase change materials in thermal energy storage. *Energy Procedia* **2019**, *161*, 385–394. [[CrossRef](#)]
5. Gil, A.; Medrano, M.; Martorell, I.; Lázaro, A.; Dolado, P.; Zalba, B.; Cabeza, L.F. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—concepts, materials and modellization. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 31–55. [[CrossRef](#)]
6. Kenisarin, M.M. High-temperature phase change materials for thermal energy storage. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 955–970. [[CrossRef](#)]
7. Zhou, C.; Wu, S. Medium- and high-temperature latent heat thermal energy storage: Material database, system review, and corrosivity assessment. *Int. J. Energy Res.* **2019**, *43*, 621–661. [[CrossRef](#)]
8. Feng, D.; Feng, Y.; Qiu, L.; Li, P.; Zang, Y.; Zou, H.; Yu, Z.; Zhang, X. Review on nanoporous composite phase change materials: Fabrication, characterization, enhancement and molecular simulation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, *109*, 578–605. [[CrossRef](#)]
9. Hua, J.; Wu, C.; Zou, L.; Chen, S.; Lu, H.; Xu, Y.; Peng, X. Preparation and thermal reliability of N-Butyl stearate/Methyl palmitate composite phase change material. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *128*, 1273–1278. [[CrossRef](#)]
10. Kang, Y.; Jeong, S.-G.; Wi, S.; Kim, S. Energy efficient bio-based PCM with silica fume composites to apply in concrete for energy saving in buildings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *143*, 430–434. [[CrossRef](#)]
11. Fabiani, C.; Pisello, A.; Barbanera, M.; Cabeza, L.; Cotana, F. Assessing the potentiality of animal fat based-bio phase change materials (PCM) for building applications: An innovative multipurpose thermal investigation. *Energies* **2019**. [[CrossRef](#)]
12. Mathis, D.; Blanchet, P.; Landry, V.; Lagière, P. Thermal characterization of bio-based phase changing materials in decorative wood-based panels for thermal energy storage. *Green Energy Environ.* **2019**, *4*, 56–65. [[CrossRef](#)]
13. Navarro, L.; Solé, A.; Martín, M.; Barreneche, C.; Olivieri, L.; Tenorio, J.A.; Cabeza, L.F. Benchmarking of useful phase change materials for a building application. *Energy Build.* **2019**, *182*, 45–50. [[CrossRef](#)]
14. Barreneche, C.; Pisello, A.L.; Fernández, A.I.; Cabeza, L.F. Experimental methods for the characterization of materials for latent thermal energy storage. In *Recent Advancements in Materials and Systems for Thermal Energy Storage*; Frazzica, A., Cabeza, L.F., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2019; pp. 89–101. ISBN 978-3-319-96639-7.
15. Salunkhe, P.B.; Krishna, D.J. Investigations on latent heat storage materials for solar water and space heating applications. *J. Energy Storage* **2017**, *12*, 243–260. [[CrossRef](#)]

16. Souayfane, F.; Fardoun, F.; Biwole, P.-H. Phase change materials (PCM) for cooling applications in buildings: A review. *Energy Build.* **2016**, *129*, 396–431. [[CrossRef](#)]
17. Ravotti, R.; Fellmann, O.; Lardon, N.; Fischer, L.J.; Stamatiou, A.; Worlitschek, J. Analysis of bio-based fatty esters PCM's thermal properties and investigation of trends in relation to chemical structures. *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 225. [[CrossRef](#)]
18. Aydn, A.A. Diesters of high-chain dicarboxylic acids with 1-tetradecanol as novel organic phase change materials for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *104*, 102–108. [[CrossRef](#)]
19. Aydn, A.A.; Okutan, H. High-chain fatty acid esters of Myristyl alcohol with even carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage-1. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 2752–2762. [[CrossRef](#)]
20. Gunasekara, S.N.; Martin, V.; Chiu, J.N. Phase equilibrium in the design of phase change materials for thermal energy storage: State-of-the-art. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *73*, 558–581. [[CrossRef](#)]
21. Cabeza, L.F.; Castell, A.; Barreneche, C.; de Gracia, A.; Fernández, A.I. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1675–1695. [[CrossRef](#)]
22. Lide, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2005.
23. Zalba, B.; Marín, J.M.; Cabeza, L.F.; Mehling, H. Review on thermal energy storage with phase change: Materials, heat transfer analysis and applications. *Appl. Therm. Eng.* **2003**, *23*, 251–283.
24. Kahwaji, S.; Johnson, M.B.; Kheirabadi, A.C.; Groulx, D.; White, M.A. Fatty acids and related phase change materials for reliable thermal energy storage at moderate temperatures. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *167*, 109–120. [[CrossRef](#)]
25. Kahwaji, S.; White, M.A. Prediction of the properties of eutectic fatty acid phase change materials. *Thermochim. Acta* **2018**, *660*, 94–100. [[CrossRef](#)]
26. Noshadi, S.; Sadeghi, R. Differential scanning calorimetry determination of solid–liquid equilibria phase diagrams for binary monocarboxylic acids solutions. *Fluid Phase Equilibria* **2019**, *486*, 1–10. [[CrossRef](#)]
27. Lobbia, G.G.; Vitali, G.; Berchiesi, G. Free energy of interchange between COO and CH₃ or CH₂ groups. *Thermochim. Acta* **1982**, *57*, 5–11. [[CrossRef](#)]
28. Lobbia, G.G.; Berchiesi, G.; Vitali, G. Crystallization curve of hexadecane in mixtures with Methyl nonadecanoate, Methyl octadecanoate, Ethyl octadecanoate, and Methyl hexadecanoate. A comparison of the experimental and calculated curves. *Thermochim. Acta* **1983**, *65*, 29–33. [[CrossRef](#)]
29. Suppes, G.J.; Goff, M.J.; Lopes, S. Latent heat characteristics of fatty acid derivatives pursuant phase change material applications. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 1751–1763. [[CrossRef](#)]
30. Collinet, E.; Gmehling, J. Activity coefficient at infinite dilution, azeotropic data, excess enthalpies and solid–liquid–equilibria for binary systems of alkanes and aromatics with esters. *Fluid Phase Equilibria* **2005**, *230*, 131–142. [[CrossRef](#)]
31. Imahara, H.; Minami, E.; Saka, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. *Fuel* **2006**, *85*, 1666–1670. [[CrossRef](#)]
32. Lopes, J.C.A.; Boros, L.; Krähenbühl, M.A.; Meirelles, A.J.A.; Daridon, J.L.; Pauly, J.; Marrucho, I.M.; Coutinho, J.A.P. Prediction of cloud points of biodiesel. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 747–752. [[CrossRef](#)]
33. Rocha, S.A.; da Silva, L.K.; Boros, L.A.D.; Krahenbuhl, M.A.; Guirardello, R. Solid-liquid equilibrium calculation and parameters determination in thermodynamic models for binary and ternary fatty mixtures. *Chem. Eng. Trans.* **2014**, *37*, 535–540. [[CrossRef](#)]
34. Boros, L.; Batista, M.L.S.; Vaz, R.V.; Figueiredo, B.R.; Fernandes, V.F.S.; Costa, M.C.; Krähenbühl, M.A.; Meirelles, A.J.A.; Coutinho, J.A.P. Crystallization behavior of mixtures of fatty acid Ethyl esters with Ethyl stearate. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 4625–4629. [[CrossRef](#)]
35. Robustillo, M.D.; Barbosa, D.F.; de Almeida Meirelles, A.J.; de Alcântara Pessôa Filho, P. Solid–liquid equilibrium in ternary mixtures of Ethyl oleate, Ethyl laurate and Ethyl palmitate. *Fluid Phase Equilibria* **2013**, *339*, 58–66. [[CrossRef](#)]
36. Branco, N.F.M.; Lobo Ferreira, A.I.M.C.; Ribeiro, J.C.; Santos, L.M.N.B.F.; Coutinho, J.A.P. Understanding the thermal behaviour of blends of biodiesel and diesel: Phase behaviour of binary mixtures of alkanes and FAMES. *Fuel* **2020**. [[CrossRef](#)]
37. Carareto, N.D.D.; Costa, M.C.; Meirelles, A.J.A.; Pauly, J. High pressure solid–liquid equilibrium of fatty acid Ethyl esters binary systems. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *382*, 158–163. [[CrossRef](#)]
38. Lutton, E.S.; Hugenberg, F.R. Binary systems of fatty esters: Ethyl stearate–Methyl stearate. *J. Chem. Eng. Data* **1962**, *7*, 208–209. [[CrossRef](#)]
39. Dörfler, H.-D.; Pietschmann, N. Phase and miscibility behavior of binary lipid systems. *Colloid Polym. Sci.* **1990**, *268*, 567–577. [[CrossRef](#)]
40. Lockemann, C.A.; Schlünder, E.-U. Solid-liquid phase equilibria of mixtures of Methyl myristate and Methyl palmitate. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 432–433. [[CrossRef](#)]
41. Costa, M.C.; Boros, L.A.D.; Coutinho, J.A.P.; Krähenbühl, M.A.; Meirelles, A.J.A. Low-temperature behavior of biodiesel: Solid–liquid phase diagrams of binary mixtures composed of fatty acid Methyl esters. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 3244–3250. [[CrossRef](#)]
42. Costa, M.C.; Boros, L.A.D.; Batista, M.L.S.; Coutinho, J.A.P.; Krähenbühl, M.A.; Meirelles, A.J.A. Phase diagrams of mixtures of Ethyl palmitate with fatty acid Ethyl esters. *Fuel* **2012**, *91*, 177–181. [[CrossRef](#)]
43. Benziane, M.; Khimeche, K.; Dahmani, A.; Nezar, S.; Trache, D. Experimental determination and prediction of (solid + liquid) phase equilibria for binary mixtures of heavy alkanes and fatty acids Methyl esters. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *112*, 229–235. [[CrossRef](#)]

44. Benziane, M.; Khimeche, K.; Trache, D.; Dahmani, A. Experimental determination and prediction of (solid + liquid) phase equilibria for binary mixtures of aromatic and fatty acids Methyl esters. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *114*, 1383–1389. [[CrossRef](#)]
45. Robustillo, M.D.; Barbosa, D.F.; de Almeida Meirelles, A.J.; de Alcântara Pessôa Filho, P. Solid–liquid equilibrium in ternary mixtures of Ethyl laurate, Ethyl palmitate and Ethyl stearate. *Fluid Phase Equilibria* **2013**, *358*, 272–281. [[CrossRef](#)]
46. Robustillo, M.D.; Barbosa, D.F.; de Almeida Meirelles, A.J.; de Alcântara Pessôa Filho, P. Solid–liquid equilibrium in ternary mixtures of Ethyl laurate, Ethyl palmitate and Ethyl myristate. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *361*, 188–199. [[CrossRef](#)]
47. Robustillo, M.D.; Barbosa, D.F.; de Almeida Meirelles, A.J.; de Alcântara Pessôa Filho, P. Solid–liquid equilibrium of binary and ternary mixtures containing Ethyl oleate, Ethyl myristate and Ethyl stearate. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *370*, 85–94. [[CrossRef](#)]
48. Xu, S.; Zou, L.; Ling, X.; Wei, Y.; Zhang, S. Preparation and thermal reliability of Methyl palmitate/Methyl stearate mixture as a novel composite phase change material. *Energy Build.* **2014**, *68*, 372–375. [[CrossRef](#)]
49. Boros, L.A.D.; Batista, M.L.S.; Coutinho, J.A.P.; Krähenbühl, M.A.; Meirelles, A.J.A.; Costa, M.C. Binary mixtures of fatty acid Ethyl esters: Solid-liquid equilibrium. *Fluid Phase Equilibria* **2016**, *427*, 1–8. [[CrossRef](#)]
50. Liston, L.C.; Farnam, Y.; Krafcik, M.; Weiss, J.; Erk, K.; Tao, B.Y. Binary mixtures of fatty acid methyl esters as phase change materials for low temperature applications. *Appl. Therm. Eng.* **2016**, *96*, 501–507. [[CrossRef](#)]
51. Moura-Nickel, C.D.; Contarti da Cruz, L.C.; Igarashi-Mafra, L.; Yamamoto, C.I.; Rolemberg, M.P.; Mafra, M.R. Determination of cloud point in binary and ternary mixtures containing biodiesel and diesel constituents. Part I–Ethyl palmitate, Ethyl stearate and n-hexadecane. *Fuel* **2016**, *180*, 442–447. [[CrossRef](#)]
52. Robustillo, M.D.; de Almeida Meirelles, A.J.; de Alcântara Pessôa Filho, P. Solid-liquid equilibrium of binary and ternary systems formed by Ethyl laurate, Ethyl palmitate and dodecylcyclohexane: Experimental data and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria* **2016**, *409*, 157–170. [[CrossRef](#)]
53. Robustillo, M.D.; Parra, D.F.; de Almeida Meirelles, A.J.; de Alcântara Pessôa Filho, P. Solid–liquid equilibrium of binary and ternary systems formed by Ethyl laurate, Ethyl palmitate and n-decane: Experimental data and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria* **2016**, *426*, 83–94. [[CrossRef](#)]
54. Saeed, R.M.; Schlegel, J.P.; Castano, C.; Sawafta, R.; Kuturu, V. Preparation and thermal performance of Methyl palmitate and lauric acid eutectic mixture as phase change material (PCM). *J. Energy Storage* **2017**, *13*, 418–424. [[CrossRef](#)]
55. Chabane, S.; Benziane, M.; Khimeche, K.; Trache, D.; Didaoui, S.; Yagoubi, N. Low-temperature behavior of diesel/biodiesel blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *131*, 1615–1624. [[CrossRef](#)]
56. Maximo, G.J.; Magalhães, A.M.S.; Gonçalves, M.M.; Esperança, E.S.; Costa, M.C.; Meirelles, A.J.A.; Coutinho, J.A.P. Improving the cold flow behavior of Methyl biodiesel by blending it with Ethyl esters. *Fuel* **2018**, *226*, 87–92. [[CrossRef](#)]
57. Robustillo, M.D.; Bessa, L.C.B.A.; de Almeida Meirelles, A.J.; de Alcântara Pessôa Filho, P. Experimental data and thermodynamic modeling of solid-liquid equilibrium of binary systems containing representative compounds of biodiesel and fossil fuels: Ethyl esters and n-hexadecane. *Fuel* **2018**, *220*, 303–317. [[CrossRef](#)]
58. Bessa, L.C.B.A.; Robustillo, M.D.; Marques, B.C.; Tadini, C.C.; de Alcântara Pessôa Filho, P. Experimental determination and thermodynamic modeling of solid-liquid equilibrium of binary systems containing representative compounds of biodiesel and fossil fuels: Ethyl esters and n-dodecane. *Fuel* **2019**, *237*, 1132–1140. [[CrossRef](#)]
59. Bessa, L.C.B.A.; Robustillo, M.D.; de Almeida Meirelles, A.J.; de Alcântara Pessôa Filho, P. (Solid + liquid) Equilibrium of binary mixtures containing Ethyl esters and p-xylene by differential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**. [[CrossRef](#)]
60. Pauly, J.; Daridon, J.L.; Coutinho, J.A.P.; Dirand, M. Crystallisation of a multiparaffinic wax in normal tetradecane under high pressure. *Fuel* **2005**, *84*, 453–459. [[CrossRef](#)]
61. Coutinho, J.A.P. A thermodynamic model for predicting wax formation in jet and diesel fuels. *Energy Fuels* **2000**, *14*, 625–631. [[CrossRef](#)]
62. Nazir, H.; Batool, M.; Bolivar Osorio, F.J.; Isaza-Ruiz, M.; Xu, X.; Vignarooban, K.; Phelan, P.; Inamuddin; Kannan, A.M. Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2019**, *129*, 491–523. [[CrossRef](#)]

Anexo 2

Contribuciones a congresos

Calorimetric Properties of Binary Mixtures Decanoic + Dodecanoic Acids as Phase Change Materials

Gabriel Rubio-Pérez¹, Natalia Muñoz-Rujas¹, Eduardo A. Montero¹, Fernando Aguilar¹

¹Dpto. De Ingeniería Electromecánica, Universidad de Burgos, Avda. Cantabria s/n, E: 09006, Spain,
Phone: 947-258916
e-mail: grp0006@alu.ubu.es

ABSTRACT

The use of fossil fuels as an energy supply presents a high impact on the emissions of greenhouse gasses, contributing to the increase of climate change. To counteract this tendency, scientific community keeps on working in the search of new technologies that make possible the reduction of CO₂ emissions. Among them, thermal energy storage using Phase Change Materials (PCM) is a technique that has attracted the attention of researchers. PCM are materials that can store energy as latent heat during phase change. From all of them, organic PCM, especially fatty acids, stand out because of their favourable features.

In this project, a detailed methodology to determine thermodynamic properties of fatty acids (melting temperature and enthalpy) with a differential scanning calorimeter, DSC, has been developed. As a practical example of the suggested method, different concentrations of a mixture of fatty acids (decanoic acid – dodecanoic acid) has been measured using a high precision micro-DSC NETZSCH Polyma 214. Steps to be taken are explained in this work, from the preparation of the calorimeter to results analysis, justifying each step with the experience earned during the measurements. Finally, results are compared with literature.

Keywords: Phase Change Materials; Differential Scanning Calorimetry; Heat Capacity; Melting Temperature

1. Introduction

Nowadays, scientific community keeps on fighting global warming improving renewable energies. Trying to avoid some of their disadvantages, like weather dependence and intermittent service, Thermal Energy Storage systems (TES) have experienced an important development. This technology enables energy storage in peak hours and its later use when a lack of energy exists. On these systems, the energy is stored as thermal energy, using sensible heat (energy associated to temperature variation) or latent heat (energy associated to phase change). In energy terms, latent heat is more frequently used due to its higher energetic density and its constant temperature during phase change.

Substances employed in latent heat TES are called Phase Change Materials (PCMs). PCMs are specially used in energy storage [SHARMA *et al.*, 2014; TYAGI *et al.*, 2007; HUANG *et al.*, 2014; SARI *et al.*, 2008], but other uses are starting to be developed [YUAN *et al.*, 2014; BOULARD *et al.*, 1990; SHILEI *et al.*, 2006].

PCMs have been thoroughly classified by A. Abhat [ABHAT, 1983]. From all of the PCMs that exist, the ones with solid-liquid phase change are more widely used, especially organic PCMs. From them, fatty acids are the most commonly used because they present most of the desired characteristics for a PCM: wide phase change temperature range, high heat capacity, non-toxicity, non-flammability, thermal and chemical stability, low cost, little volume change, etc. [ROZANNA *et al.*, 2004; FELDMAN *et al.*, 1989; SARI *et al.*, 2003; CEDENO *et al.*, 2001].

Most common fatty acids themselves present a wide range of phase change temperatures, what makes them very interesting PCMs, as we have just said. However, pure fatty acids let us work only with their particular melting temperature, what can be an important inconvenient if another temperature is required.

Table 1 Most commonly used fatty acids and their fusion temperature [KE, 2017]

Compound name	Formula	Fusion Temperature (°C)
Capric Acid (CA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	32
Lauric Acid (LA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44
Myristic Acid (MA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	56
Palmitic Acid (PA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	64
Stearic Acid (SA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	70

When two fatty acids are mixed, the melting temperature of the mixture changes according to the proportion of the compounds involved, and the mixture behaves in a different way compared with the pure substances, with more than one phase change temperature during phase transition.

However, when binary mixtures of fatty acids are used as PCMs, they are usually mixed in a particular concentration, called eutectic point. At this particular concentration, the mixture behaves like a pure substance with only one phase change temperature that is, besides, lower than the melting temperatures of both pure compounds of the mixture. These eutectic points are of major importance, because they extend the range of temperatures that can be used for thermal energy storage to work temperatures that are not reachable with pure substances.

Before using a PCM as a fluid for TES, to characterise it thermodynamically is an important requirement. Different devices can be used to do it. However, Differential Scanning Calorimetry (DSC) is a fundamental technique to use because it gives information concerning the phase change temperature and enthalpy. In addition, phase diagrams should be also taken into consideration as a useful tool for thermodynamic analysis of PCMs, because they show the behaviour of the mixture and help the researcher to locate the eutectic points.

The aim of this work is to develop a measuring procedure for a NETZSCH Polyma DSC 214. This method explains in detail the calibration procedure, sample preparation, measurement and results analysis needed to determine the melting temperature and enthalpy of fatty acids potentially usable as PCMs. Trial and error experimentation has been used to design a thorough and systematic measurement method, one that can be used by any researcher who have access to a similar device.

To check the efficiency of the method developed, binary mixture capric acid-lauric acid has been characterised measuring its melting temperature and enthalpy along different concentrations, and a simple diagram has been outlined, taking into account the limitations it implies to do it using only a DSC.

2. Material

Capric acid and lauric acid were used in this work. Capric Acid (CA) is another name for decanoic acid ($C_{10}H_{20}O_2$), and lauric acid (LA) is another name for dodecanoic acid ($C_{12}H_{24}O_2$). Both of them have a mass purity $\geq 98\%$, and they were purchased from Sigma-Aldrich.

Table 2 Properties of capric acid and lauric acid

Compound	Molecular weight (g/mol)	Melting temperature ($^{\circ}C$)	Latent heat (J/g)
Capric acid	172.26	27-32	150.8 [ZHANG <i>et al.</i> , 2015]
Lauric acid	200.32	44-46	172.6 [ZHANG <i>et al.</i> , 2015]

To measure calorimetric substances (melting temperature and enthalpy) of both substances, a NETZSCH DSC Polyma 214 was used. 40 mm³ aluminum pans were used to take the measurements. Nitrogen (N₂) was used as purge and protective gas, with a flow of 40 and 60 ml/min respectively.

An NETZSCG Automatic Sample Changer (ASC) was also used so measures could be programmed and launched automatically.

3. Methods

In this section different methodologies in terms of measurement and calibration will be explained.

The calibration of the DSC was performed using a set of calibration crucibles which included indium bismuth, zinc, tin and cesium chloride samples. The temperature program needed to measure these substances was characterized by a fast temperature change rate (10 K/min) and a four times repetition of the measure (only the average of the three last measures was considered the good result for the calibration). Measurements of the calibration substances were launched without previous calibration files, to avoid superposition of two calibrations. The results were finally introduced in three specific programs designed for this purpose, one for each type of calibration (temperature, sensitivity and Tau-R calibrations).

Different concentrations of mixture CA-LA were prepared on glass vials of 40 ml, weighing with a Sartorius Practum balance with resolution of 10^{-6} g the appropriate mass of each compound. Capric acid had to be melted in a P-Selecta Digitheat muffle before the preparation of the mixtures. Lauric acid is also solid at room temperature, but it comes in flakes, so it was poured on the vial without major problem. To guarantee the proper mixture of the compounds, a P-Selecta Ultrasons-H ultrasonic bath was used to melt the mixture after the preparation of the vials, and once the whole mixture was in liquid state, the vials were stirred. Finally, every vial was identified with a permanent marker.

Once the vials were ready, crucibles with samples of the mixture were prepared. The NETZSCH Polyma 214 DSC utilizes aluminum crucibles of 40 mm² of capacity, and because of their small size, they had to be manipulated with tweezers. Firstly, vials with the mixture had to be melted in the ultrasonic bath because they are in solid state at room temperature, and then the mixture was poured into the crucible using a disposable pipette. The most appropriate amount of mixture to pour into the crucibles was 12 to 18 mg. Before sealing the crucibles with a NETZSCH

mechanical hand press, the lid was perforated using an awl so the air within the crucible could go out from it during heating, avoiding the crucible explosion due to the pressure of the air. Finally, crucibles were identified engraving its identifying number on the lid, using the awl.

Before launching a measure, a prior preparation of the DSC was required. The device was controlled through a PC software called DSC 214 Polyma, so turning on the computer and opening the software was the first step. The N₂ tap disposed on the lab had to be opened and set on 0.5 bar pressure, to ensure enough flow of protective and purge gas during the measurement. The DSC could then be turned on. When the calorimeter was turned on but not measuring, it was recommended to activate the setpoint, a specific configuration (25°C of temperature, a flow of 40 ml/min of purge gas and 60 ml/min of protective gas) that ensured proper conditions at the time of launching a measure. If the DSC had been turned off, staying on setpoint configuration for an hour before any measurement was recommended.

Once the crucibles were ready and the device was set, the software had to be used to configure a measurement. There were two options in terms of programming a measure.

If a single measure was launched, both the reference and the sample crucibles had to be introduced manually in the furnace of the DSC. Then, all the information of the measurement had to be introduced in the program: type of measurement, temperature program, calibration files to use and name of the results file and its location. Once it was done, the measure could be launched.

However, if the operator could not stay physically on the laboratory during the measure, measurements could be programmed using the ASC. If so, the Automatic Sample Changer would manipulate de samples in a way that after every measure, another one could be launched without the supervision of the operator. In this case, a Method had to be previously created for every measure to be launched, and the same information mentioned in the prior case had to be introduced. In addition, position of each crucible in the sample tray had to be introduced in the software, so the ASC could know where to find every sample needed to measure.

Whatever is the method of measurement used, in both cases each sample had to be weighed before every measure, so any mass loss due to prior heating processes could be taken into account. All this information was registered in the sample sheet.

All the fatty acids samples were subjected to the same temperature program: start at 20 to 30°C below the effect to be measured; isothermal process of 15 to 20 minutes; increasing temperature process at constant rate to 20 to 30°C over the effect; a second isothermal process of 15 to 20 minutes; decreasing temperature process at constant rate to initial temperature; final isothermal process of 15 to 20 minutes. The temperature change ratios used on the dynamic processes were 1, 0.5 and 0.25 K/min.

An uniform and similar criterion was used to name the temperature programs, the Methods and the results files, in a way that just reading their names, the operator could extract the most important information of them, such as substance measured, temperatures involved and gas flows.

Once the measure had finished, every results file was analyzed using the program Proteus Analysis. It offers a wide range of analysis options, but mainly two were used: the Onset and the Area options, to determine the phase change temperature and enthalpy respectively.

The first step when analyzing a measurement was to change the scale from signal as a function of time to signal as a function of temperature. It is in this scale where all the information is extracted from the signal curve. Two single curves were then displayed on the screen, one from the heating process and one from the cooling process.

To obtain the melting temperature, Onset function was used. Two sections of the curve had then to be selected. On the one hand, a plain section of the curve before the melting that could be extended as a baseline through the base of the peak. On the other hand, a straight section of the ascending slope of the effect with which a tangent of the curve could be traced. The intersection of both lines was considered the melting temperature. A similar process had to be done with the cooling curve using the option End to obtain the solidification temperature. In cases where more than one peak existed, the process had to be repeated for every peak of the curve.

To determine the melting and solidification enthalpy, the Area function was used, an option which calculates the area under de peak. That is the reason why, in this case, the area of the curve which had to be selected was the peak from beginning to end. To determine more precisely the start and the end of the peak, the first derivative of the curve was represented.

Smoothing the curve was another option used, particularly in measurements with a low temperature change rate, which tended to have sharper curves, especially the first derivative.

4. Results

The methods described above were developed and perfected measuring the mixture capric acid - lauric acid and representing its phase diagram. This diagram was not depicted completely since only a differential scanning calorimeter was used and other devices would be needed to do so. Binary mixtures of atty acids have a binary phase diagram with an eutectic and a peritectic points, but the use of the DSC limits the representation of the phase diagram to one with an eutectic point only.

A theoretical model of the mixture was developed using the Schraeder equation [GUNASEKARA *et al.*, 2017]:

$$T_m = \frac{1}{\frac{1}{T_i} - R \cdot \frac{\ln(x_i)}{H_i}} \quad (1)$$

Where T_m is the melting temperature of the mixture, in K; T_i is the melting temperature of the pure compound i , in K; R is the constant of ideal gases, 8.315 J/mol·K; x_i is the mole fraction of compound i in the mixture; and H_i is the melting enthalpy of pure compound i , in J/mol. i compound is referring to both capric acid and lauric acid, so this equation represents two curves from $x_i=0$ to $x_i=1$, one for each compound, that intersect in the eutectic point.

For this study, the following values for the elements of the equation were used:

Table 3 Values of T_i and H_i used in the theoretical model of the mixture CA-LA [SHILEI *et al.*, 2006]

Compound	Molar mass (g/mol)	T_i (°C)	H_i (J/g)
Capric acid (CA)	172.26	30.638	155.457
Lauric acid (LA)	200.32	42.906	175.832

The following table contains the results obtained after the measurement of different concentrations of the mixture CA-LA. T_m is the melting temperature for each concentration, and T_s the solidification temperature. However, some concentrations have more than one phase change temperature, and that is because mixtures of compounds behave differently than pure compounds. Their curve presents more than one peak, and each peak has to be interpreted as a phase transformation. Every concentration measured with more than one peak has in this table more

than one phase change temperature. x_{exp} is the mole fraction of each mixture, and h_m and h_s are the melting and solidification enthalpies respectively.

Table 4 Results of the measure of the mixture CA-LA

x_{exp}	Melting				Solidification		
	T_m (°C)	T_m (°C)	T_m (°C)	h_f (J/g)	T_s (°C)	T_s (°C)	h_s (J/g)
0	43.18	-	-	179.33	40.99	-	-181.26
0.2479	21.72	25.67	29.68	161.96	22.32	32.62	-155.37
0.4977	17.85	22.17	25.35	145.86	-	21.57	-140.70
0.6616	18.46	-	-	139.13	18.66	-	-136.50
0.7513	18.84	-	-	133.46	17.72	-	-129.76
1	30.33	-	-	160.34	27.52	-	-161.96

Each of these temperatures and enthalpies correspond to the average of the measurements of three or four samples at the same concentration, with three measures launched with each sample.

The following graphics show the results of the measurements, both the phase change temperatures (melting and solidification) with the theoretical model and the phase change enthalpy with the tendency curve.

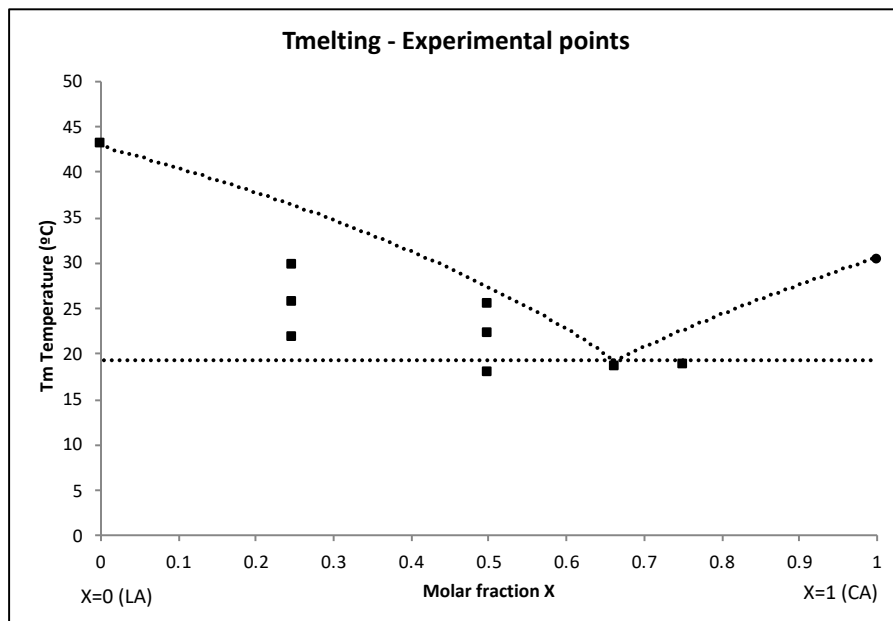


Figure 1. Melting temperature experimental points (■) and theoretical model (···)

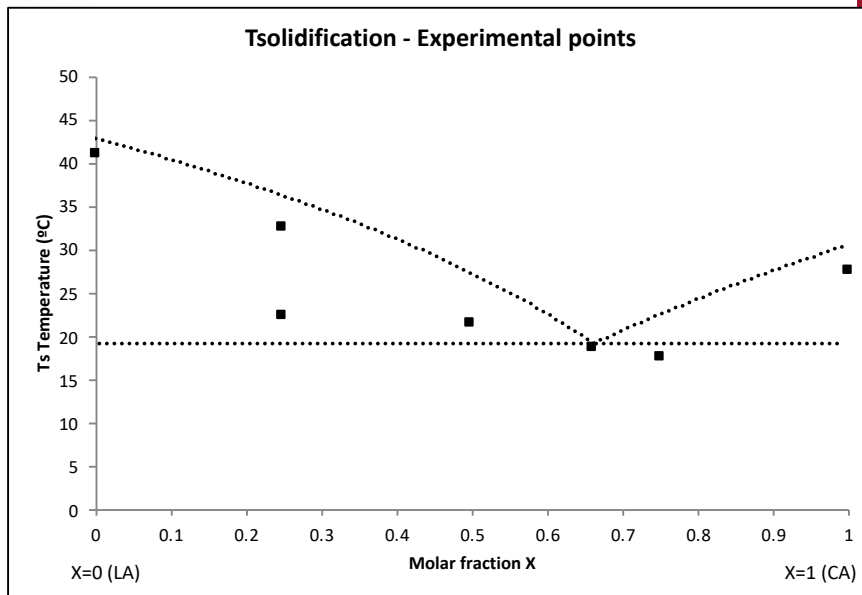


Figure 2. Solidification temperature experimental points (■) and theoretical model (···)

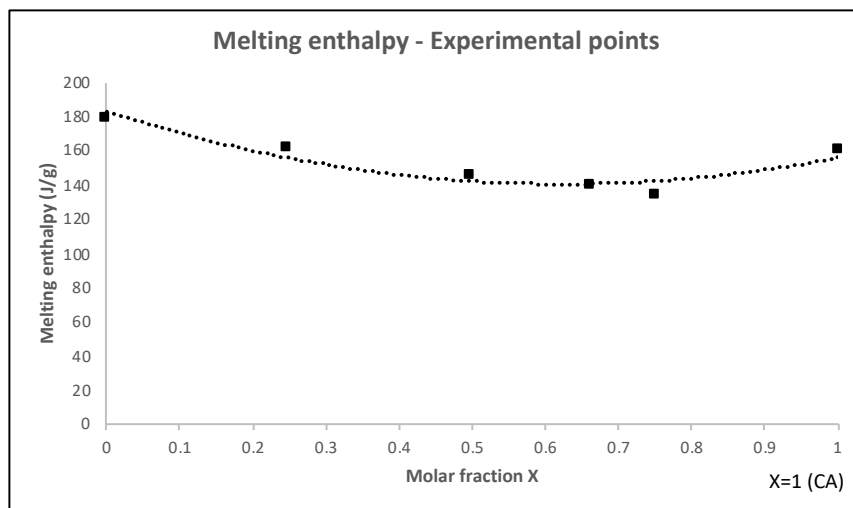


Figure 3. Melting enthalpy experimental points (■) and tendency line (···)

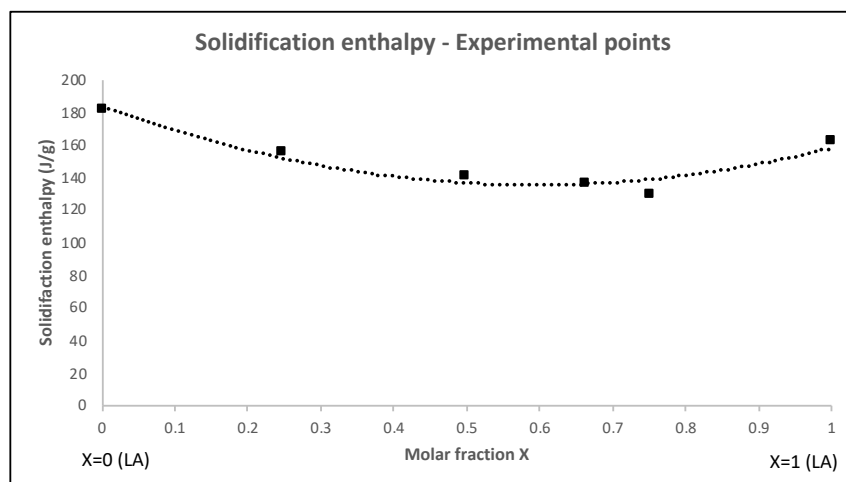


Figure 4. Solidification enthalpy experimental points (■) and tendency line (···)

These results have been compared to the results of Mariana C. Costa et al. [COSTA *et al.*, 2009], as can be seen in the following graph.

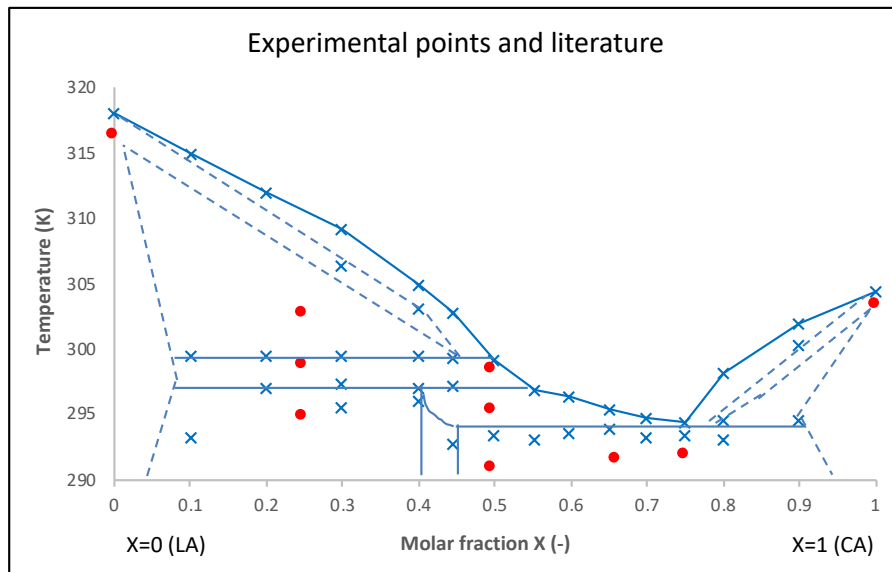


Figure 5. Experimental points (●) and literature [COSTA *et al.*, 2009] (—)

5. Conclusions

After the development of the project, the following conclusions have been reached:

- A learning process has been carried out on the functioning and manipulation of the differential scanning calorimeter NETZSCH Polyma DSC 214 available at the Energy Engineering laboratory at the university of Burgos.
- A measurement procedures manual of the mentioned DSC has been developed, which describes the following procedures: preparation of the mixture in vials, preparation of the crucibles with the samples, calibration of the DSC and measure launching with the DSC, including prior preparation, Methods creation, measures programming, single measures launching and results analysis.
- Binary mixture capric acid-lauric acid has been measured to test the efficiency of the proposed method and correct possible mistakes, measuring phase change temperature and enthalpy.
- Results analysis has been carried out, using a theoretical model (Schraeder equation), representing the experimental points (both phase change temperature and enthalpy) and comparing it to the literature.

Thus, the method developed can be considered appropriate, since the experimental results coincide with the theoretical model and the consulted literature. Observed deviations are inherent to the measuring process and the fact that the literature has used different equipment and measuring conditions than the ones on this work.

6. References

- [1] ABHAT, A. *Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials*. Journal SOLAR ENERGY, 1983, vol. 30, pp. 313-332.

- [2] BOULARD, T.; RAZAFINJOHANY, E.; BAILLE, A.; JAFFRIN, A.; FABRE, B. *Performance of a greenhouse heating system with a phase change material*. Journal AGRIC. FOR. METEOROL., 1990, vol. 52, pp. 303-318.
- [3] CEDENO, FO.; PRIETO, MM.; ESPINA, A.; GARCÍA, JR. *Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry*. Journal THERMOCHIMICA ACTA, 2001, vol. 369, pp. 39-50.
- [4] COSTA, MC.; SARDO, M.; ROLEMBERG, MP.; COUTINHO, JAP.; MEIRELLES, AJA.; RIBEIRO-CLARO, P.; KRÄHENBÜHL, MA. *The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids*. Journal CHEMISTRY AND PHYSICS OF LIPIDS, 2009, vol. 160, pp. 85-97.
- [5] FELDMAN, D.; SHAPIRO, MM.; BANU, D.; FUKS, CJ. *Fatty acids and their mixtures as phase change materials for thermal energy storage*. Journal SOLAR ENERGY MATERIALS, 1989, vol. 18, pp. 201-216.
- [6] GUNASEKARA, SN.; MARTIN, V.; CHIU, JN. *Phase equilibrium in the design of phase change materials for thermal energy storage: State-of-the-art*. Journal RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS, 2017, vol. 73, pp. 558-581.
- [7] HUANG, KL.; FENG, GH.; ZHANG, JS. *Experimental and numerical study on phase change material floor in solar water heating system with a new design*. Journal SOLAR ENERGY, 2014, vol. 105, pp. 126-138.
- [8] KE, H. *Phase diagrams, eutectic mass ratios and thermal energy storage properties of multiple fatty acid eutectics as novel solid-liquid phase change materials for storage and retrieval of thermal energy*. Journal APPLIED THERMAL ENGINEERING, 2017, vol. 113, pp. 1319-1331.
- [9] ROZANNA, D.; CHUAH, TG.; SALMIAH, A.; CHOONG, TSY.; SA'ARI, M. *Fatty acids as phase change materials (PCMs) for thermal energy storage: a review*. Journal INTERNATIONAL JOURNAL OF GREEN ENERGY, 2004, vol. 1, pp. 495-513.
- [10] SARI, A.; KARAIPEKLI, A. *Preparation and thermal properties of capric acid/palmitic acid eutectic mixture as a phase change energy storage material*. Journal MATER. LETT, 2008, vol. 62, pp. 903-906.
- [11] SARI, A.; KAYGUSUZ, K. *Some fatty acids used for latent heat storage: thermal stability and corrosion of metals with respect to thermal cycling*. Journal RENEWABLE ENERGY, 2003, vol. 28, pp. 939-948.
- [12] SHARMA, A.; SHUKLA, A.; CHEN, CR.; WU, TN. *Development of phase change materials (PCMs) for low temperature energy storage applications*. Journal SUSTAINABLE ENERGY TECHNOL. ASSESS., 2014, vol. 7, pp. 17-21.
- [13] SHILEI, L.; NENG, Z.; GUOHUI, F. *Technical note-eutectic mixtures of capric acid and lauric acid applied in building wallboards for heat energy storage*. Journal ENERGY BUILD, 2006, vol. 38, pp. 708-711.
- [14] TYAGI, VV.; BUDDHI, D. *PCM thermal storage in buildings: a state of art*. Journal RENEWABLE SUSTAINABLE ENERGY REV., 2007, vol. 11, pp. 1146-1166.
- [15] YUAN, YP.; ZHANG, N.; TAO, WQ.; CAO, XL.; HE, YL. *Fatty acids as phase change materials: a review*. Journal RENEWABLE SUSTAINABLE ENERGY REV., 2014, vol. 29, pp. 482-498.

- [16] ZHANG, Z.; YUAN, Y.; ZHANG, N.; CAO, X. *Experimental investigation on thermophysical properties of capric acid-lauric acid phase change slurries for thermal storage system*. Journal ENERGY, 2015, vol. 90, pp. 359-368.

MELTING TEMPERATURE MEASUREMENTS OF FATTY ACID MIXTURES AS POTENTIAL BIO-BASED PHASE CHANGE MATERIALS FOR LOW TEMPERATURE ENERGY STORAGE

Rubio-Pérez G.*, Muñoz-Rujas N., Montero E.A. and Aguilar F.

*Author for correspondence

Department of Electromechanical Engineering, Escuela Politécnica Superior
University of Burgos,
09006,
Spain,
E-mail: grp0006@alu.ubu.es

ABSTRACT

The latent heat thermal energy storage technique is an efficient and reliable means of using phase change materials (PCMs) to store and release thermal energy, because of its large heat storage capacity, and the nearly isothermal phase change behavior of PCMs. Materials to be used for phase change thermal energy storage must have a large latent heat and high thermal conductivity. They should have a melting temperature lying in the practical range of operation, melt congruently with minimum sub-cooling and be chemically stable, low in cost, non-toxic and non-corrosive. Many organic PCMs have been investigated as latent heat thermal energy storage materials. A rather new material class of organic-based PCM, here termed bio-based PCMs, are significantly less flammable than paraffin. Bio-based PCMs are a type of organic PCMs made from underused and renewable feedstock, like vegetable oils. So they are cheaper than paraffin, and can be mass-produced.

Apart from high-purity single component PCMs, industrial blends can be realized as cost-effective PCMs, if they come with robust phase change over the long-run. Blended PCMs offer the option of an adjustable melting temperature, depending on composition. To develop and choose blended PCMs, a thorough understanding of their phase changing behavior is essential.

Dodecanoic and nonanoic acids have been selected as potential PCM fatty acids. They show melting points ranging from 282 K to 318 K, which make them suitable for air conditioning applications. Adjustable melting temperatures could be obtained by the adequate mixing of such compounds.

This work reports melting temperatures and enthalpies of melting of mixtures of dodecanoic and nonanoic acids at atmospheric pressure. Temperatures and enthalpies of melting were measured by means of differential scanning calorimetry (DSC). This technique is based on the detection of the thermal response difference when comparing a sample with a reference subjected simultaneously to a temperature program, and is widely used for phase change determinations. The aim is to check the potential of use of fatty acid mixtures for industrial applications as energy storage materials. The dependence of the

melting temperature with composition is presented in diagrams and tables, as well as the same for the enthalpy of melting.

INTRODUCTION

Fighting global warming through the improvement of renewable energies is an issue in which scientific community is still working on. With this aim and trying to minimize some of the disadvantages of this kind of energy sources (such as weather dependence and intermittent service), Thermal Energy Storage systems (TES) have been considerably improved. With this technology, energy can be stored as thermal energy in peak hours and released later when a lack of energy exists. This thermal storage can be done using sensible heat or latent heat, but the second one is more widely used because of its constant temperature during phase change and its higher energetic density.

Latent heat TES technology employs substances called Phase Change Materials (PCM), which are specially used in energy storage [1-4]. However, they are starting to be used for other applications [5-7].

Abhat established in 1983 [8] a classification for PCMs. From all of them which have solid-liquid phase transition, fatty acids, englobed in organic PCMs, are more widely used. It is so because they present most of the characteristics required for a PCM, such as high heat capacity, wide phase change temperature range, congruent melting, minimum sub-cooling, little volume change, chemical stability, non-toxicity, non-corrosiveness, low cost and easy obtaining from common vegetables and animal oils [9-12].

Pure fatty acids present a wide range of phase change temperatures, but they only allow latent heat thermal energy storage on their particular melting temperature. This can be an inconvenient if those temperatures are not suitable for the function to be performed. Table 1 shows a list of the most common fatty acids used in thermal energy storage with even number of carbon atoms. Their melting temperatures make them suitable for applications such as air conditioning and hot water purposes.

When blending two fatty acids, melting temperature of the mixture differs from the melting temperatures of the pure

compounds depending on the composition of the mixture. It also behaves differently than the pure substances, presenting more than one phase change temperature during phase transition. This phenomenon makes fatty acids mixtures more appealing for TES functions, as it widens the options when it comes to deciding which PCM is better for the desired purpose.

Table 1 Fatty acids used in TES and their phase change temperatures [13]

Compound name	Formula	Fusion Temperature (°C)
Capric Acid (CA)	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	32
Lauric Acid (LA)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44
Myristic Acid (MA)	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	56
Palmitic Acid (PA)	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	64
Stearic Acid (SA)	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	70

There is a particular concentration of pure compounds called eutectic point. It is of major importance because, at this concentration, the mixture behaves like a pure substance, with only one phase change temperature that, in addition, is lower than the melting temperatures of both pure compounds used in the mixture. This eutectic point has the advantage over the other concentrations of presenting a more uniform phase transition, apart from the widening of the temperature range as has been mentioned before.

Taking this into account, characterizing properly PCMs thermal properties used for TES becomes a necessary labor. For this purpose, Differential Scanning Calorimetry (DSC) is a commonly used technique, because it gives information about the phase change temperature and enthalpy of the measured substances. This data, when processed, allows the researcher to depict, at least as a first approximation, the phase diagram of the mixture, what can be useful to understand the behavior of the mixture along the range of concentrations and to locate the eutectic point.

The aim of this work is to measure different molar fractions of the binary mixture lauric acid (LA) and pelargonic acid (NA) at atmospheric pressure using the DSC, comparing results with literature. This will determine if this particular mixture is adequate for its use as a PCM in thermal energy storage.

MATERIALS

For this project, lauric acid (dodecanoic acid, LA, C₁₂H₂₄O₂) and pelargonic acid (nonanoic acid, NA, C₉H₁₈O₂) were used as pure compounds to prepare a binary mixture. Both of them were purchased from Sigma-Aldrich, and all data given by the provider is shown in Table 2.

Calorimetric properties, both phase change temperature and enthalpy, were measured using a differential scanning calorimeter purchased from NETZSCH (model DSC Polyma 214). Aluminum pans with 40mm³ of capacity were used to take the measurements, sealed in cold with a mechanical press provided by NETSCH too. Nitrogen (N₂) was used as

protective and purge gas, with the flow set constant at 60 and 40 ml/min respectively.

Table 2 Properties of lauric acid and pelargonic acid provided by Sigma-Aldrich

Compound	Molecular weight (g/mol)	Melting temperature (°C)	Mass purity
LA	200.32	44-46	≥98%
NA	158.24	9	≥96%

METHOD

The DSC was firstly calibrated using water, indium, bismuth, zinc, tin and cesium chloride crucibles as reference substances for temperature, sensitivity and Tau-R calibration.

40 ml glass vials were used to prepare different concentrations of the mixture measuring the mass of each compound in the blend. For this purpose, a Sartorius Praxium balance with resolution of 10⁻⁶ g was used. Pelargonic acid is liquid at room temperature, but lauric acid is solid, so a P-Selecta Ultrasons-H ultrasonic bath was used to completely melt the mixture after the blending to ensure, after stirring, proper uniformity of the mixture. This ultrasonic bath was set to a temperature of 50°C, high enough to melt both compounds.

Two samples were prepared of each concentration, using 40 mm³ aluminum pans provided by NETZSCH. Disposable pipettes were used to pour an average of 12-18 mg of mixture on each sample, and after perforating the lid with an awl to avoid sample explosion due to the air within, the samples were sealed with a NETZSCH mechanical hand press.

Every sample was measured once. A dynamic temperature program with a constant heating/cooling rate of 1 K/min was used, in a temperature range of -25°C to 65°C. Isothermal steps of 20 minutes were programmed before and after both the heating and the cooling steps to ensure thermal stability.

Peak temperature of the melting curve was considered the melting temperature, and melting enthalpy was calculated considering area under the peak

RESULTS

Phase change temperatures and enthalpies of binary mixture LA+NA were measured using the method described above. Results are shown in Table 3, where eutectic temperature (°C), peritectic temperature (°C), liquidus temperature (°C) and phase change enthalpy (J/g) are displayed.

The following results can be withdrawn from Table 3. Firstly, when this binary mixture has a concentration x=0.16 of lauric acid, it presents one single peak with only one melting temperature, while other concentrations (except the pure substances) present more than one peak because they experiment more than one phase change. Thus, a concentration x=0.16 of LA and a temperature of 3.8°C is the eutectic point of

the binary mixture LA+NA, in which the blend behaves like a pure substance because there is only one phase change.

Secondly, a tendency can be observed in which melting temperature decreases from pure pelargonic acid ($x=0.00$) as concentration of lauric acid in the mixture increases. This happens until a concentration of $x=0.16$ is reached, the eutectic point, where the phase change temperature is the lowest, even lower than both the melting temperatures of the pure substances. If concentration of LA keeps on increasing, the temperature starts rising again once the eutectic point is surpassed, until the concentration is $x=1.00$ of LA, pure lauric acid.

Thirdly, it is observed that the eutectic point presents the lowest melting enthalpy, showing a tendency similar to the one of the melting temperature: the ΔH decreases as the concentration of lauric acid increases from $x=0.00$ (pure NA), it reaches its minimum at the eutectic point ($x=0.16$), then it rises again with the increment of LA and it reaches its maximum value at $x=1.00$, pure lauric acid.

Table 3 Melting temperatures and enthalpy of binary mixture LA+NA

x LA (theor.)	x LA (exp.)	Eut. T (°C)	Per. T (°C)	Liq. T (°C)	ΔH (J/g)
0.00	0.0000	-	-	11.0	102.8
0.16	0.1602	-	-	3.8	100.0
0.50	0.5000	1.8	9.6	25.5	123.1
0.75	0.7484	2.5	8.8	36.6	155.3
1.00	1.0000	-	-	45.2	172.6

These results were compared with Wang Z. et al. [14], who measured the same binary mixture of LA+NA using a Mettler Toledo DSC in 2017. Figure 1 shows the results of this work with the phase diagram of the mixture given by Wang Z. et al. according to their results, and Figure 2 shows the experimental results of the measured melting enthalpy with the results given by Wang Z. et al. The tendency described lines above can be observed in both figures. Data from Wang Z. et al. was expressed in mass fraction, so a conversion was made to molar fraction to allow results comparison.

Some discordances can be observed when comparing data with literature. It can be a consequence of the differences of the experimental method followed. Heating rates of 1 K/min and sample masses of 12-18 mg were used versus heating rates of 5 K/min and sample masses of 6-9 mg used by Wang Z. et al., what could be the main cause of the discordances, along with the number of pure substances used for the calibration (six versus two respectively). However, results can be considered correct, as they follow the tendency of the phase diagram depicted by Wang Z. et al.

CONCLUSION

Binary mixture of lauric acid and pelargonic acid (LA+NA) has been measured using a differential scanning calorimeter

NETZSCH Polyma DSC 214 available at the Energy Engineering laboratory at the University of Burgos, Spain.

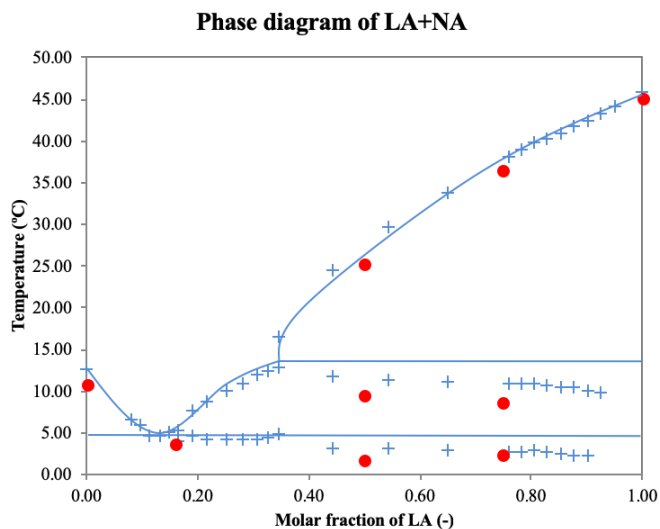


Figure 1 Phase diagram of binary mixture LA+NA (●: experimental points, +: results of [14], —: phase diagram according to [14])

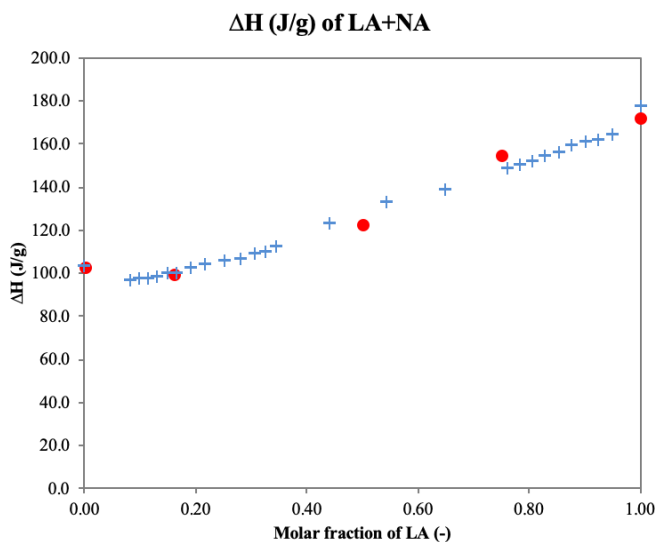


Figure 2 Phase change enthalpy of binary mixture LA+NA (●: experimental points, +: results of [14])

Several concentrations of this binary mixture have been prepared, and using an experimental method, phase change temperatures and enthalpy of all the concentration have been measured. These results have been compared with the work of Wang Z. et al [14], and they can be considered correct.

The binary mixture LA+NA shows an eutectic point at a molar fraction $x=0.16$ of LA, with a melting temperature of 3.8°C and a phase change enthalpy of 100.0 J/g.

This is the concentration with the lowest phase change temperature of all the molar fractions. It is a low temperature

above 0°C, what gives this eutectic point a potential use as a PCM for thermal isolation of food products or human organs for transplants in long-distance transportation, avoiding the disadvantages of using ice, for example, such as freezing and cold burn.

However, the eutectic point has also the lowest phase change enthalpy of all the concentrations, what reduces the possibilities of using it as a PCM for thermal energy storage. That is why a decision has to be made depending on what characteristic is needed the most: a particularly low melting temperature or a higher phase change enthalpy.

REFERENCES

- [1] Sharma A., Shukla A., Chen C.R., and Wu T.N., Development of phase change materials (PCMs) for low temperature energy storage applications, *Sustain. Energy Technol. Assess.*, Vol. 7, 2014, pp. 17-21
- [2] Tyagi, V.V., and Buddhi, D., PCM thermal storage in buildings: a state of art, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol. 11, 2007, pp. 482-498
- [3] Huang, K.L., Feng, G.H., and Zhang, J.S., Experimental and numerical study on phase change material floor in solar water heating system with a new design, *Sol. Energy*, Vol. 105, 2014, pp. 126-138
- [4] Sari, A., and Karaipekli, A., Preparation and thermal properties of capric acid/palmitic acid eutectic mixture as a phase change energy storage material, *Mater. Lett.*, vol. 62, 2008, pp. 903-906
- [5] Yuan, Y.P., Zhang, N., Tao, W.Q., Cao, X.L., and He, Y.L., Fatty acids as phase change materials: a review, *Renew. Sustain. Energy rev.*, vol. 29, 2014, pp. 482-498
- [6] Boulard, T., Razafinjohany, E., Baille, A., Jaffrin, A., and Fabre, B., Performance of a greenhouse heating system with a phase change material, *Agric. For. Meteorol.*, vol. 52, 1990, pp. 303-318
- [7] Shilei, L., Neng, Z., and Guohui, F., Technical note-eutectic mixtures of capric acid and lauric acid applied in building wallboards for heat energy storage, *Energy Build.*, vol. 38, 2006, pp. 708-711
- [8] Abhati, A., Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials, *Solar Energy*, vol. 30, 1983, pp. 313-332
- [9] Rozanna, D., Chuah, T.G., Salmiah, A., Choong, T.S.Y., and Sa'ari, M., Fatty acids as phase change materials (PCMs) for thermal energy storage: a review, *International Journal of Green Energy*, vol. 1, 2004, pp. 495-513
- [10] Feldman, D., Shapiro, M.M., Banu, D., and Fuks, C.J., Fatty acids and their mixtures as phase change materials for thermal energy storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, 1989, pp. 201-216
- [11] Sari, A., and Kaygusuz, K. Some fatty acids used for latent heat storage: thermal stability and corrosion of metals with respect to thermal cycling, *Renewable Energy*, vol. 28, 2003, pp. 939-948
- [12] Cedeno, F.O., Prieto, M.M., Espina, A., and Garcia, J.R., Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta*, vol. 369, 2001, pp. 39-50
- [13] Ke, H., Phase diagrams, eutectic mass ratios and thermal energy storage properties of multiple fatty acid eutectics as novel solid-liquid phase change materials for storage and retrieval of thermal energy, *Applied Thermal Engineering*, vol. 113, 2017, pp. 1319-1331
- [14] Wang, Z., Sun, J., Xie, S., Ma, G., and Jia, Y., Thermal properties and reliability of a lauric acid/nonanoic acid binary mixture as a phase-change material for thermal energy storage, *Energy Technology*, vol. 5, 2017, pp. 2309-2316

An Up-to-date Look at the Study of Phase Diagrams of Mixtures Involving Fatty Acid Esters

G. Rubio-Pérez

Universidad de Burgos
Escuela Politécnica Superior
Avenida Cantabria s/n, 09006, Burgos, Spain
+34 947 25 89 16
grubio@ubu.es

F. Aguilar

Universidad de Burgos
Escuela Politécnica Superior
Avenida Cantabria s/n, 09006, Burgos, Spain
+34 947 25 89 16
faguilar@ubu.es

L. Müller

Lucerne School of Engineering and Architecture
Institute of Mechanical Engineering and Energy
Technology
Technikumstrasse 21, 6048, Horw, Switzerland
+41 41 349 37 07
lukas.mueller@hslu.ch

N. Muñoz-Rujas

Universidad de Burgos
Escuela Politécnica Superior
Avenida Cantabria s/n, 09006, Burgos, Spain
+34 947 25 89 16
nmrujas@ubu.es

R. Ravotti

Lucerne School of Engineering and Architecture
Institute of Mechanical Engineering and Energy
Technology
Technikumstrasse 21, 6048, Horw, Switzerland
+41 41 349 34 06
rebecca.ravotti@hslu.ch

E. Montero

Universidad de Burgos
Escuela Politécnica Superior
Avenida Cantabria s/n, 09006, Burgos, Spain
+34 947 25 89 16
emontero@ubu.es

ABSTRACT

Interest in phase change materials keeps on rising as thermal energy storage grows in popularity in the scientific community for being a promising complement for renewables energies in the future. Extending the possibilities beyond pure compounds, the use of mixtures (specially eutectics) widens the range of suitable PCM available in the market. However, a precise knowledge of the phase behavior of the mixtures is required, what makes the phase diagram the most appropriate tool to follow. The aim of this work is to collect and analyze published literature concerning phase diagrams of mixtures involving fatty acid esters, a promising kind of substance currently being studied as potential PCM due to its interesting properties.

Keywords

Thermal energy storage, phase change materials, phase diagrams, fatty acid esters, review.

List of symbols

DSC	Differential Scanning Calorimetry
ECa	Ethyl Caprate
ECy	Ethyl Caprylate
EL	Ethyl Laurate
EM	Ethyl Myristate
EP	Ethyl Palmitate
ES	Ethyl Stearate
FAE	Fatty Acid Esters
FAEE	Fatty Acid Ethyl Esters
FAME	Fatty Acid Methyl Esters
FTIR	Fourier Transform Infrared Analysis
LTES	Latent Thermal Energy Storage

ME	Methyl Eicosanote
ML	Methyl Laurate
MLi	Methyl Linoleate
MM	Methyl Myristate
MN	Methyl Nonadecanoate
MO	Methyl Oleate
MP	Methyl Palmitate
MS	Methyl Stearate
PCM	Phase Change Material
SLE	Solid Liquid Equilibrium
TES	Thermal Energy Storage

1. INTRODUCTION

The Horizon 2020 is coming to an end, while the Horizon Europe is already taking over. In the new framework proposed, energy, natural resources and environment are still present in the guidelines suggested, present in two of the six clusters included in one of the main pillars of the program. It can be seen that energy efficiency remains as a priority in the current global trend towards more environmentally friendly energy generation. Recent scientific advances have allowed a continuous improvement of renewable energies, but other techniques towards a more efficient energy use have also experienced a remarkable boost.

Thus, energy storage is gaining importance in the scientific panorama as a technique increasingly capable of complementing renewable energies. In this line, thermal energy storage (TES) is gradually becoming an important complementary technique to, for example, solar energy, where a relevant amount of energy is generated in the form of heat and usually wasted [Calderón et al. 2019].

Talking about thermal storage is closely linked to latent thermal energy storage (LTES), as one of the ways (along with sensible



and thermochemical energy storage) in which heat can be stored. That is the reason why Phase Change Materials (PCM) become an important piece towards a more efficient energetic system. Taking the example of concentrated solar energy, important innovations are being done towards a better management of this renewable source ([Gil et al. 2010, Kenisarin 2010, Zhou and Wu 2019]), but other fields are also incorporating the use of PCM, such as the generation of new composite materials ([Feng et al. 2019, Hua et al. 2017, Kang et al. 2015]) or building applications ([Fabiani et al. 2019, Mathis et al. 2019, Navarro et al. 2019]).

Several reviews have been published concerning what kind of materials can be used as PCM depending on the application ([Frazzica and Cabeza 2019, Salunkhe and Krishna 2017, Souayfane et al. 2016]). There is a wide range of compounds used as PCM, from fatty acids to salt hydrates. Fatty acid esters (FAE) also present interesting advantages, such as a high phase change enthalpy, low supercooling and the possibility of forming eutectics or being obtained by natural means. This is the reason why these compounds are gaining presence as potential PCM.

When designing a LTES system, understanding properly the behavior of the thermal substance is an essential part of the process. This knowledge becomes especially relevant when mixtures instead of pure substances are being used as PCM. Properties of pure compounds are widely reported in the literature and reference books [Cabeza et al. 2011, Lide 2005, Zalba et al. 2003], but when mixing two, three or even more pure elements to conform a mixture, its behavior becomes more complex, as it is strongly dependent on the molar fraction of the primitive compounds. A useful tool in these cases is the phase diagram, in which the phase change temperature is plotted versus the molar fraction, showing all the different phase transitions that can occur during melting [Gunasekara et al. 2017].

Abundant literature is found concerning phase diagrams of, for example, fatty acids ([Kahwaji et al. 2017, Kahwaji and White 2018, Ke 2017, Noshadi and Sadeghi 2019]), but this information is less common for FAE. Mixtures of common fatty acid ethyl and methyl esters have been reported, but in most of the cases only the liquidus line (temperature in which solidification starts) is reported and no information is given about the different phases present in the solid region and transitions such as peritectics and metatectics. This lack of publications is more notorious when it comes to mixtures with other kind of substances, such as alkanes, aromatics and fatty acids, types of blends that are starting to be studied as potential PCM suitable for LTES.

No previous articles concerning the study of the phase diagrams of binary mixtures of FAE have been found. Interesting summaries concerning reported literature about this issue are found in [Robustillo et al. 2013a] and [Branco et al. 2020] but, to our knowledge, no other work has been reported previously collecting and reviewing the information available around this specific topic.

Thus, the aim of this work is to provide a brief but complete review on all the literature published so far concerning the study of phase diagrams of mixtures involving fatty acid esters. The intention of this work is to provide useful references to research groups willing to study the mixing behavior of fatty acid as potential phase change materials.

This paper is structured as follows. Firstly, all the literature available is described in detail, divided by kind of substances in the mixture. Then, some reflections are suggested and discussed

looking at the big picture on the topic. Finally, some conclusions are extracted from all the information collected.

2. BIBLIOGRAPHIC REVIEW

In this section, all the previously published literature on the topic is reported and explained, divided in subsections for each one of the substances considered: fatty acid ethyl esters (FAEE), fatty acid methyl esters (FAME), FAEE+FAME and fatty acid esters with other compounds. Table 1 summarizes the main information found in each one of the references, which are ordered chronologically: measured mixtures, reported results and models.

2.1 Mixtures of Fatty Acid Ethyl Esters

A first reference of binary mixtures of FAEE can be found in [Suppes et al. 2003], in which the binary mixture of EP and ES is studied in six different and equidistance molar fractions. The purpose of this study is to evaluate the potential of this mixture as a PCM.

Searching for a better understanding of biodiesel rather than promoting TES, a first thorough research is found in [Lopes et al. 2008], concerning mainly FAME but also the binary mixtures of EL with EM, EP and ES. Despite the lack of data at that time concerning FAEE, literature is collected and correlations are proposed for the phase change temperature and enthalpy of the compounds. Using the UNIQUAC model to describe the activity coefficients of the solid phase, a predictive model (based on the work previously developed by other authors for other kind of organic substances) is proposed to estimate the cloud point of the mixtures and compared to the experimental results, which were measured using a DSC.

The same model is used by [Boros et al. 2009], the first research focusing exclusively on FAEE. Centered also in the behavior of biodiesel, binary mixtures of ES with other seven FAEE are studied in terms of the cloud point, comparing predictive models with experimental results. A similar approach is followed in [Costa et al. 2012] to study the cloud point of six binary mixtures of EP with different FAEE.

Several relevant studies on the solid-liquid equilibrium of ternary mixtures of FAEE were carried out for the first time by researchers from University of São Paulo, and the results of the binary mixtures were reported too. The peak temperature is considered as the most representative point for the phase transition, a detail unspecified in previous works. However, phase diagrams more complex than the simple eutectic supposed so far are considered likely to occur by all the authors, like the fact that further investigation with other measuring devices (apart from the DSC) should be carried out in the future. In [Robustillo et al. 2013a], experimental points for the liquidus line are reported, but eutectic and other measured transitions are represented too. Up to four different solid phase transitions are measured in [Robustillo et al. 2013b] in one of the studied mixtures, and Tammann plots (where the phase change enthalpy versus molar fraction is represented) for these kind of mixtures are also found for the first time. This work progression reaches its summit in [Robustillo et al. 2014a] and [Robustillo et al. 2014b], where several transitions are reported (eutectic, peritectic, metatectic and others) and an interpretation on the different solid phases below the liquidus line are proposed based on the experimental results.

All the previous research performed by the aforementioned authors is collated in [Boros et al. 2016] and completed with the report of nine new solid-liquid phase diagrams involving ECy, ECa, EO and EL, comparing experimental results (both reported



in this paper and in previous ones) with the phase diagram of the ideal solution and the predicted by the previously proposed

Table 1. List of all the references including measured mixtures, reported information and models used to describe the SLE

Ref.	Mixtures	Info. Reported	Models
[Lutton and Hugenberg 1962]	EP/ES MP/MS	ES/MS Cloud point data	-
[Lobbia et al. 1982]	MS/Octacosane	ES/Octacosane Cloud point data	-
[Lobbia et al. 1983]	Hexadecane/MP Hexadecane/MN	Hexadecane/MS Hexadecane/ES Cloud point data	-
[Dörfler and Pietschmann 1990]	MP/MS	(Other substances) DSC curves Cloud point diagrams	-
[Lockemann and Schlünder 1993]	MM/MP	SLE data Phase diagrams	-
[Suppes et al. 2003]	MP/MS MP/ES MP/EP MS/ES	EP/MS EP/ES MO/MP MO/MS DSC curves Cloud point data	-
[Collinet and Gmehling 2005]	EM/Benzene EM/p-xylene	(Other substances) Cloud point data Cloud point diagrams	UNIFAC (Dortmund)
[Imahara et al. 2006]	MP/MO MS/MO MP/MLi MS/MLi	MO/MLi MP/MS MM/MP ML/MP Cloud point diagrams	UNIFAC Wilson NRTL UNIQUAC
[Lopes et al. 2008]	MP/MS MM/MP MP/ME MS/MO MP/MO	MP/MLi MS/MLi EL/EM EL/EP EL/ES Cloud point diagrams	UNIQUAC
[Boros et al. 2009]	ECy/ES ECa/ES EL/ES EM/ES	EP/ES EO/ES ELi/ES Cloud point data Cloud point diagrams	UNIQUAC
[Costa et al. 2011]	MM/MP MM/MS MP/MS	DSC curves SLE data Phase diagrams Tammann plots Optical images	-
[Costa et al. 2012]	EP/ECy EP/ECa EP/EL	EP/EM EP/EO EP/ELi Cloud point data Cloud point diagrams	UNIQUAC
[Benziane et al. 2013a]	Eicosane/MP Tetracosane/MS Octacosane/MS	DSC curves SLE data Phase diagrams Tammann plots	UNIFAC (Larsen&Gmehling) UNIQUAC Ideal models
[Benziane et al. 2013b]	MS/Biphenyl MS/Naphthalene	MP/Biphenyl MP/Naphthalene DSC curves SLE data Phase diagrams	NRTL Wilson UNIQUAC Ideal models
[Robustillo et al. 2013a]	EO/EL EO/EP	EL/EP (EO/EL/EP) DSC curves SLE data Phase diagrams	Flory-Huggins
[Robustillo et al. 2013b]	EL/EP EL/ES	EP/ES (EL/EP/ES) DSC curves SLE data Phase diagrams Tammann plots	Flory-Huggins
[Carareto et al. 2014]	EL/EM EL/EP	EM/EP Cloud point data Cloud point diagrams	UNIQUAC
[Robustillo et al. 2014a]	EL/EM EM/EP	EL/EP (EL/EP/EM) DSC curves SLE data Phase diagrams Tammann plots	Flory-Huggins



Ref.	Mixtures	Info. Reported	Models
[Robustillo et al. 2014b]	EO/EM EO/ES EM/ES (EO/EM/ES)	DSC curves SLE data Phase diagrams	Flory-Huggins
[Xu et al. 2014]	MP/MS	DSC curves SLE data Cycling stability FTIR	-
[Boros et al. 2016]	ECa/ECy EL/ECy EM/ECy EL/ECa EM/ECa ECa/EO ECa/ELi EL/ELi EM/ELi	Cloud point diagrams SLE data Tammann plots	UNIQUAC Ideal models
[Liston et al. 2016]	ML/MM ML/MP	DSC curves SLE data Phase diagrams Tammann plots	-
[Moura-Nickel et al. 2016]	EP/Hexadecane ES/Hexadecane EP/ES (EP/ES/Hexadecane)	Cloud point data Cloud point diagram	-
[Robustillo et al. 2016a]	EL/Dodecylcyclohexane Dodecylcyclohexane/EP (EL/Dodecylcyclohexane/EP)	DSC curves SLE data Phase diagrams Tammann plots	Ideal models Flory-Huggins UNIFAC (Dortmund)
[Robustillo et al. 2016b]	Decane/EL Decane/EP (Decane/EL/EP)	DSC curves SLE data Phase diagrams Tammann plots	Ideal models Flory-Huggins UNIFAC (Dortmund)
[Saeed et al. 2017]	MP/Lauric acid	DSC curves SLE data Thermal conductivity Specific heat Thermal diffusivity Density Cycling stability	Ideal models
[Chabane et al. 2018]	EM/Tetradecane EM/Hexadecane EP/Octadecane	DSC curves SLE data Phase diagrams Tammann plot	UNIFAC NRTL Wilson UNIQUAC Ideal models
[Maximo et al. 2018]	EP/MP ES/MP EO/MP	Phase diagram Optical images	-
[Robustillo et al. 2018]	EO/Hexadecane EL/Hexadecane EM/Hexadecane EP/Hexadecane ES/Hexadecane	SLE data Phase diagrams Tammann plots	UNIFAC (Dortmund)
[Bessa et al. 2019]	EL/p-xylene EM/p-xylene EP/p-xylene ES/p-xylene EO/p-xylene	SLE data Phase diagrams Tammann plots	Ideal models UNIFAC (Dortmund) Flory-Huggins
[Branco et al. 2020]	MS/Hexadecane MS/Octadecane MS/Eicosane MP/Eicosane MP/Hexadecane MP/Octadecane	Phase diagrams Tammann plots XRD	Ideal models

UNIQUAC method, showing its good adjustment. Tammann plots are also reported.

All mentioned mixtures were measured at atmospheric pressure, but the cloud point of three binary mixtures of FAEE at higher pressures is reported in [Carareto et al. 2014]. An experimental setup with a high-pressure cell is utilized to measure the melting points of the mixtures at 20, 40, 60 and 80 MPa and a regular DSC to measure the mixtures at atmospheric pressure. Thus, the effect of pressure on the cloud point was evaluated.

2.2 Mixtures of Fatty Acid Methyl Esters

A similar tendency is observed concerning the study of diagram phases of binary mixtures of FAME throughout the years.

Some references from the second half of 20th century can be found [Dörfler and Pietschmann 1990, Lockemann and Schlünder 1993, Lutton and Hugenberg 1962], and some FAME binary mixtures were reported too in one of the works already mentioned [Suppes et al. 2003].

[Imahara et al. 2006] can be considered the first work studying the cloud point specifically in binary mixtures of FAME. Solid-liquid



equilibrium of eight mixtures is reported, and the cloud point line is predicted using the same model found in [Suppes et al. 2003]. Several mixtures of the compounds studied were prepared at different molar fractions to simulate the behavior of an actual biodiesel, and the obtained cloud point results are compared to some common biodiesel fuels.

[Lopes et al. 2008] has also been already mentioned previously, but the cloud point of some binary mixtures of FAME are also reported in this work. The structure followed for the FAME mixtures is the same as for FAEE: experimental results of the measured cloud point are represented along with the proposed predictive model based in UNIQUAC.

Three binary mixtures of FAME are measured and reported in [Costa et al. 2011] by some of the prolific researchers mentioned in the previous section. In this work, phase diagrams are proposed for the studied mixtures, including all the transitions extracted from the DSC curves (fusion, eutectic, peritectic, metatectic and other transitions), with the novelty that an optical microscope with polarized light is used to observe the phase change process and its morphology. This allows the design of more complex phase diagrams, as physical information of the face transition is used to specify what solid phase change is occurring and when. Tammann plots are also reported.

Only one binary mixture is studied in [Xu et al. 2014]. However, the purpose of the authors is to study the potential use of the binary mixture MP/MS as basic PCM to develop a novel composite phase change material (CPCM), and not the behavior of these FAME in a biodiesel. Instead of one single melting temperature, both onset and onset temperatures are reported for each one of the molar fractions studied. Chemical stability and thermal reliability are also studied through a Fourier Transform Infrared (FTIR) analysis.

The potential use of FAME as PCM is also the approach followed by [Liston et al. 2016] to study two binary mixtures which eutectic temperatures are between 0°C and 3°C, considering its possible use in low temperature applications. The onset temperature is considered as the melting temperature, and the peak temperatures are considered for the rest of the transitions happening during phase change. Experimental points, phase diagrams and Tammann plots are reported for both mixtures.

2.3 Mixtures of Fatty Acid Ethyl Esters with Fatty Acid Methyl Esters

Binary mixtures involving a FAEE and a FAME have not been as studied as the mixtures previously reported, and the literature is scarce.

Some binary mixtures of this kind are reported in [Lutton and Hugenberg 1962] and [Suppes et al. 2003], but [Maximo et al. 2018] can be considered the only study researching specifically on mixtures of FAEE with FAME. In the line of previous works from the same authors, three binary mixtures are reported, including experimental results, phase diagrams, Tammann plots and optical microscopies of the mixtures through the phase change process. To study the potential use of blends of these substances to reduce the cloud point of biodiesel is the main purpose of this paper. It is worth mentioning that the criteria followed to determine all the phase change transitions is explained carefully, giving reasons to why the peak temperatures are used instead of the onset.

2.4 Mixtures of Fatty Acid Esters with Other Substances

Mixtures of FAE with other compounds are studied firstly in [Lobbia et al. 1982] and [Lobbia et al. 1983] to obtain the interchange parameters of octacosane and hexadecane by means of group interaction statistics. Experimental solid-liquid equilibrium temperatures are reported but not any kind of phase diagram, as this is not the purpose of the paper. In [Collinet and Gmehling 2005], the solid-liquid equilibrium of two binary mixtures involving benzene and p-xylene are studied and contrasted with the models proposed in the article, the main point of the work

Concerning mixtures with FAME, an important research was reported by a Hungarian research group in [Benziane et al. 2013a] and [Benziane et al. 2013b]. Obtaining the phase diagram of mixtures of FAME with heavy alkanes and aromatic compounds is the main purpose of these papers. The mixtures are studied as simple eutectic systems, though some other solid-solid transitions are studied. Results were contrasted with different predictive and theoretical models.

Robustillo's Brazilian team reported also important results in this field. In [Robustillo et al. 2016a] the ternary mixture EL/EP/Dodecylcyclohexane is studied. Two different methodologies are proposed for the determination of polymorphism in the mixtures, and experimental results of the binary mixtures of each FAEE with dodecylcyclohexane are reported, as well as the results of the ternary mixture. Different models are considered to evaluate and predict the behavior of the liquid phase. A similar structure is followed in [Robustillo et al. 2016b] to study the mixture EL/EP/Decane and in [Robustillo et al. 2018], were five different FAEE are mixed with hexadecane. Single eutectic systems are supposed initially, but experimental results show that the phase diagram of these mixtures are more complex than expected.

A ternary mixture (and the corresponding binary mixtures) involving hexadecane are also studied in [Moura-Nickel et al. 2016], in which the cloud point of the binary mixtures and the phase diagram of the ternary mixture are reported. The criteria in which the peak temperature is the indicator of the phase transition is followed by the authors and supported with previous works from renowned authors.

An interesting approach is found in [Saeed et al. 2017], were a mixture of MP and lauric acid is evaluated as a potential PCM. The results are complemented with the measurement of other thermophysical properties: specific heat, thermal conductivity, diffusivity and stability.

The same structure found in aforementioned Benziane's work [Benziane et al. 2013a, Benziane et al. 2013b] are found in [Chabane et al. 2018], in which the line of investigation is continued with the report of the phase diagrams and Tammann plots of new binary mixtures involving two FAME and three alkanes (tetradecane, hexadecane and octadecane). Results are also correlated and compared through different models.

Mixtures involving p-xylene and FAEE are also found in [Bessa et al. 2019], but the solid phase is deeply studied, with eutectic and other transitions reported, in contrast with the previous work of [Collinet and Gmehling 2005]. Deconvolution of curves when polymorphism happens is used in this work.

Finally, an extensive study is presented recently in [Branco et al. 2020] where six binary mixtures of FAEE with alkanes are



studied my means of a DSC, but further investigation is carried out through the use of optical microscopy and X-Ray diffraction, what allows more complex and precise phase diagrams to be developed.

3. DISCUSSION

Since the first studies on the topic back to the decade of 1960, less common mixtures have been measured and more complex phase diagrams have been developed. Researchers realized that the single eutectic system could not represent the whole reality of these mixtures, and other tools such as optical microscopy started being utilized, allowing more precise and realistic phase diagrams to be developed. New techniques can help to understand the issue in a deeper level, but more knowledge on the topic is needed.

Having a better understanding of biodiesel is the main goal of most of the literature reported, as knowing properly the cloud point (that is, the temperature in which crystallization starts or, what is the same, when solidification begins) of the basic compounds that conform it (as fatty acid esters do) leads to a well-known behavior of the global system [Boros et al. 2009, Boros et al. 2016, Branco et al. 2020, Costa et al. 2011, Lopes et al. 2008]. Nowadays, the topic of Thermal Energy Storage comes to the mind of some researchers when they listen to the terms “phase diagram”, “eutectic” and “fatty acid esters”, because these compounds are becoming popular as potential PCM. However, as it has been explained, just a few papers are centered in the use of the studied FAE as phase change materials [Liston et al. 2016, Saeed et al. 2017, Suppes et al. 2003, Xu et al. 2014]. Thus, two different tendencies on the main goal of the research can be observed: an important investigation carried out on the study of biodiesel by remarkable researchers from the same team (such as Costa, Meirelles, Coutinho, Robustillo, etc.) and a group of different researchers from all over the world concerned about the potential use of FAE in thermal energy storage.

Due to the importance of FAE in the field of fuels, a tendency can be observed that is reflected in the study of other substances too. Firstly, the cloud point was the important temperature to measure, what made the onset temperature the most suitable one to be considered as the start of the phase change. However, when DSC curves were more deeply studied, the phenomenon of polymorphism required a new criterion for the data analysis, and the peak temperature was considered appropriate to indicate transitions such as eutectics and peritectics. This temperature shifts when the heating rate is changed, but the onset temperature loses significance when calculated in overlapping peaks. Different methods are being developed to generate more precise results, such as peak deconvolution [Robustillo et al. 2016a, Robustillo et al. 2016b].

Most of the binary mixtures involving FAEE and FAME have already been studied, as the most common compounds are already covered. However, some techniques such as XRD and FTIR are allowing a more precise definition of the different phases that occur in the mixtures below the liquidus line. This leaves the field still opened for new research, as current explanations on the behavior of the solid phase are not contrasted in some cases.

Another interesting field of investigation is the mixture of FAE with other kind of substances. Alkanes have already been studied in binary mixtures with FAE to generate more realistic models of biodiesel [Benziane et al. 2013a, Benziane et al. 2013b, Branco et al. 2020, Robustillo et al. 2018], but in the field of PCM other compounds could be blended with FAE to accomplish useful melting temperatures and the enhancement of some of their

properties. Fatty acids, for example: only one reference has been found [Saeed et al. 2017], what leaves the problem still opened for new solutions.

4. CONCLUSIONS

As the interest in development of new phase change materials keeps on growing with time, information about potential suitable substances is needed. The understanding of biodiesel has been the fuel to spark new research in the field of phase behavior of FAE, but thermal energy storage is gaining presence in the scientific world, giving new reasons to go deeper in the topic. The use of eutectics (and not only pure compounds) widens the range of possible materials when it comes to choosing a PCM for a specific function, but also requires more precise phase diagrams to know properly the behavior of the storage substance.

Throughout the years, a lot of information has been published, but more is yet to come as new techniques, methodologies and materials are still being developed. The study of phase diagrams of binary mixtures of fatty acids is a promising field where new research needs to be done.

5. ACKNOWLEDGMENTS

This work is part of the Doctoral Thesis of Gabriel Rubio Pérez, and it has been funded by the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Spain).

6. REFERENCES

- [1] Benziane, M., Khimeche, K., Dahmani, A., Nezar, S. and Trache, D. 2013a. Experimental determination and prediction of (solid + liquid) phase equilibria for binary mixtures of heavy alkanes and fatty acids methyl esters. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 112, 1 (2013a), 229-235. 10.1007/s10973-012-2654-2.
- [2] Benziane, M., Khimeche, K., Trache, D. and Dahmani, A. 2013b. Experimental determination and prediction of (solid + liquid) phase equilibria for binary mixtures of aromatic and fatty acids methyl esters. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 114, 3 (2013b), 1383-1389. 10.1007/s10973-013-3147-7.
- [3] Bessa, L. C. B. A., Robustillo, M. D., Meirelles, A. J. d. A. and Pessôa Filho, P. d. A. 2019. (Solid + liquid) equilibrium of binary mixtures containing ethyl esters and p-xylene by differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2019). 10.1007/s10973-019-08085-z.
- [4] Boros, L., Batista, M. L. S., Vaz, R. V., Figueiredo, B. R., Fernandes, V. F. S., Costa, M. C., Krähenbühl, M. A., Meirelles, A. J. A. and Coutinho, J. A. P. 2009. Crystallization Behavior of Mixtures of Fatty Acid Ethyl Esters with Ethyl Stearate. *Energy & Fuels*. 23, 9 (2009), 4625-4629. 10.1021/ef900366z.
- [5] Boros, L. A. D., Batista, M. L. S., Coutinho, J. A. P., Krähenbühl, M. A., Meirelles, A. J. A. and Costa, M. C. 2016. Binary mixtures of fatty acid ethyl esters: Solid-liquid equilibrium. *Fluid Phase Equilibria*. 427 (2016), 1-8. 10.1016/j.fluid.2016.06.039.
- [6] Branco, N. F. M., Lobo Ferreira, A. I. M. C., Ribeiro, J. C., Santos, L. M. N. B. F. and Coutinho, J. A. P. 2020. Understanding the thermal behaviour of blends of biodiesel



- and diesel: Phase behaviour of binary mixtures of alkanes and FAMES. *Fuel*. 262 (2020). 10.1016/j.fuel.2019.116488.
- [7] Cabeza, L. F., Castell, A., Barreneche, C., de Gracia, A. and Fernández, A. I. 2011. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15, 3 (2011), 1675-1695. 10.1016/j.rser.2010.11.018.
- [8] Calderón, A., Barreneche, C., Hernández-Valle, K., Galindo, E., Segarra, M. and Fernández, A. I. 2019. Where is Thermal Energy Storage (TES) research going? – A bibliometric analysis. *Solar Energy* (2019). 10.1016/j.solener.2019.01.050.
- [9] Carareto, N. D. D., Costa, M. C., Meirelles, A. J. A. and Pauly, J. 2014. High pressure solid–liquid equilibrium of fatty acid ethyl esters binary systems. *Fluid Phase Equilibria*. 382 (2014), 158-163. 10.1016/j.fluid.2014.09.007.
- [10] Chabane, S., Benziane, M., Khimeche, K., Trache, D., Didaoui, S. and Yagoubi, N. 2018. Low-temperature behavior of diesel/biodiesel blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 131, 2 (2018), 1615-1624. 10.1007/s10973-017-6614-8.
- [11] Collinet, E. and Gmehling, J. 2005. Activity coefficient at infinite dilution, azeotropic data, excess enthalpies and solid–liquid-equilibria for binary systems of alkanes and aromatics with esters. *Fluid Phase Equilibria*. 230, 1-2 (2005), 131-142. 10.1016/j.fluid.2004.12.005.
- [12] Costa, M. C., Boros, L. A. D., Batista, M. L. S., Coutinho, J. A. P., Krähenbühl, M. A. and Meirelles, A. J. A. 2012. Phase diagrams of mixtures of ethyl palmitate with fatty acid ethyl esters. *Fuel*. 91, 1 (2012), 177-181. 10.1016/j.fuel.2011.07.018.
- [13] Costa, M. C., Boros, L. A. D., Coutinho, J. o. A. P., Krähenbühl, M. A. and Meirelles, A. J. A. 2011. Low-Temperature Behavior of Biodiesel: Solid–Liquid Phase Diagrams of Binary Mixtures Composed of Fatty Acid Methyl Esters. *Energy & Fuels*. 25, 7 (2011), 3244-3250. 10.1021/ef2004199.
- [14] Dörfler, H.-D. and Pietschmann, N. 1990. Phase and miscibility behavior of binary lipid systems. *Colloid & Polymer Science*. 268 (1990), 567-577. <https://doi.org/10.1007/BF01410299>.
- [15] Fabiani, C., Pisello, A., Barbanera, M., Cabeza, L. and Cotana, F. 2019. Assessing the Potentiality of Animal Fat Based-Bio Phase Change Materials (PCM) for Building Applications: An Innovative Multipurpose Thermal Investigation. *Energies*. 12, 6 (2019). 10.3390/en12061111.
- [16] Feng, D., Feng, Y., Qiu, L., Li, P., Zang, Y., Zou, H., Yu, Z. and Zhang, X. 2019. Review on nanoporous composite phase change materials: Fabrication, characterization, enhancement and molecular simulation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 109 (2019), 578-605. 10.1016/j.rser.2019.04.041.
- [17] Frazzica, A. and Cabeza, L. F. *Recent Advancements in Materials and Systems for Thermal Energy Storage - An Introduction to Experimental Characterization Methods*, 2019.
- [18] Gil, A., Medrano, M., Martorell, I., Lázaro, A., Dolado, P., Zalba, B. and Cabeza, L. F. 2010. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14, 1 (2010), 31-55. 10.1016/j.rser.2009.07.035.
- [19] Gunasekara, S. N., Martin, V. and Chiu, J. N. 2017. Phase equilibrium in the design of phase change materials for thermal energy storage: State-of-the-art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 73 (2017), 558-581. 10.1016/j.rser.2017.01.108.
- [20] Hua, J., Wu, C., Zou, L., Chen, S., Lu, H., Xu, Y. and Peng, X. 2017. Preparation and thermal reliability of N-butyl stearate/methyl palmitate composite phase change material. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 128, 3 (2017), 1273-1278. 10.1007/s10973-017-6112-z.
- [21] Imahara, H., Minami, E. and Saka, S. 2006. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. *Fuel*. 85, 12-13 (2006), 1666-1670. 10.1016/j.fuel.2006.03.003.
- [22] Kahwaji, S., Johnson, M. B., Kheirabadi, A. C., Groulx, D. and White, M. A. 2017. Fatty acids and related phase change materials for reliable thermal energy storage at moderate temperatures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 167 (2017), 109-120. 10.1016/j.solmat.2017.03.038.
- [23] Kahwaji, S. and White, M. A. 2018. Prediction of the properties of eutectic fatty acid phase change materials. *Thermochimica Acta*. 660 (2018), 94-100. 10.1016/j.tca.2017.12.024.
- [24] Kang, Y., Jeong, S.-G., Wi, S. and Kim, S. 2015. Energy efficient Bio-based PCM with silica fume composites to apply in concrete for energy saving in buildings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 143 (2015), 430-434. 10.1016/j.solmat.2015.07.026.
- [25] Ke, H. 2017. Phase diagrams, eutectic mass ratios and thermal energy storage properties of multiple fatty acid eutectics as novel solid-liquid phase change materials for storage and retrieval of thermal energy. *Applied Thermal Engineering*. 113 (2017), 1319-1331. 10.1016/j.applthermaleng.2016.11.158.
- [26] Kenisarin, M. M. 2010. High-temperature phase change materials for thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14, 3 (2010), 955-970. 10.1016/j.rser.2009.11.011.
- [27] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet version 2005*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [28] Liston, L. C., Farnam, Y., Krafcik, M., Weiss, J., Erk, K. and Tao, B. Y. 2016. Binary mixtures of fatty acid methyl esters as phase change materials for low temperature applications. *Applied Thermal Engineering*. 96 (2016), 501-507. 10.1016/j.applthermaleng.2015.11.007.
- [29] Lobbia, G. G., Berchiesi, G. and Vitali, G. 1983. Crystallization curve of hexadecane in mixtures with methyl nonadecanoate, methyl octadecanoate, ethyl octadecanoate, and methyl hexadecanoate. A comparison of the experimental and calculated curves. *Thermochimica Acta*. 65 (1983), 29-33.
- [30] Lobbia, G. G., Vitali, G. and Berchiesi, G. 1982. Free Energy of Interchange between COO and CH₃ or CH₂ groups. *Thermochimica Acta*. 57 (1982), 5-11. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(82\)87018-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(82)87018-4).



- [31] Lockemann, C. A. and Schlünder, E.-U. 1993. Solid-Liquid Phase Equilibria of Mixtures of Methyl Myristate and Methyl Palmitate. *J. Chem. Eng. Data*. 38 (1993), 432-433. <https://doi.org/10.1021/jc00011a027>.
- [32] Lopes, J. C. A., Boros, L., Krähenbühl, M. A., Meirelles, A. J. A., Daridon, J. L., Pauly, J., Marrucho, I. M. and Coutinho, J. A. P. 2008. Prediction of Cloud Points of Biodiesel. *Energy & Fuels*. 22 (2008), 747-752. 10.1021/ef700436d.
- [33] Lutton, E. S. and Hugenberg, F. R. 1962. Binary Systems of Fatty Esters: Ethyl Stearate-Methyl Stearate. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 7, 2 (1962), 208-209. <https://doi.org/10.1021/jc60013a014>.
- [34] Mathis, D., Blanchet, P., Landry, V. and Lagièrre, P. 2019. Thermal characterization of bio-based phase changing materials in decorative wood-based panels for thermal energy storage. *Green Energy & Environment*. 4, 1 (2019), 56-65. 10.1016/j.gee.2018.05.004.
- [35] Maximo, G. J., Magalhães, A. M. S., Gonçalves, M. M., Esperança, E. S., Costa, M. C., Meirelles, A. J. A. and Coutinho, J. A. P. 2018. Improving the cold flow behavior of methyl biodiesel by blending it with ethyl esters. *Fuel*. 226 (2018), 87-92. 10.1016/j.fuel.2018.03.154.
- [36] Moura-Nickel, C. D., Contarti da Cruz, L. C., Igarashi-Mafra, L., Yamamoto, C. I., Rolemberg, M. P. and Mafra, M. R. 2016. Determination of cloud point in binary and ternary mixtures containing biodiesel and diesel constituents. Part I – Ethyl palmitate, ethyl stearate and n -hexadecane. *Fuel*. 180 (2016), 442-447. 10.1016/j.fuel.2016.04.054.
- [37] Navarro, L., Solé, A., Martín, M., Barreneche, C., Olivieri, L., Tenorio, J. A. and Cabeza, L. F. 2019. Benchmarking of useful phase change materials for a building application. *Energy and Buildings*. 182 (2019), 45-50. 10.1016/j.enbuild.2018.10.005.
- [38] Noshadi, S. and Sadeghi, R. 2019. Differential scanning calorimetry determination of Solid-Liquid equilibria phase diagrams for binary monocarboxylic acids solutions. *Fluid Phase Equilibria*. 486 (2019), 1-10. 10.1016/j.fluid.2018.12.035.
- [39] Robustillo, M. D., Barbosa, D. F., Meirelles, A. J. d. A. and Filho, P. d. A. P. 2013a. Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl oleate, ethyl laurate and ethyl palmitate. *Fluid Phase Equilibria*. 339 (2013a), 58-66. 10.1016/j.fluid.2012.11.030.
- [40] Robustillo, M. D., Barbosa, D. F., Meirelles, A. J. d. A. and Pessôa Filho, P. d. A. 2013b. Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl palmitate and ethyl stearate. *Fluid Phase Equilibria*. 358 (2013b), 272-281. 10.1016/j.fluid.2013.08.024.
- [41] Robustillo, M. D., Barbosa, D. F., Meirelles, A. J. d. A. and Pessôa Filho, P. d. A. 2014a. Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl palmitate and ethyl myristate. *Fluid Phase Equilibria*. 361 (2014a), 188-199. 10.1016/j.fluid.2013.10.024.
- [42] Robustillo, M. D., Barbosa, D. F., Meirelles, A. J. d. A. and Pessôa Filho, P. d. A. 2014b. Solid-liquid equilibrium of binary and ternary mixtures containing ethyl oleate, ethyl myristate and ethyl stearate. *Fluid Phase Equilibria*. 370 (2014b), 85-94. 10.1016/j.fluid.2014.03.001.
- [43] Robustillo, M. D., Bessa, L. C. B. A., Meirelles, A. J. d. A. and Pessôa Filho, P. d. A. 2018. Experimental data and thermodynamic modeling of solid-liquid equilibrium of binary systems containing representative compounds of biodiesel and fossil fuels: Ethyl esters and n-hexadecane. *Fuel*. 220 (2018), 303-317. 10.1016/j.fuel.2018.01.117.
- [44] Robustillo, M. D., Meirelles, A. J. d. A. and Pessôa Filho, P. d. A. 2016a. Solid-liquid equilibrium of binary and ternary systems formed by ethyl laurate, ethyl palmitate and dodecylcyclohexane: Experimental data and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria*. 409 (2016a), 157-170. 10.1016/j.fluid.2015.09.038.
- [45] Robustillo, M. D., Parra, D. F., Meirelles, A. J. d. A. and Pessôa Filho, P. d. A. 2016b. Solid-liquid equilibrium of binary and ternary systems formed by ethyl laurate, ethyl palmitate and n-decane: Experimental data and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria*. 426 (2016b), 83-94. 10.1016/j.fluid.2016.01.044.
- [46] Saeed, R. M., Schlegel, J. P., Castano, C., Sawafta, R. and Kuturu, V. 2017. Preparation and thermal performance of methyl palmitate and lauric acid eutectic mixture as phase change material (PCM). *Journal of Energy Storage*. 13 (2017), 418-424. 10.1016/j.est.2017.08.005.
- [47] Salunkhe, P. B. and Krishna, D. J. 2017. Investigations on latent heat storage materials for solar water and space heating applications. *Journal of Energy Storage*. 12 (2017), 243-260. 10.1016/j.est.2017.05.008.
- [48] Souayfane, F., Fardoun, F. and Biwolé, P.-H. 2016. Phase change materials (PCM) for cooling applications in buildings: A review. *Energy and Buildings*. 129 (2016), 396-431. 10.1016/j.enbuild.2016.04.006.
- [49] Suppes, G. J., Goff, M. J. and Lopes, S. 2003. Latent heat characteristics of fatty acid derivatives pursuant phase change material applications. *Chemical Engineering Science*. 58, 9 (2003), 1751-1763. 10.1016/s0009-2509(03)00006-x.
- [50] Xu, S., Zou, L., Ling, X., Wei, Y. and Zhang, S. 2014. Preparation and thermal reliability of methyl palmitate/methyl stearate mixture as a novel composite phase change material. *Energy and Buildings*. 68 (2014), 372-375. 10.1016/j.enbuild.2013.09.038.
- [51] Zalba, B., Marín, J. M., Cabeza, L. F. and Mehling, H. 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*. 23 (2003), 251-283.
- [52] Zhou, C. and Wu, S. 2019. Medium- and high-temperature latent heat thermal energy storage: Material database, system review, and corrosivity assessment. *International Journal of Energy Research*. 43, 2 (2019), 621-661. 10.1002/er.4216.



Employment of Dynamic Temperature-Time-Transformation (DTTT) Diagrams on Phase Change Materials (PCM)

**Gabriel RUBIO-PÉREZ^(a), Natalia MUÑOZ-RUJAS^(a), Rebecca RAVOTTI^(b,c),
Lukas MÜLLER^(b), Jörg WORLITSCHKEK^(b), Fernando AGUILAR^(a)**

^(a) Escuela Politécnica Superior, Universidad de Burgos
Burgos, 09006, Spain, (G. R.-P.) gubio@ubu.es, (N. M.-R.) nmrujas@ubu.es, (F. A.) faguilar@ubu.es

^(b) CC Thermal Energy Storage, Lucerne School of Engineering and Architecture
Horw, 6048, Switzerland, (R. R.) rebecca.ravotti@hslu.ch, (L. M.) lukas.mueller@hslu.ch, (J. W.)
joerg.worlitschkek@hslu.ch

^(c) University of Edinburgh, School of Chemistry, Edinburgh, EH9 3FJ, United Kingdom

ABSTRACT

Recent advances in technology and science are improving traditional thermal characterization techniques of phase change materials (PCM). However, to meet the industry's current necessities in terms of thermal management and energy storage, more detailed information on its behaviour must be assessed to describe the material performance accurately.

TTT diagrams (Temperature-Time-Transformation) are an essential tool in the development of thermal treatments of steel, showing in a single graph the cooling rates and temperature levels that are allowed to induce certain austenitic transformations. While these graphs are widely used in the metal industry, they are hardly ever found in other scientific fields.

The aim of this work is to apply the TTT diagram concept to the development of similar plots, integrating the TTT variables in the study of phase change processes of PCM to develop what here is called Dynamic TTT (DTTT) diagrams. This could spark the development of a methodology to unify the study and measurement of cycling stability of PCM, currently lacking in the scientific community.

Keywords: thermophysical properties, phase change materials, melting, instrumentations, heat and mass transfer.

1. INTRODUCTION

Last year has been harsh for every country in the world due to the strike of COVID-19 pandemic. However, the energy situation of the future in terms of global warming and decarbonization is an ongoing problem. Energy production is still lacking for improvement, and the unstopped beginning of Horizon Europe this year stretches the important of the subject.

The outstanding abundance of ideas and projects concerning energetic renewal conducted during the last decades is undeniable. Almost every suggested concept has been developed, validated and applied, widening the range of possibilities way further than the mere use of renewable energies. One of these prolific technologies, Thermal Energy Storage (TES), has been, and still is, thoroughly exploited (Calderón et al., 2019). Latent heat TES is one of the branches of research (Jouhara et al., 2020) centred on the storage of thermal energy through the melting and solidification of phase change materials (PCM) stored in deposits, encapsulated or even integrated in building materials (Elias and Stathopoulos, 2019; Konuklu et al., 2015; Nazir et al., 2019; Navarro et al., 2019).

The development of new techniques requires a profound knowledge of the systems and materials employed (Frazzica and Cabeza, 2019). Phase diagrams and Tammann plots are examples of common tools used to characterise the materials with potential use as PCMs, showing in a single graph information about their phase change temperature and enthalpy (Bessa et al., 2019; Branco et al., 2020; Robustillo et al., 2021).

The temperature-time-transformation (TTT) diagrams are extensively used in the field of metallurgy (Lu et al., 2021; Rodrigues et al., 2021; Sohrabi et al., 2021). By plotting temperature versus time (usually in a logarithmic scale), the diagram shows in different regions all the transformations that steel undergoes over time when kept at constant temperatures for specific periods of time. Depending on the temperature and time the steel is exposed to, different components such as pearlite, bainite and martensite are obtained. However, these diagrams, frequently reported with the pertinent phase diagram, are not found in the field of PCMs and TES.

In terms of energy storage, the time factor is taken into account when the stability of the PCM after a high number of cycles is evaluated, denominated cycling stability. Though this property is commonly measured in the scientific community, no common agreement for the study and characterisation of PCM deterioration after a high number of cycles is currently found in the literature. As a result, each research group provides results measured with a methodology based mainly in equipment availability, time efficiency and general conveniency. This leads to results hardly ever comparable to the ones coming from other authors. This is where TTT diagrams applied to PCMs could prove to be useful, providing information to spark the development of a common procedure to measure cycling stability.

In this work, a methodology for the depiction of TTT diagrams of materials suitable as PCMs is proposed. To this avail, TTT diagrams for the mixture lauric acid with nonanoic acid are reported and analysed. For the development of these diagrams, samples were subjected to dynamic heating/cooling rates rather than constant cooling temperatures, as it is done in metallurgy. That is the reason why a new name is proposed for this kind of graphics: Dynamic Temperature-Time-Transformation (DTTT) diagrams. Finally, conclusions are extracted and suggestions for future work are given.

2. MEASUREMENT, GENERATION AND EVALUATION OF TTT DIAGRAMS

In this main section, firstly the materials and the equipment used herein will be described in detail, as well as the experimental methodology to develop the DTTT diagrams. Then, the generated DTTT diagrams will be displayed and explained carefully for all the measured substances. Finally, the results will be evaluated and an outlook on both ongoing and future research will be given.

2.1. Materials and equipment

A binary mixture of two organic compounds was used to illustrate the procedure of creation of DTTT diagrams, the extraction of results and their analysis. Dodecanoic acid and nonanoic acid were the selected materials. Dodecanoic acid (also called lauric acid, LA) is a fatty acid (CAS number 143-07-7) with formula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ and a melting point of 44–46 °C. Nonanoic acid (also called pelargonic acid, NA) is a fatty acid (CAS number 112-05-0) with formula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ and a melting point of 9°C. Both of them were purchased from Sigma Aldrich, with mass purity $\geq 98\%$ and $\geq 96\%$, respectively.

A NETZSCH Polyma DSC 214 differential scanning calorimeter was used to measure the temperature at which different phase transitions occur during the phase changing process. Aluminium pans of 40 mm³ with lid were utilised to hold the samples and place them inside the furnace of the DSC for the measurement. Nitrogen (N₂) was used as both purge and protective gas in all measurements, with a volumetric flow of 40 and 60 ml/min, respectively. Results were analysed and processed with the NETZSCH Proteus[®] 7.0 software provided with the device.

2.2. Methodology

Three particular concentrations of the mixture being studied were prepared to depict their DTTT diagrams: (1) LA+NA $x=0$, that is, pure NA; (2) LA+NA $x=0.16$, that is, the eutectic point of the mixture; and (3) LA+NA $x=0.25$, with the element “x” standing for the mass fraction of component LA. These concentrations were prepared in 14 ml glass vials, pouring inside the appropriate mass of each compound in the liquid state and stirring manually. These masses were measured using a Sartorius Praxium balance with resolution of 10⁻⁶ g, previously melting the LA with a P-Selecta Digitheat muffle. Glass pipettes were used to pour the prepared sample inside the DSC aluminium pans, around 5 to 15 mg of mixture for each one. Both pan and lid were sealed in cold with a NETZSCH mechanical hand press to avoid leakages during the measurement.

Several heating and cooling rates were configured in the temperature programme of the measurements to obtain the necessary information to depict the DTTT diagram. In every measurement, 14 dynamic steps were programmed, with isothermal steps of 10 min between each one of the dynamic steps. The measured dynamics rates were 20.0, 10.0, 5.0, 1.0, 0.5, 0.25 and 0.1 K/min, a total of 7 temperature rates with both heating and cooling steps, thus resulting in a total number of 14 dynamic steps per measurement. Most samples were measured starting with the fastest rate (20 K/min) and ending with the slowest (0.1 K/min) in descending order. However, some samples were measured vice-versa (from 0.1 K/min to 20 K/min in ascending order) to verify the repeatability of the results and dismiss possible external causes such as contamination of the sample. Each sample (with 14 dynamic steps each) was measured independently in single measures, taking 48 h approximately for each sample to complete the programmed measurement.

All the information needed to generate the DTTT diagrams was obtained from the DSC thermogram using the software provided by the manufacturer. Isothermal steps were discarded, and only dynamic steps were studied. For each one of these steps, both heating and cooling, the temperature of each one of the phase transitions observed in the curve was recorded. The peak temperature criterion was followed, that is, considering the peak temperature of each transition observed as the defining temperature of the corresponding phase change (Robustillo et al., 2021; Costa et al., 2011; Costa et al., 2007). Both the onset and endset temperatures of the complete phase change were also recorded, following the standard definition (E37 Committee, 2016; Müller et al., 2020).

The DTTT diagram displays temperature as a function of time, so the time in which each phase transformation occurs has to be also determined. This variable will be expressed as relative time, that is, the moment of each phase transition with respect to the starting time of the corresponding dynamic step, whatever heating or cooling. Doing so, different dynamic steps can be measured in any order or even in different measurement runs, as the variable time is relative for each step. The logarithm with base 10 of every relative time was determined to follow the standard format of common DTTT diagrams.

To depict the DTTT diagram, all the phase transition temperatures of each sample were displayed versus the logarithm of the relative time, one diagram for the heating steps and another for the cooling steps. Then, all the temperatures from different heating/cooling rates corresponding to the same phase transition were connected with a tendency line to represent the moment and temperature in which each transition occurs throughout the measured heating/cooling rates, determining the limit between two phases. The whole range of temperatures measured in each dynamic step were also represented as guidance.

The work of Wang et al. (2017) was used as a guideline to create the diagrams, through the use of a phase diagram provided by the authors for the mixture LA+NA. The same nomenclature has been used in this work to name each one of the identified phases. No other reference has been found studying this same mixture.

2.3. Results

Both heating and cooling DTTT diagrams, of pure nonanoic acid (LA+NA $x=0$) are presented in Figure 1. The grey-dotted lines represent the seven dynamic steps measured, each one with a different heating rate, from 20 to 0.1 K/min. The thermograms of the dynamic steps were analysed individually, identifying every observed phase transition. Here, as NA is a pure compound, only one peak is observed, corresponding to the melting/solidification temperature. Thus, in all dynamic steps, three temperatures and the logarithm of their relative time were identified: the melting/solidification (blue dots), the onset and the endset (red and green dots respectively in heating steps, and vice versa for the cooling steps). Connecting the seven melting/solidification points with a line (blue continuous line), a limit is depicted to separate the solid NA (red zone) from the liquid NA (green zone). Similarly, the red and green dashed lines indicate the beginning and the end of the melting/solidification process.

As can be observed in Figure 1.B, the endset is not indicated for all cooling rates. Both the supercooling effect and the chosen temperature range caused this problem, making it impossible to measure the endset according to its definition due to the lack of enough DSC data after the solidification process. This problem was tried to solve widening the temperature range by 20°C. As will be seen in coming DTTT diagrams, it was not always possible. However, due to the fact that the only missing data are some endset temperature in the cooling diagrams and this information is not that relevant, measurements were not dismissed and repeated. Nevertheless, the temperature range will be even more extended in future measurements to prevent this issue.

Figure 2 shows the DTTT diagram for LA+NA $x=0.16$ and Figure 3 for LA+NA $x=0.25$.

2.4. Discussion

Some basic concepts concerning thermal analysis are reflected in the information displayed in the DTTT diagram of pure NA in Figure 1.A. The faster the heating rate is, the wider is the peak of the melting process observed in the DSC thermograms. Simultaneously, as the heating rate decreases, the temperature difference between the onset and endset does so, reaching an approximated constant value of 3°C at 0.1 K/min. Ideally, the melting process would occur at constant temperature, but this never happens and, as can be seen, the deviation from theory increases with higher heating rates. As temperature is changing at a high rate, by the time the melting is completed, the temperature reached by the device is higher than that in slower heating rates, in which the phase change process has enough time to be completed at its own pace. This diagram also proves why the standard definition of the melting temperature of pure substances should be associated with the onset temperature. While the peak temperature decreases around 10°C from the fastest to the slowest heating rates, the onset temperature barely decreases 1°C, staying constant throughout the whole range of heating rates. Similarly, though the endset temperature follows a definition equivalent to that of the onset temperature, it is strongly dependant to the width of the melting peak.

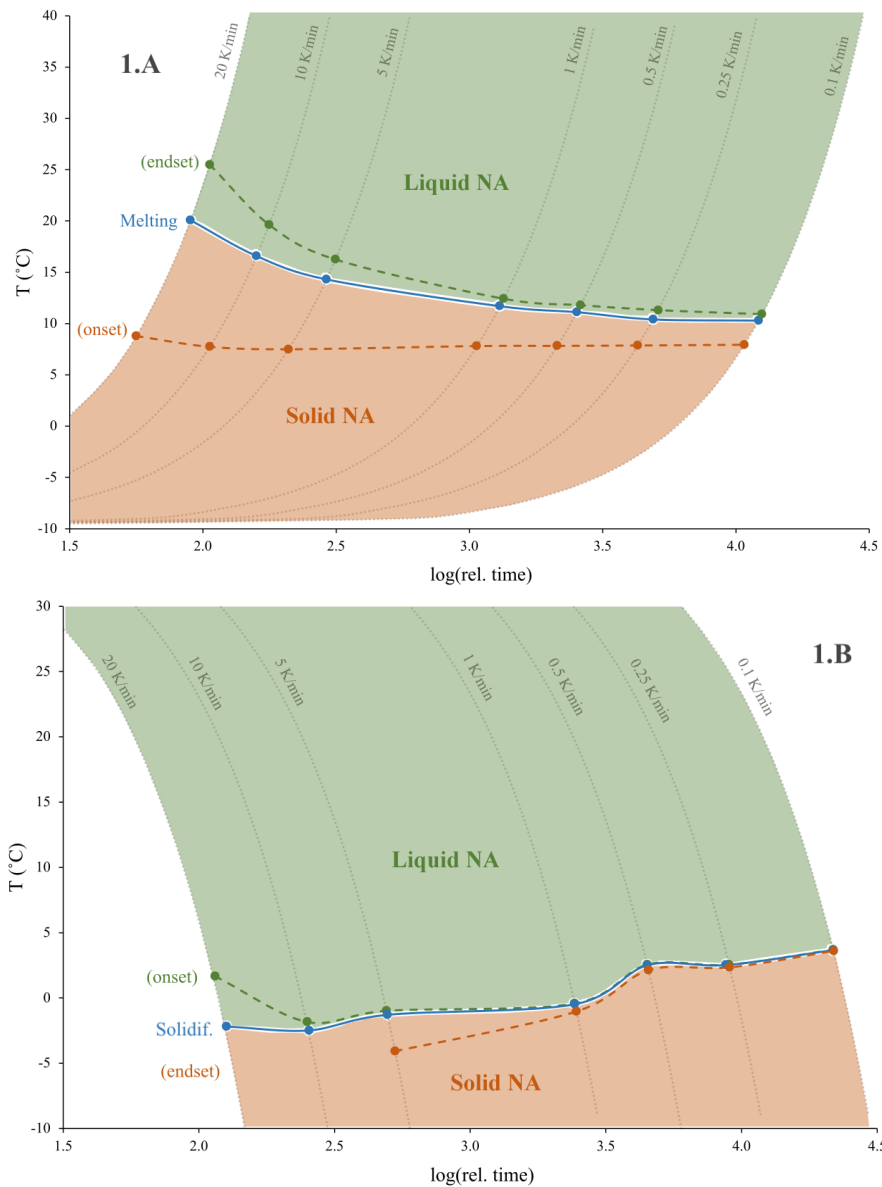


Figure 1: DTTT diagram of LA+NA $x=0$, pure NA (1.A, heating steps; 1.B, cooling steps)

The supercooling effect is reflected in the cooling DTTT diagram depicted in Figure 1.B. In a general overview, the temperatures recorded during the cooling process are lower than those measured during heating. Also, due to the partly uncontrollable aspect of the supercooling effect, no constant behaviour is observed even at the onset temperature, which varies up to 4°C from the highest to the lowest recorded temperature. The peak width is also noticeably narrower than in the heating process, especially in slower cooling rates, as the solidification process suddenly begins and finishes instantly, closing the gap between onset and endset to a difference of only 0.1°C between them.

The mixture LA+NA presents a eutectic point at a concentration $x=0.16$, in which the sample behaves as a pure compound with a single melting peak. Figure 2.A shows the heating DTTT diagram of this concentration, similar to the diagram of pure NA. Here, the consistency of the onset temperature is observed only at slower heating rates. As the phase change temperature of the mixture has its lowest value at the eutectic point, stability has not yet been reached by the time the melting process starts at fast heating rates. Thus, the calculated onset temperature is misleading as its definition cannot be applied properly.

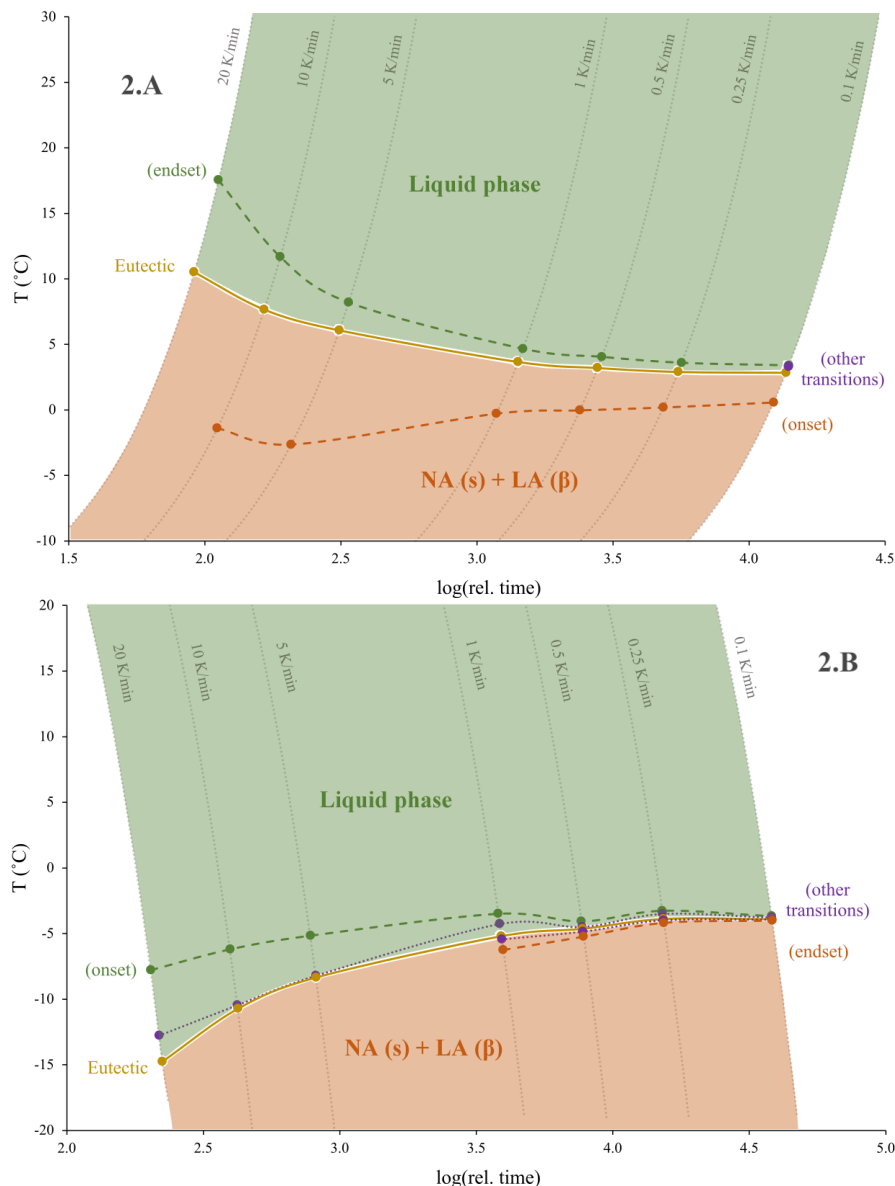


Figure 2: DTTT diagram of LA+NA $x=0.16$, eutectic point (2.A, heating steps; 2.B, cooling steps)

Looking closely at the diagram, an unexpected transition is identified at the heating rate of 0.1 K/min, marked with a purple dot. This second peak convoluting with the eutectic peak is not caused by the noise of the measurement. An example of peaks produced by measuring noise can be observed somewhere else in the thermogram, being remarkably smaller than this convoluted peak. This behaviour is repeated in the

thermogram of the other measured samples with LA+NA $x=0.16$, so the contamination hypothesis is discarded too.

The cooling DTTT diagram of the same sample shown in Figure 2.B also sheds light in this matter. In addition to the expected eutectic peak, other small peaks convoluted appear in the thermogram, depicted with purple markers and dotted lines in the diagram. Though narrow solidification peaks appear in the thermograms at slower heating rates due to the supercooling effect, the solidification peak present traces of small peaks convoluted with it. A reasonable explanation for this is the fact that the eutectic concentration is not perfectly prepared, and it deviates from the behaviour of a pure compound with a single clean peak, as should be expected. This will be verified in future research preparing another eutectic concentration and repeating the measurement.

The DTTT diagrams of LA+NA $x=0.25$, however, could deny this hypothesis. Here, a clear unexpected phase transition is observed in the heating DTTT diagram shown in Figure 3.A, in the range of 1 to 0.25 K/min. This phenomenon also occurs in the other measured samples, discarding again the explanation of possible sample contamination. These unexpected transitions are also noted in the cooling DTTT diagram, shown in Figure 3.B, what means that these transitions are part of the phase change process.

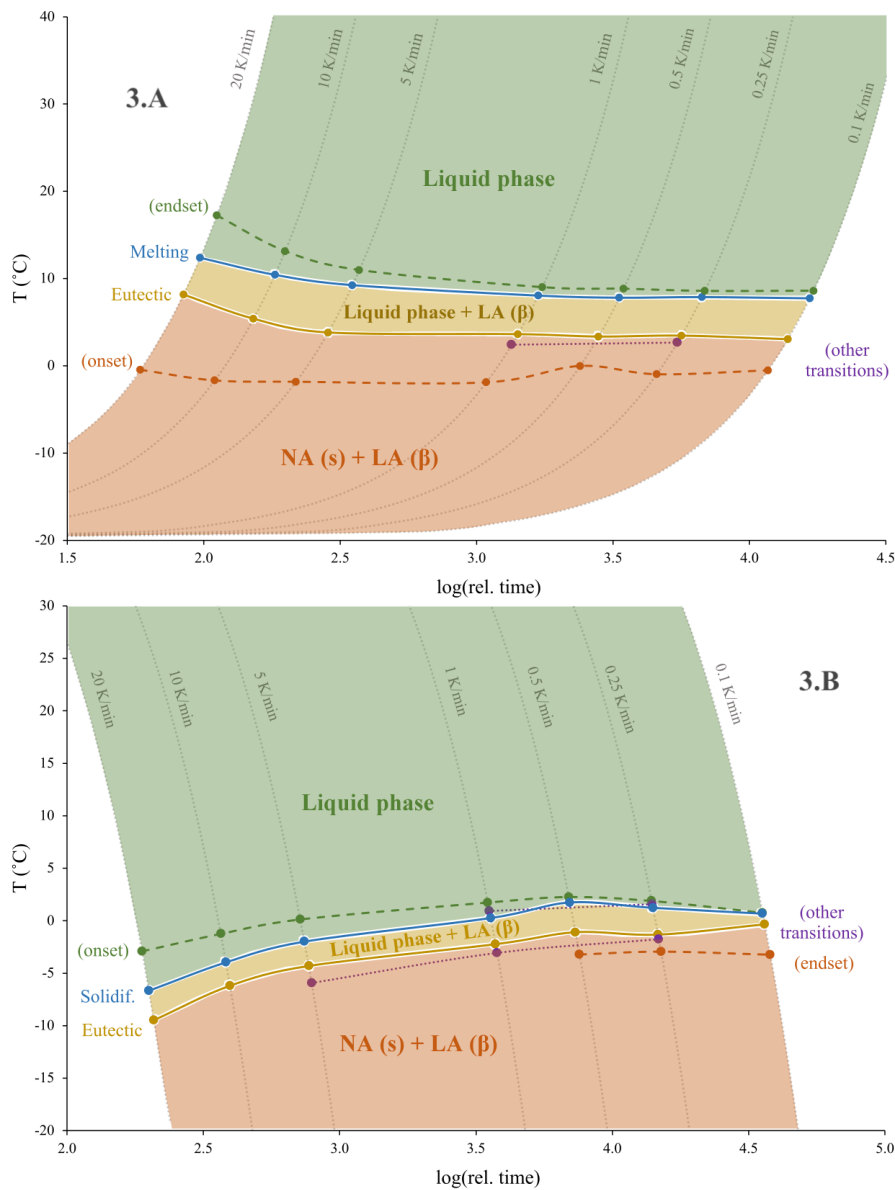


Figure 3: DTTT diagram of LA+NA $x=0.25$ (2.A, heating steps; 2.B, cooling steps)

In Wang et al. (2017), a heating rate of 5 K/min was used to perform all the measurements and generate the phase diagram of the mixture. Almost no unexpected phase transitions were found at the heating rate of 5 K/min in the DTTT diagrams developed for this work, being only found at the lowest heating/cooling rates (under 1 K/min). In these terms, our results match with the results reported by Wang et al. (2017). These extra peaks in the thermogram at lower heating rates could indicate that the phase diagram of the mixture LA+NA is more complex than expected, a possibility when the phase diagram is created based only in DSC data. Fourier-transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) technology is used by Wang et al. (2017) to study changes in the chemical structure of the mixture LA+NA after several cycles, but only at $x=0.96$ and with no phase detection purposes intended. Thus, a possible explanation is that the mixture LA+NA manifest a behaviour similar to the eutectic + peritectic system proposed by Wang et al. (2017), but with other phase transitions only detected at lower heating rates due to peak overlapping. Complementary techniques and crystallographic knowledge could validate this hypothesis, but it falls out of the scope of this work, though results support the suggestion that slower heating rates, below 1 K/min, can provide more precise phase diagrams when only a DSC is used for the measurements.

However, another topic may benefit more from the conclusions of this work, as it could be the first step towards the development of a standard methodology for the cycling stability of PCMs. Wang et al. (2017), as an example, performed the cycles of the PCM samples at a heating rate of 5 K/min. However, the reported stability of the LA+NA mixture can be different if performed at lower heating rates, in which the PCM undergoes more phase transitions than the expected. Different thermograms at different heating rates mean different structural behaviour during the phase change. Thus, slower heating rates can lead to a shorter service life of the PCM when undergoing thousands of cycles. If this hypothesis is true, this information should be taken into account when evaluating PCM cycling stability of materials with an unknown final application, with a balance between measuring time and researching efficiency.

This is only the first step, as this work will be extended in the future. Higher concentrations of the mixture should be measured to check if unexpected phase transitions occur also when the melting process undergoes the peritectic step. Other mixtures will also be measured to verify if this phenomenon repeats in other PCMs. With time and experience, the methodology is expected to be improved. Other information will be reported too, such as phase diagrams and Tammann plots, to validate the information provided by the DTTT diagrams.

3. CONCLUSIONS

The measurement of three concentrations of the mixture LA+NA has been conducted at seven heating/cooling rates to depict the information provided and apply the TTT diagrams to the characterisation of PCMs, leading to the creation of a new kind of graphs, called Dynamic TTT (DTTT) diagrams. Some expected behaviours of the measured materials have been observed, such as the constancy of the onset temperature through different heating rates and the effect of supercooling. However, these diagrams also show that, at heating/cooling rates lower than 1 K/min, unexpected phase transitions occur, as slow rates allow enough time for the PCM to change phases with less overlapping of peaks in the DSC thermogram. Further research needs to be conducted. If this hypothesis is validated in the future, it can provide useful information for developing a standard methodology for measuring PCM cycling stability.

These results are just the beginning of an ongoing research on the potential use of DTTT diagrams in the scientific community. Results will be validated and extended soon, and the utility of these graphs will be evaluated more deeply.

ACKNOWLEDGEMENTS

Gabriel Rubio-Pérez wishes to acknowledge the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Spain) for the funding of his doctoral scholarship.

REFERENCES

- Bessa, L.C.B.A., Robustillo, M.D., Meirelles, A.J. de A., Pessôa Filho, P. de A., 2019. (Solid + liquid) equilibrium of binary mixtures containing ethyl esters and p-xylene by differential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim*, 137, 2017–2028.
- Branco, N.F.M., Lobo Ferreira, A.I.M.C., Ribeiro, J.C., Santos, L.M.N.B.F., Coutinho, J.A.P., 2020. Understanding the thermal behaviour of blends of biodiesel and diesel: Phase behaviour of binary mixtures of alkanes and FAMES. *Fuel*, 262, 116488.
- Calderón, A., Barreneche, C., Hernández-Valle, K., Galindo, E., Segarra, M., Fernández, A.I., 2020. Where is Thermal Energy Storage (TES) research going? – A bibliometric analysis. *Solar Energy*, 200, 37–50.
- Costa, M.C., Boros, L.A.D., Coutinho, J.A.P., Krähenbühl, M.A., Meirelles, A.J.A., 2011. Low-Temperature Behavior of Biodiesel: Solid–Liquid Phase Diagrams of Binary Mixtures Composed of Fatty Acid Methyl Esters. *Energy Fuels*, 25, 3244–3250.
- Costa, M.C., Rolemberg, M.P., Boros, L.A.D., Krähenbühl, M.A., Oliveira, M.G. de, Meirelles, A.J.A., 2007. Solid-Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 52, 30–36.
- E37 Committee, 2016. Test Method for Temperature and Enthalpy Measurement Validation of Differential Scanning Calorimeters. ASTM International.
- Elias, C.N., Stathopoulos, V.N., 2019. A comprehensive review of recent advances in materials aspects of phase change materials in thermal energy storage. *Energy Procedia*, 161, 385–394.
- Frazzica, A., Cabeza, L.F., 2019. Recent Advancements in Materials and Systems for Thermal Energy Storage - An Introduction to Experimental Characterization Methods. Springer, Cham, Switzerland, 242 p.
- Jouhara, H., Żabnieńska-Góra, A., Khordehghah, N., Ahmad, D., Lipinski, T., 2020. Latent thermal energy storage technologies and applications: A review. *International Journal of Thermofluids*, 5–6, 100039.
- Konuklu, Y., Ostry, M., Paksoy, H.O., Charvat, P., 2015. Review on using microencapsulated phase change materials (PCM) in building applications. *Energy Build.*, 106, 134–155.
- Lu, N., Kang, J., Shahani, A.J., 2021. Origins of Non-random Particle Distributions and Implications to Abnormal Grain Growth in an Al-3.5 Wt Pct Cu Alloy. *Metall Mater Trans A*, 52, 914–927.
- 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, 20.
- Navarro, L., Solé, A., Martín, M., Barreneche, C., Olivieri, L., Tenorio, J.A., Cabeza, L.F., 2019. Benchmarking of useful phase change materials for a building application. *Energy and Buildings*, 182, 45–50.
- Nazir, H., Batool, M., Bolivar Osorio, F.J., Isaza-Ruiz, M., Xu, X., Vignarooban, K., Phelan, P., Inamuddin, Kannan, A.M., 2019. Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 129, 491–523.
- Robustillo, M.D., Bessa, L.C.B.A., Pessôa Filho, P. de A., 2021. Solid-liquid equilibrium of binary and ternary systems formed by ethyl laurate, ethyl palmitate and decylbenzene. *Fluid Phase Equilib.* 530, 112874.
- Rodrigues, M.C.M., Garcin, T., Militzer, M., 2021. In-situ measurement of α formation kinetics in a metastable β Ti-5553 alloy using laser ultrasonics. *Journal of Alloys and Compounds*, 866, 158954.
- Sohrabi, N., Schawe, J.E.K., Jhabvala, J., Löffler, J.F., Logé, R.E., 2021. Critical crystallization properties of an industrial-grade Zr-based metallic glass used in additive manufacturing. *Scripta Materialia*, 199, 113861.
- Wang, Z., Sun, J., Xie, S., Ma, G., Jia, Y., 2017. Thermal Properties and Reliability of a Lauric Acid/Nonanoic Acid Binary Mixture as a Phase-Change Material for Thermal Energy Storage. *Energy Technol.*, 5, 2309–2316.

ADDITIONAL PAGE

ANSWER TO REVIEWER 1:

- The formula of LA has been changed to $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ instead of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$.
- Element “x” in section 2.2 has been renamed as mass fraction instead of mass percentage.
- In section 2.3, “LA” has been changed to “NA”, as this is the compound the text is describing.

Thank you for all the corrections that have improved the quality of the paper.

ANSWER TO REVIEWER 2:

Thank you for your suggestion of renaming the diagram. This shows the potential interesting that this diagram can have for the scientific community. To define more precisely the diagram and to follow the advice of the reviewer, the name of the diagram has been changed to Dynamic Temperature-Time-Transformation (DTTT) diagram. The term “Dynamic” is used following the terminology used in the DSC technique that describes the process of changing the temperature at a constant heating/cooling rate, the kind of process used in this case to depict the DTTT diagram, in contrast with isothermal processes. Also, this term helps the reader to understand that, though the idea of these diagrams is rooted in the metallurgy TTT diagrams, as the reviewer suggested, the heating/cooling process does not take place at constant temperatures, but under conditions of changing temperature.

Thus, the title and the abstract of the paper have been changed to include this new name, as well as all the references in the main body of the paper. Also, an explanation has been added on the reason why this name is chosen to introduce this change on the paper but also keep its coherence.

12CNIT-2022 - EXTENDED ABSTRACT

Thermophysical Study of Binary Mixtures of Organic Compounds as Potential Base Material for Nano Enhanced Phase Change Materials

Gabriel Rubio-Pérez¹, Rebeca Salgado-Pizarro², Adela Svobodova-Sedlackova², Natalia Muñoz-Rujas¹, Fernando Aguilar¹, Camila Barreneche²

¹ Dept. Electromechanical Engineering, Universidad de Burgos (EPS Vena), Av. Cantabria s/n, Burgos (Spain), e-mail: grubio@ubu.es, nmrujas@ubu.es, faguilar@ubu.es

² Grup de disseny i Optimització de processos i materials (DIOPMA), Universitat de Barcelona (Facultat de Química), Carrer de Martí i Franquès, 1-11, Barcelona (Spain), e-mail: rsalgado@ub.edu, adela.svobodova@ub.edu, c.barreneche@ub.edu

Keywords: PCM; NEPCM; Thermophysical properties; DSC

TOPIC: THERMO-PHYSICAL PROPERTIES OF MATERIALS AND FLUIDS

1. Introduction

Though the European continent is currently transitioning from Horizon 2020 to Horizon Europe, the transition towards cleaner energy production systems still has a key role in the pillars that set the bases of these programs against global warming. Renewable energies have led this energetic transition over the last decades, as well as other complementary techniques. One of them, Thermal Energy Storage (TES), is the main topic of a still-growing considerable number of publications, especially latent heat TES and Phase Change Materials (PCM) [1].

Among all the materials with potential use as PCM, organic compounds like Fatty Acids (FA), Fatty Acid Esters (FAE) and their eutectics present appealing properties such as high phase change enthalpy, thermal and chemical stability and low supercooling [2,3]. However, they also have disadvantages that must be considered, such as low thermal conductivity, a problem usually solved by mixing the PCM with nanoparticles to produce the so-called Nano Enhanced Phase Change Materials (NEPCM).

In this work, six organic compounds and their eutectic mixtures are evaluated by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to determine their potential use as favorable base materials to produce NEPCM. Results are evaluated and a decision is taken on the more suitable mixtures to produce NEPCM in further research.

2. Materials and methods

A Mettler Toledo DSC822e, located in the *Grup de Disseny i Optimització de Processos i Materials* (DIOPMA) at the University of Barcelona (Spain), was used to perform all the measurements in this work. All the pure compounds employed to prepare the eutectic mixtures were the following: Capric Acid (CA, C₁₀H₂₀O₂), Palmitic Acid (PA, C₁₆H₃₂O₂), Ethyl Myristate (EM, C₁₆H₃₂O₂), Ethyl Stearate (ES, C₂₀H₄₀O₂), Methyl Palmitate (MP, C₁₇H₃₄O₂) and Methyl Stearate (MS, C₁₉H₃₈O₂), all of them purchased from Sigma Aldrich. A total of eight eutectic mixtures were prepared, binary mixtures of a FA with a FAE. The eutectic concentrations were determined according to the predictions of the solid-liquid equilibrium of an ideal eutectic system [4].

3. Results and discussion

The onset and peak temperatures, as well as the phase change enthalpy of all the eutectics, measured using the DSC, are listed in Table 1.

Table 1. Thermophysical properties of the measured eutectics.

Eutectic	Onset T (°C)	Peak T (°C)	Enthalpy (J/g)	Eutectic	Onset T (°C)	Peak T (°C)	Enthalpy (J/g)
EM+CA	8.52	13.48	159.23	MP+CA	19.02	24.33	172.38
EM+PA	11.28	16.84	157.61	MP+PA	25.87	30.94	178.61
ES+CA	21.83	27.46	153.94	MS+CA	23.56	28.16	167.60
ES+PA	31.19	37.20	172.57	MS+PA	37.00	42.72	192.37

The lowest melting temperature is found in the eutectic EM+CA, showing an appealing potential use for refrigeration applications. While higher phase change temperatures are found in ES+PA and MS+PA, mixtures ES+CA, MP+CA, MP+PA and MS+PA show melting temperatures close to the room temperature. From all of them, a well-defined single peak in the DSC curve is found in the eutectics ES+CA, MP+CA and MP+PA. Thus, the mixtures selected as base materials for NEPCM that will be studied in further research are EM+CA, ES+CA, MP+CA and MP+PA.

4. Conclusions

Four eutectic mixtures of a FA and a FAE have been selected after a study by means of DSC to develop and characterize NEPCM in further research: EM+CA, ES+CA, MP+CA and MP+PA.

Acknowledgments

This work is part of the Doctoral Thesis of Gabriel Rubio-Pérez, funded by the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Spain).

This work is part of a national research stay of Gabriel Rubio-Pérez at the DIOPMA research during the period of September and October 2021.

This work is partially supported by the Agencia Estatal de Investigación (AEI) of the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RED2018-102431-T)

References

- [1] L.F. Cabeza, A. de Gracia, G. Zsembinszki, E. Borri (2021) Perspectives on thermal energy storage research. *Energy*. 231 120943.
- [2] A. Al-Ahmed, M.A.J. Mazumder, B. Salhi, A. Sari, M. Afzaal, F.A. Al-Sulaiman (2021) Effects of carbon-based fillers on thermal properties of fatty acids and their eutectics as phase change materials used for thermal energy storage: A Review. *Journal of Energy Storage*. 35 102329.
- [3] G. Rubio-Pérez, N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, R. Ravotti, L. Müller, E. Montero (2021) Evolution of the Study of Phase Diagram of Binary and Ternary Mixtures Involving Fatty Acid Esters. *Materials*. 14 (2), 369.
- [4] N.F.M. Branco, A.I.M.C. Lobo Ferreira, J.C. Ribeiro, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P.



XII National and y III International



Conference on Engineering Thermodynamics

Coutinho (2020) Understanding the thermal behaviour of blends of biodiesel and diesel: Phase behaviour of binary mixtures of alkanes and FAMES. *Fuel*. 262 116488.

IMPRES 2022 - Abstract

TITLE: Thermal Analysis of the Nano-Enhanced Phase Change Material (NEPCM) Methyl Palmitate / Capric Acid eutectic mixture with SiO₂ nanoparticles.

AUTHORS: Gabriel Rubio-Pérez, Rebeca Salgado-Pizarro, Adela Svobodova-Sedlackova, Natalia Muñoz-Rujas, Fernando Aguilar, Camila Barreneche, Ana Inés Fernández

In the current energy transition toward greener energies, international initiatives such as Horizon Europe keep on putting the spotlight on renewable energies and other complementary techniques capable of improving their performance. One of these techniques is Thermal Energy Storage (TES), which has proven itself as a necessary tool with the capacity – like other kinds of energy storage – to solve issues such as the intermittence and the discontinuity of renewable energies, especially when heat is involved in the process (e.g., solar energy).

Among all the materials used as Phase Change Materials (PCM) for Latent Heat TES (LHTES), Fatty Acids (FA) and Fatty Acid Esters (FAE) present some advantages such as high phase change enthalpy, thermal and chemical stability, and low supercooling. Eutectic mixtures can also be prepared with these compounds, with all their advantages, though mixtures of FA with FAE are hardly ever studied. Nevertheless, these eutectics have the potential to be used as PCM too, as well as the possibility of being improved with nanoparticles to produce Nano-Enhanced Phase Change Materials (NEPCM).

In this work, the eutectic mixture of Methyl Palmitate and Capric Acid (MP+CA) is enhanced with SiO₂ nanoparticles, and its properties are compared to the non-enhanced eutectic mixture to evaluate how these properties are affected by the nanoparticles. Differential Scanning Calorimetry (DSC), thermal conductivity and Infra-Red Spectroscopy (IR) are the selected techniques to evaluate the potential use of this NEPCM in TES systems.

Anexo 3

Contrato predoctoral


MINISTERIO DE POLÍTICA TERRITORIAL Y FUNCIÓN PÚBLICA

Según los datos que constan en el nombramiento del/de la titular de la presente Hoja de Servicios, ha sido destinado/a al puesto de trabajo que a continuación se indica, quedando inscrito/a en el Registro Central de Personal

1. DATOS DEL TRABAJADOR/A

NIP: 71301761 **D.N.I./N.I.E./PASAPORTE/OTRO:** **N.R.P.:** 7130176168 Y002800121
APELLIDOS Y NOMBRE: RUBIO PEREZ GABRIEL
TIPO DE RELACIÓN DE SERVICIOS: PERSONAL LABORAL DOCENTE O INVESTIGADOR DE UNIVERSIDADES DE DURACION DETERMINADA
JORNADA: A TIEMPO COMPLETO
SITUACIÓN LABORAL: SERVICIO ACTIVO
MODALIDAD: OCUPANDO PLAZA O PUESTO

2. DATOS DEL PUESTO DE TRABAJO O PLAZA

DENOMINACIÓN: PERSONAL INVESTIGADOR EN FORMACION
MINISTERIO / ORG. / ENTE: UNIVERSIDADES
UNIVERSIDAD DE BURGOS

PROVINCIA: BURGOS **LOCALIDAD:** BURGOS
PROV.RESIDENCIA: **LOC. RESIDENCIA:**
CONVENIO: II C.C. DEL PERSONAL LABORAL DOCENTE E INVESTIGADOR DE LAS UNIVERSIDADES PUBLICAS DE BURGOS
GRUPO PROFESIONAL: **ÁREA FUNCIONAL:**
CATEGORÍA / ACTIVIDAD: PERSONAL INVESTIGADOR EN FORMACION
ESPECIALIDAD:

3. DATOS DEL CONTRATO

FECHA DE CONTRATACION: 30 DE SEPTIEMBRE DE 2019
FECHA FIN DE CONTRATO: 29 DE SEPTIEMBRE DE 2023

Madrid, 15 de octubre de 2019

Subdirectora Adjunta del Registro Central de Personal

Fdo.: Cristina Fernández Ordás



CONTRATO PREDOCTORAL

MINISTERIO DE TRABAJO Y ASUNTOS SOCIALES



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Código de contrato

POR LA EMPRESA

Código de Cuenta Cotización a la Seguridad Social					Q0968272E				
Régimen	Cód. prov	Número	Dig. control						
0 1 1 1	09	1005265	59						

Tiempo Completo

4	0	4
---	---	---

Don/a	MANUEL PEREZ MATEOS		NIF/NIE	13069306Q		En concepto de	RECTOR	
Nombre o Razón Social	UNIVERSIDAD DE BURGOS		CIF/NIF/NIE	Q0968272E		Actividad Económica	ENSEÑANZA	
Domicilio Social	C/ Valladolid s.n.		Localidad	BURGOS		C. Postal	09001	
Domicilio del centro de trabajo	Plaza de la infanta doña Elena s/n		Localidad	BURGOS		C.Postal		
						Nº total de trab. en plantilla		
						Nº trab. Centro de trabajo		

EL TRABAJADOR/A

Don/a	RUBIO PEREZ, GABRIEL		Nº afiliación S.S.			Nivel de estudios Terminados	Código	MASTER		0 A	
Fecha de nacimiento	D.N.I (PASAPORTE)	Domicilio		Nacionalidad							
17/04/1994	71301761J	CL ARRIEROS NUM. 7 CARDEÑADIJO 09194 (BURGOS)		ESPAÑA							

El contratado/a es: Menor 30 años
 Mayor 30 años

DECLARAN

Que el empleador es Universidad Pública, perceptora de fondos cuyo destino incluya la contratación de personal investigador o para el desarrollo de los programas propios de I+D+I.

Que el investigador/a está en posesión de: Título de Licenciado, ingeniero, arquitecto, graduado universitario con grado de al menos 300 créditos o master universitario o equivalente y hayan sido admitidos a un programa de doctorado.

Que reúnen los requisitos exigidos para la celebración del presente contrato y, en consecuencia acuerdan formalizarlo con arreglo a las siguientes:

CLÁUSULAS

Primera: La persona contratada prestará sus servicios como Investigador contratado, al haber sido seleccionado de acuerdo con la Convocatoria " Resolución de 4 de octubre de 2018, de la Secretaría de Estado de Universidades, Investigación Desarrollo e Innovación, por la que se convocan ayudas para la formación de profesorado universitario, en el marco del Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación 2017-2020" y " Resolución de la Secretaría de Estado de Universidades, Investigación, Desarrollo e Innovación por la que se conceden ayudas para contratos predoctorales para la Formación de Profesorado Universitario, de los subprogramas de Formación y Movilidad dentro del Programa Estatal de Promoción del Talento y su Empleabilidad. (Publicada en la web del Ministerio el 02/09/2019)", Incluido en el grupo profesional/categoría/nivel profesional PERSONAL INVESTIGADOR EN FORMACIÓN (00121).

Segunda: La jornada de trabajo será a tiempo completo: La jornada de trabajo será equivalente a las horas semanales prestadas de acuerdo con el régimen de horarios, permisos y licencias establecidos para el resto de los trabajadores del Centro de Trabajo.

Tercera: La duración del presente contrato se extenderá desde el 30/09/2019 hasta 29/09/2023, (ver cláusulas particulares y observaciones). Se establece un período de prueba que será el que determine el Convenio de aplicación respetando, en su caso, lo dispuesto en el Estatuto de los Trabajadores. Las situaciones de incapacidad temporal, riesgo durante el embarazo, maternidad, adopción o acogimiento, riesgo durante la lactancia y paternidad, suspenderán el cómputo de la duración del contrato, de conformidad con lo establecido en el artículo 21.c) de la Ley 14/2011, de 1 de junio y la normativa que la desarrolle y sea aplicable.

Cuarta: El/la investigador/a percibirá una retribución que se detalla en los siguientes conceptos salariales:

SALARIO BRUTO ANUAL: Según se detalla:

Sin perjuicio del importe delimitado para la ayuda en la convocatoria arriba indicada, el salario que percibirá la persona contratada ha de ser acorde con lo dispuesto en el art. 7 del Real Decreto 103/2019, de 1 de marzo, por el que se aprueba el Estatuto del personal investigador predoctoral en formación.

Para el establecimiento de las retribuciones anteriores se tomará como referencia mínima la categoría correspondiente al Grupo 1 de personal laboral de la tabla salarial recogida en el convenio único de personal laboral de la Administración General del Estado.

Por Resolución de 13 de mayo de 2019, de la Dirección General de Trabajo, se publica el IV Convenio colectivo único para el personal laboral de la Administración General del Estado (BOE 17/05/2019), la retribución para el Grupo 1 asciende a 28.799,26 € /año en 14 pagas. Tomando como base dicha retribución quedaría:

1ª y 2ª ANUALIDAD: La retribución de este contrato no podrá ser inferior al 56 % del salario fijado para el Grupo 1 del convenio citado. Por consiguiente la retribución de estas dos anualidades será 1.173 € / mes (14 pagas).

3ª ANUALIDAD: 60 %: 1.234,25 € / mes (14 pagas).

4ª ANUALIDAD: 75 %: 1.542,82 € / mes (14 pagas).

Los costes laborales serán imputados inicialmente a la aplicación presupuestaria: **FPUC18-461AA-692.01**

Quinta: Las vacaciones anuales serán de veintidós días hábiles de vacaciones por cada año completo de servicios o la parte proporcional que corresponda por el tiempo de servicios prestado.

Sexta: El contrato de trabajo se celebra para la realización de tareas de investigación en el ámbito de un proyecto específico y novedoso: **“Investigación sobre el equilibrio de fases de nuevos materiales y fluidos renovables para usos energéticos mediante técnicas experimentales.”**

Para el desarrollo de la actividad investigadora se estará a lo estipulado en las bases de la convocatoria por la que se seleccionó al investigador/a, respetando en todo momento las normas de funcionamiento del centro y departamento al que se adscribe. Adscribiéndose a estos efectos al **Área de Conocimiento MÁQUINAS Y MOTORES TÉRMICOS Departamento de ING. ELECTROMECAÁNICA. Facultad ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR.**

El responsable del proyecto es: **FERNANDO AGUILAR ROMERO**

Séptima: Que el investigador conoce las obligaciones que se derivan de la normativa de incompatibilidades establecida en la Ley 53/1984, de 26 de diciembre y Real Decreto 598/1985, de 30 de abril, y no se halla incurso en ninguna de las incompatibilidades que en dicha normativa se contemplan. Que tampoco ha sido separado del servicio mediante expediente disciplinario de ninguna de las Administraciones Públicas. El presente contrato será incompatible con el disfrute de cualquier otro contrato laboral.

Dadas las características de la relación de empleo y del alcance de las actividades, programas y proyectos del Organismo, el investigador se compromete expresamente a realizar los desplazamientos necesarios para el desarrollo de los mismos o convenientes para la experiencia científica del investigador, según criterio de la Dirección del proyecto.

Los derechos de propiedad industrial, así como los derechos de carácter patrimonial que integran la propiedad intelectual que puedan generarse durante todo el período se registrarán por lo establecido en la 24/2015, de 24 de julio, de Patentes, y en la Ley 14/2011, de 1 de junio, de la Ciencia, La Tecnología y la Innovación. Tales derechos pertenecerán única y exclusivamente a la Universidad de Burgos.

Octava: Este contrato dará derecho a una reducción del 30% de la cuota empresarial por contingencias comunes durante la duración del contrato.

Novena: El presente contrato se registrará por la Ley 14/2011 de 1 de junio de la Ciencia, la Ley Orgánica 6/2001 de 21 de diciembre, de Universidades, la Ley Orgánica 4/2007, de 12 de abril, por la que se modifica la Ley Orgánica 6/2001 de 21 de diciembre, de Universidades, el Real Decreto 67/2013, de 17 de octubre, por el que desarrolla la regulación del régimen del personal docente e investigador contratado en las Universidades Públicas de Castilla y León, los Estatutos de la Universidad de Burgos, aprobados por Acuerdo 262/2003 de 26 de diciembre de la Junta de Castilla y León, el Convenio Colectivo del Personal Laboral Docente e Investigador de las Universidades Públicas de Castilla y León (B.O.C y L. de 18 de mayo de 2015) según lo dispuesto en el punto 4.2 del mismo. Así mismo le será aplicable toda la normativa que en desarrollo de la Ley Orgánica 6/2001 sea aprobada por los órganos competentes, el estatuto de los trabajadores y demás legislación que le sea de aplicación.

CLAUSULAS ADICIONALES AL CONTRATO

1.- Las ayudas a la FPU se extinguirán por las siguientes circunstancias:

- a) el vencimiento del contrato predoctoral cuando no sea prorrogado
- b) el transcurso del periodo máximo de duración de la ayuda
- c) la salida de las personas beneficiarias del programa de doctorado
- d) la obtención del título de doctor/a por parte de la persona beneficiaria
- e) la renuncia a que se refiere el artículo 35
- f) la revocación como causa de incumplimientos a que se refiere el artículo 51.5

2.- La actividad desarrollada por las personas beneficiarias de ayudas de FPU, como personal investigador predoctoral en formación, será evaluada anualmente por la Comisión Académica del Programa de Doctorado o en su caso de la escuela de doctorado

3.- A la finalización del contrato, no se recibirá la indemnización, de acuerdo con la legislación vigente.

Financiado por parte del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades.

En BURGOS, a 30 de septiembre de 2019

El/la trabajador/a,



Firmado: GABRIEL RUBIO PEREZ



El Rector,



Firmado: MANUEL PÉREZ MATEOS



ANEXO AL CONTRATO SUSCRITO EN FECHA 30 DE SEPTIEMBRE DE 2019, ENTRE LA
UNIVERSIDAD DE BURGOS Y D. GABRIEL RUBIO PÉREZ

En fecha 30 de septiembre de 2019 se celebró contrato de trabajo entre la Universidad de Burgos, suscrito por el Rector de la Universidad de Burgos y la trabajadora D. Gabriel Rubio Pérez, con DNI 71301761J, contrato suscrito al haber sido seleccionada de acuerdo con la convocatoria *“ Resolución de 4 de octubre de 2018, de la Secretaría de Estado de Universidades, Investigación Desarrollo e Innovación, por la que se convocan ayudas para la formación de profesorado universitario, en el marco del Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación 2017-2020” y “ Resolución de la Secretaría de Estado de Universidades, Investigación, Desarrollo e Innovación por la que se conceden ayudas para contratos predoctorales para la Formación de Profesorado Universitario, de los subprogramas de Formación y Movilidad dentro del Programa Estatal de Promoción del Talento y su Empleabilidad. (Publicada en la web del Ministerio el 02/09/2019)”*.

Ambas partes acuerdan modificar el contrato los siguientes términos:

Nº de Seguridad Social: 091013772918

Donde dice:

Novena: El presente contrato se regirá por la Ley 14/2011 de 1 de junio de la Ciencia, la Ley Orgánica 6/2001 de 21 de diciembre, de Universidades, la Ley Orgánica 4/2007, de 12 de abril, por la que se modifica la Ley Orgánica 6/2001 de 21 de diciembre, de Universidades, el Real Decreto 67/2013, de 17 de octubre, por el que desarrolla la regulación del régimen del personal docente e investigador contratado en las Universidades Públicas de Castilla y León, los Estatutos de la Universidad de Burgos, aprobados por Acuerdo 262/2003 de 26 de diciembre de la Junta de Castilla y León, el Convenio Colectivo del Personal Laboral Docente e Investigador de las Universidades Públicas de Castilla y León (B.O.C y L. de 18 de mayo de 2015) según lo dispuesto en el punto 4.2 del mismo. Así mismo le será aplicable toda la normativa que en desarrollo de la Ley Orgánica 6/2001 sea aprobada por los órganos competentes, el estatuto de los trabajadores y demás legislación que le sea de aplicación.

Debe decir:

Novena: El presente contrato se regirá por la Ley 14/2011 de 1 de junio de la Ciencia, la Ley Orgánica 6/2001 de 21 de diciembre, de Universidades, la Ley Orgánica 4/2007, de 12 de abril, por la que se modifica la Ley Orgánica 6/2001 de 21 de diciembre, de Universidades, el Real Decreto 67/2013, de 17 de octubre, por el que desarrolla la regulación del régimen del personal docente e investigador contratado en las Universidades Públicas de Castilla y León, los Estatutos de la Universidad de Burgos, aprobados por Acuerdo 262/2003 de 26 de diciembre de la Junta de Castilla y León, el Convenio Colectivo del Personal Laboral Docente e Investigador de las Universidades Públicas de Castilla y León (B.O.C y L. de 18 de mayo de 2015) según lo dispuesto en el punto 4.2 del mismo. Así mismo le será aplicable toda la normativa que en desarrollo de la Ley Orgánica 6/2001 sea aprobada por los órganos competentes, el estatuto de los trabajadores y demás legislación que le sea de aplicación. También le será aplicable el Real Decreto 103/2019, de 1 de marzo, por el que se aprueba el Estatuto del personal investigador predoctoral en formación.

En las cláusulas adicionales

Donde dice:

Financiado por parte del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades.

Debe decir:

Financiado por parte del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, la cantidad financiada son 1.173 € - en 14 pagas durante toda la duración del contrato, o su equivalente (1.358,50 €) en 12 pagas.

Burgos, 11 de octubre de 2019

EL RECTOR,

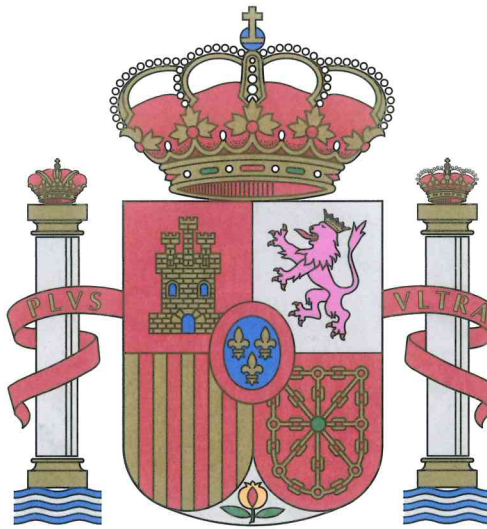


Fdo.: Manuel Pérez Mateos

LA TRABAJADORA,

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'GABRIEL RUBIO PÉREZ'.

Fdo.: Gabriel Rubio Pérez



HOJA DE SERVICIOS

de D. GABRIEL RUBIO PEREZ

CONTRATADO LABORAL con fecha 30 de SEPTIEMBRE de 2019

y con Número de Registro de Personal 7130176168 Y002800121

sujeto al Convenio

II C.C. DEL PERSONAL LABORAL DOCENTE E INVESTIGADOR DE LAS UNIVERSIDADES PUBLICAS DE CASTILLA Y LEON

con la siguiente clasificación profesional

categoria / actividad

PERSONAL INVESTIGADOR EN FORMACION

con tipo de relación de servicios **PERSONAL LABORAL DOCENTE O INVESTIGADOR DE UNIVERSIDADES DE DURACION DETERMINADA**

En su virtud expido la presente Hoja de Servicios que acredita su relación de trabajo con la Universidad.

Firmado en

Burgos

a

29 - X - 2019

por

El Rector,
P.D. El Vicerrector de
Personal Docente e Investigador;
R.R. 14/06/2016, B.O.C. y L. 16/05/2016



Fdo.: José María Cámara Nebreda

INFORMACIÓN ADMINISTRATIVA

El presente documento corresponde a la hoja de su título administrativo de funcionario de carrera (o su hoja de servicios para el resto del personal) es fiel reflejo del acto administrativo correspondiente firmado por la autoridad competente.

Este documento está realizado con papel tipo moneda y con la marca al agua del escudo nacional, además de ser producto de una ajustada programación y automatización en la emisión del mismo por parte del Registro Central de Personal.

Esta hoja del título debe ser conservada por usted junto con su acreditación inicial y el resto de los impresos, lo que conforma su expediente personal al igual que el que se conserva en el Registro Central de Personal a través del conjunto de las anotaciones preceptivas que realiza.

Con el presente sistema implantado por el Reglamento del Registro Central de Personal de 1986, se pretende ofrecer un mejor servicio a todo el personal de la Administración del Estado, al mismo tiempo que clarificar, homogeneizar y agilizar los procesos administrativos.

La existencia de la información respecto a su expediente en el Registro Central de Personal supone, además de una norma de obligado cumplimiento, una garantía frente a cualquier tipo de incidencia, pérdida o destrucción de información.

Anexo 4

Certificado de estancia en Suiza

CERTIFICATE OF RESEARCH STAY

GABRIEL RUBIO PEREZ

PhD student and researcher

from the home university:

Universidad de Burgos

has performed an PhD Research Project stay at

Lucerne University of Applied Science and Arts

Department of Engineering and Architecture

Institute of Mechanical Engineering and Energy Technology IME

CC Thermal Energy Storage

from 1 July 2019 to 30 September 2019

The topic of his scientific stay was *Training of thermo-physical properties measurement of Phase Change Materials (PCM) on DSC and TGA.*

Lucerne, 17.10.2019



Prof. Dr. Jörg Worlitschek

Anexo 5

Certificado de estancia en Barcelona



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Dr. Sergi Dosta

Departament de
Ciència dels Materials
i Química Física
Facultat de Química

Carrer Martí i Franquès, 1
7a planta, despatx 718
08028 Barcelona

Tel. +34 934 03 44 49
sdosta@ub.edu
www.ub.edu/materials

Barcelona, 22 de mayo de 2023

A quien corresponda,

Yo, Dr. Camila Barreneche, profesora agregada de la Universidad de Barcelona, Departamento de Ciencia de Materiales y Química Física, declaro que el Sr. Gabriel Rubio Pérez realizó una estancia de investigación en relación con una colaboración que hemos llevado a cabo y que tuvo como objetivo un estudio relacionado con los materiales desarrollados en su tesis doctoral. La estancia se dio en nuestro grupo de investigación (DIOPMA) de la UB durante el periodo comprendido entre el 5 Julio de 2022 y el 30 de Octubre de 2022 y para que así conste firmo la presente carta.

Atentamente,

Dra. Camila Barreneche

Departamento de Ciencia de Materiales y Química Física
Profesora Agregada
Univesitat de Barcelona

Anexo 6

Certificado de actividades formativas en
la Université Abdelmalek Essaadi, en
Tetuán, Marruecos



Tetuán, a 25/11/2021.

CERTIFICADO DE BUENA EJECUCIÓN

Yo, el abajo firmante, Profesor Lahlaouti Mohammed Lhassane, Jefe del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de Tetuán y coordinador del Máster especializado: Ingeniería Energética y medio ambiente "GEE" certifica que:

D. Gabriel Rubio Pérez, doctorando en Ingeniería Termodinámica de Fluidos de la Universidad de Burgos, España, impartió un seminario el 25 de noviembre de 2021 titulado:

“Thermal Energy Storage for the enhancement of use of renewable energies” para estudiantes del Máster GEE, organizado en la Facultad de Ciencias de Tetuán.

Además, **D. Gabriel Rubio Pérez** asistió a una reunión de trabajo con el responsable del Departamento de Física y otros profesores para la futura cooperación científica en el marco del convenio suscrito entre la Universidad Abdelmalek Essaadi y la Universidad de Burgos.

Este certificado fue emitido a petición suya para que sirva y surta los efectos oportunos.

Prof. Lahlaouti Mohammed Lhassane
Jefe del Departamento de Física
Coordinador del Máster Especializado GEE
Responsable del Laboratorio "Energética"

M. El Decano de la Facultad de
Ciencias de Tetuán



Le Chef du Département
de Physique
LAHLAOUTI M^{ed} Lhassane



Pour le Doyen
La Vice Doyenne chargée
de la Recherche Scientifique
et de la Coopération
Signée: Noura AKNIN