

ESTUDIO Y CARACTERIZACION DE MATERIALES  
DE CAMBIO DE FASE DE ORIGEN ORGANICO

Gloria Plaza\* y Luis Saravia\*\*

INENCO#, Universidad Nacional de Salta  
Buenos Aires 177 - 4400 Salta

Resumen

Las posibilidades de uso de materiales de cambio de fase para la acumulación de energía resultan de sumo interés en el acondicionamiento pasivo de viviendas, por cuanto posibilitan disminuir las masas necesarias para la acumulación, dando lugar al diseño de sistemas industrializados.

En este trabajo se estudian materiales de cambio de fase de origen orgánico, específicamente mezclas de ácidos orgánicos o sus ésteres de fácil producción en la Argentina. Estas sustancias son no corrosivas y sus temperaturas de cambio de fase se aproximan a los 20C, resultando muy conveniente en aplicaciones pasivas.

Estos materiales pueden emplearse directamente como revestimiento de paredes mezclándose con cemento o yeso. Se detalla el trabajo realizado hasta el momento con el fin de caracterizar dichos materiales y sus mezclas con materiales de construcción.

Introducción

La búsqueda de materiales que permiten la acumulación de energía por cambio de fase es un tema de investigación de importancia en relación con los sistemas pasivos de acondicionamiento de edificios (1,2).

Los criterios a tener en cuenta para seleccionar un buen material de cambio de fase pueden resumirse en los siguientes puntos:

- a) El punto de fusión debe estar en el rango de interés, esto es 20-30 C para acondicionamiento solar de edificios.

- b) No debe existir suprenfriamiento.
- c) El calor de fusión debe ser grande.
- d) En ciclos de calentamiento y enfriamiento no debe sufrir degradación.
- e) El material debe ser inerte y no tóxico.
- f) El material debe ser barato y disponible.
- g) Debe tener difusividad térmica y capacidad calorífica grande en ambas fases sólida y líquida.
- h) Con el cambio de fase y aumento de temperatura debe existir pequeño cambio de volumen.

Los cambios de fase en estudio pueden ser sólido-líquido o sólido-sólido mientras que los materiales considerados tienen tanto origen inorgánico como orgánico.

En lo que se refiere a sustancias inorgánicas la Tabla 1, (3) resume los materiales que se encuentran en el comercio y algunos en estudio. Ellos se limitan por razones de costo, a compuestos de sodio, calcio y magnesio en la forma de cloruros, carbonatos, nitratos, sulfatos o fosfatos. Estos son fundamentalmente sales hidratadas que se transforman en soluciones acuosas, de las cuales la sal hidratada recristaliza por enfriamiento.

Los materiales de origen inorgánico adquirieron importancia por su alto calor de fusión. Asimismo son no tóxicos, de bajo costo y de fácil adquisición, pero presentan problemas importantes de irreversibilidad del cambio de fase y son corrosivos requiriendo envases especiales. Se han realizado muchos trabajos (4,5,6) para solucionar estos problemas existiendo en el mercado varios productos consistentes en recipientes especiales en los que se encuentran envasadas las sales. Dadas las dificultades que se han detallado en la bibliografía es recomendable el ensayo prolongado en condiciones reales para comprobar su efectividad.

\* Profesional del CONICET

\*\* Investigador del CONICET

# Instituto UNSa.- CONICET

Entre los materiales orgánicos de costo moderado se han estudiado en detalle las parafinas las que son mezclas de hidrocarburos alifáticos subproductos del petróleo. La Tabla II (3) muestra sus propiedades más importantes. Como principales ventajas presentan la falta de corrosión, la reversibilidad del cambio de fase y el alto punto de inflamación. Como desventajas muestran su baja conductividad térmica que dificulta la entrega o extracción del calor y la presencia de subenfriamiento importantes (2,3). Si bien existen parafinas con puntos de fusión cercanos a los 20°C no están fácilmente disponibles en el país.

Se encuentran en investigación sustancias orgánicas de cambio de fase en estado sólido, primeramente consideradas para control de temperatura pasiva de satélites. Sus propiedades se muestran en la Tabla III (3). Su calor de transición se da por un mecanismo de transformación física aún en estudio. Estas sustancias están íntimamente relacionadas a la serie homóloga de polialcoholes y estructuralmente consisten en un átomo de carbono unido a otros cuatro formando un tetraedro. A pesar de su relativo alto calor de fusión presenta la desventaja de su alto costo de adquisición.

Recientemente (7) se ha propuesto el uso de ácidos grasos saturados o sus ésteres, cuyas propiedades se resumen en la Tabla IV (8).

Se trata de ácidos, en su mayoría, de cadena lineal con un número par de átomos de carbono. Los más ampliamente difundidos en la naturaleza son los ácidos: palmítico (C 16), láurico (C 12) y esteárico (C 18). El ácido láurico tiene su origen principal en el coco y grasas de la leche; y el ácido palmítico y esteárico en las grasas vegetales y animales. El ácido esteárico que se encuentra en el comercio tiene un contenido apreciable de ácido palmítico lo que no constituye un inconveniente para este uso.

La esterificación con alcoholes metílico, etílico o butílico amplía mucho el rango de temperaturas de fusión disponible, según se ve en la Tabla V para el caso metílico y etílico. En particular el éster butílico del ácido más común, el esteárico, tiene una temperatura de cambio de fase de 20°C que resulta ideal para el uso directo del material como parte de las paredes de un sistema pasivo tanto de calentamiento como de enfriamiento.

Las principales ventajas potenciales de estos ésteres son:

- a) Su cambio de fase es reversible
- b) No son corrosivos.
- c) Son de producción habitual en la Argentina a bajo costo.
- d) Pueden mezclarse directamente con productos de la construcción (cemento, yeso) para incorporarlos directamente a las paredes como recubrimiento sin necesidad de usar envases. La mezcla mejora la conducción térmica del material evitándose la baja velocidad de transmisión del calor.

A continuación se describirán en detalle los distintos aspectos relacionados con el uso de estos ésteres que han podido ser estudiados hasta el momento.

#### Preparación de los ésteres y de las mezclas

Se han podido localizar en el país fabricantes de los ésteres para fines industriales siendo la industria de la pintura los usuarios habituales en el pasado, aunque actualmente ha sido reemplazado por acetatos. Con el fin de determinar posibles problemas en el material que se adquiere se han hecho algunos ensayos de producción de ésteres.

La esterificación es un proceso sencillo en donde el ácido graso actúa como material de base, el alcohol como reactivo en exceso, el ácido sulfúrico como catalizador y el benceno como formador del azeótropo. El proceso comprende: a) calentamiento a reflujo, b) separación del agua como azeótropo mediante destilación fraccionada, c) lavado del producto. El principal problema que se puede presentar es la transformación parcial del ácido graso por lo que este aparece en el producto. Este aspecto es analizado por la norma IRAM 1102/77. La presencia del ácido es fácilmente detectable mediante estudios de espectro infrarrojo. La Fig. 1 muestra un ejemplo de aparición de ácido esteárico en este arato de butilo.

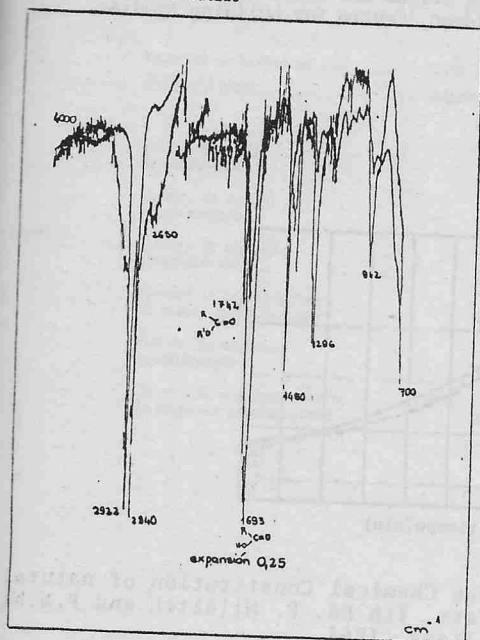
Los ácidos o ésteres se mezclan con materiales de construcción para su uso con un doble propósito:

- a) En esa forma se pueden incorporar a las paredes sin necesidad de usar recipientes especiales abaratando sustancialmente los costos.
- b) Estas sustancias tienen una conductividad térmica baja por lo que su uso en forma pura presenta problemas de velocidad del intercambio térmico. Los materiales como el yeso, cemento

o cal tienen conductividades mayores y permiten mejorar el intercambio.

Fig. 1 :

Espectro Infrarrojo. Determinación de ácido esteárico en el estearato de butilo



La forma más directa de usar las mezclas es aplicarlas como recubrimiento de muros, con lo cual estarían en contacto directo con el aire de la habitación regulando su temperatura por intercambio térmico. Con este fin la mezcla debe presentar propiedades adecuadas. La principal es la de no presentar segregación del éster cuando pase fluido por cambio de fase. Otras son las de poseer las propiedades de resistencia mecánica y adherencia adecuadas para un revestimiento.

Las mezclas se preparan según el siguiente detalle:

- 1 - Se funde el material de cambio de fase.
- 2 - Se lleva el agua y el aglutinante seco a la temperatura de fusión del material de cambio de fase.
- 3 - Se mezcla el material de cambio de fase con el aglutinante, agregando entonces la cantidad adecuada de agua.
- 4 - Se uniformiza la pasta con un buen mezclador y se aplica al material de soporte húmedo.

Una cantidad adecuada de agua evita la

separación de fases, obteniéndose así una buena terminación en el revestimiento de paredes.

Las mezclas con yeso se realizan perfectamente. Los ácidos grasos actúan como retardadores de frague permitiendo un mejor manejo de la misma.

Las mezclas de ácidos con cemento no funcionan ya que aquellos se saponifican con los álcalis del cemento dando productos de alto punto de fusión y consistencia muy blanda. En cambio los ésteres trabajan bien siempre que no contengan ácidos según se discutió en un párrafo previo.

La Tabla VI muestra algunos valores de porcentajes de los distintos materiales en la mezcla que han resultado ser aceptables en los primeros ensayos para el caso del yeso. Se han agregado valores recomendados en literatura para el cemento (7).

### Análisis térmico

Con el fin de caracterizar las mezclas desde el punto de vista térmico es necesario realizar dos tipos de ensayo:

- a) Determinación de temperaturas de fusión y calores correspondientes mediante análisis térmico diferencial. A esos efectos se ha construido un equipo que se describe en otro artículo (9). La Fig. 2 muestra un resultado típico para ésteres en este caso estearato de butilo. Los resultados con muestras de mezclas permitirán determinar la forma en que el agregado de otros materiales cambia el punto de fusión y el calor de cambio de fase.
- b) Ensayos de reversibilidad mediante un horno controlado electrónicamente que permita un ciclaje automático de las muestras alrededor del punto de fusión por tiempos prolongados con el fin de determinar cualquier posible problema de degradación. Este aparato se haya en construcción.

### Conclusiones

Habiéndose detectado la posible conveniencia del uso de ácidos grasos y ésteres como material de cambio de fase para acumulación de calor se han realizado estudios de disponibilidad en el país como las primeras pruebas de ensayo cualitativo, habiéndose encontrado que el uso de estos materiales, en especial el estearato de butilo, es muy factible, sobre todo mezclado con materiales de construcción. Es necesario realizar ahora un estudio sistemático de las mezclas debiéndose llevar a cabo los siguientes

ensayos:

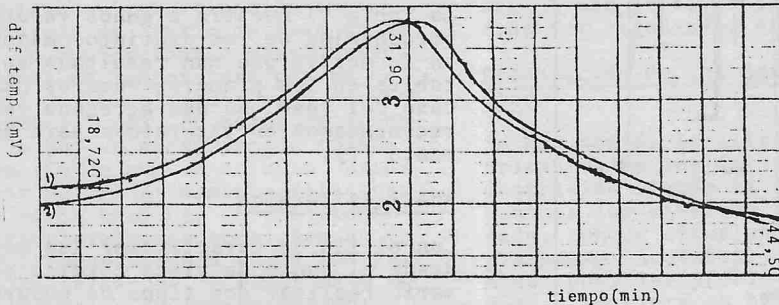
- a) Análisis térmico diferencial
- b) Ensayo de degradación
- c) Resistencia del material
- d) Adherencia

Con este fin se han preparado los distintos equipos y se ha comenzado el trabajo sistemático.

Proc. 15th IECEC, 1980.

6. Thermochemistry of salt hydrates. G. Belton and F. Ajami, Rept. NSF/RAWN/SE/GI27976/TR73/4, Univ. of Pennsylvania, 1973.
7. Stabilcrete: A family of thermal ballast building bricks and blocks. M.M. Shapiro and D. Feldman. Centre for building Studies.

Fig.2: Análisis térmico diferencial-DTA-  
Muestra: Estearato de butilo  
Referencia: Alúmina  
1) Muestra sin tratamiento térmico  
2) Después de un ciclo térmico



#### Referencias

1. Phase-Change storage systems. Philomena G. Gradzka. (Lackheed Missiles and Space Company, Inc. Huntsville, Alabama) Solar Energy Technology Handbook, Part A. W. Dickinson y P. Cheremisinoff Copyright 1980 by M. Dekker.
2. Phase-Change storage in Passive Solar Architecture. C.J. Swet. The 5 National Passive Solar Conference, Oct. 19-26, 1980, V.5.1 Proceedings of the American Section of the International Solar Energy Society Ed by J. Hayes and R. Snyder.
3. Material Research fo Passive Solar Systems: Solid State Phase Change materials. D.K. Benson, J.D. Webb, R.W. Webb, R.W. Burros, J. D.O. Mc Fadden, C. Christensen. Solar Energy Research Institute, March 1985.
4. Thermal Storage for Solar heating and cooling. María Telkes. Proc. Workshop an Solar Energy Storage for heating and cooling of buildings. April 1975.
5. Thermal Energy Storage Using Glauber's Salt: Improved Storage Capacity with Thermal Cycling. S. Marks.
8. The Chemical Constitution of natural Fats. 4th Ed. P. Hilditch and P.N. Williams, 1964.
9. Construcción y calibración de un equipo de análisis térmico diferencial a bajas temperaturas. G. Plaza, L. Saravia, C. Cadena y R. Ashur. A presentarse en la XI Reunión de ASADES, San Luis, 1986.

TABLA I

<u>Material de cambio de fase</u> <u>Sólido-Líquido</u>	<u>Calor latente de</u> <u>Transición</u>	<u>Temperatura de</u> <u>Transición</u>	<u>Densidad del</u> <u>material sólido</u>	<u>Costo del ma-</u> <u>terial bruto</u>
	<u>kJ/kg</u>	<u>°C</u>	<u>kg/m<sup>3</sup></u>	<u>\$/kg</u>
Sulfato de sodio decahidratado	225	32	1464	0.10
Cloruro de calcio hexahidratado	190.8	27	1802	0.145
Cloruro de magnesio hexahidratado	168.6	117	1570	0.32
Cloruro de calcio-bromuro de calcio hexahidratado	140	14	1780	-
Nitrato de magnesio hexahidratado	162.8	89	1636	0.70
Cloruro de magnesio-nitrato de magnesio hexahidratado	132.2	58	1630	0.47

TABLA II

<u>Material de cambio de fase</u> <u>Sólido-Líquido</u>	<u>Calor latente de</u> <u>Transición</u>	<u>Temperatura de</u> <u>Transición</u>	<u>Densidad del</u> <u>material sólido</u>	<u>Costo del ma-</u> <u>terial bruto</u>
	<u>kJ/kg</u>	<u>°C</u>	<u>kg/m<sup>3</sup></u>	<u>\$/kg</u>
<u>Parafina</u>				
Sunoco P 116	209	47	770	-
Eicosano	-	37	-	-
Octadecano	-	28	-	-

TABLA III

<u>Material de cambio de fase</u> <u>Estado Sólido</u>	<u>Calor latente de</u> <u>Transición</u>	<u>Temperatura de</u> <u>Transición</u>	<u>Densidad del</u> <u>material sólido</u>	<u>Costo del ma-</u> <u>terial bruto</u>
	<u>kJ/kg</u>	<u>°C</u>	<u>kg/m<sup>3</sup></u>	<u>\$/kg</u>
Pentaeritritol (PE)	269	188	1390	1.56
Pentaglicerina (PG)	139	89	1220	1.61
Neopentil-glicol (NPG)	119	48	1060	1.30
Mezcla de solución sólida de 60% más 40% PG	76	26	1124	1.46
Forma estable HDPE	188	133	960	-
Porovskitas en capas	42-	0-	1100-	4.40
	146	120	1500	-

TABLA IV : ACIDOS GRASOS SATURADOS

Nombre Sistemático	Nombre Común	Fórmula	P.F.	P.E.
n-Butanoico	Butírico	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 2. \text{CO}_2\text{H}$	- 8°	163°
3-Metil-butanoico	iso-Valérico	$(\text{CH}_3)_2. \text{CH}. \text{CH}_2. \text{CO}_2\text{H}$	-51°	177°
n-Hexanoico	Caproico	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 4. \text{CO}_2\text{H}$	- 4°	205°
n-Octanoico	Caprílico	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 6. \text{CO}_2\text{H}$	+16°	239°
n-Decanoico	Capríco	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 8. \text{CO}_2\text{H}$	31.3°	269°
n-Dodecanoico	Láurico	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 10. \text{CO}_2\text{H}$	43.5°	102°/1 mm.
n-Tetradecanoico	Mirístico	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 12. \text{CO}_2\text{H}$	54.4°	122°/1 mm.
n-Hexadecanoico	Palmitico	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 14. \text{CO}_2\text{H}$	62.9°	139°/1 mm.
n-Octadecanoico	Estearico	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 16. \text{CO}_2\text{H}$	69.6°	160°/1 mm.
n-Eicosanoico	Arachídico	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 18. \text{CO}_2\text{H}$	75.4°	205°/1 mm.
n-Docosanoico	Behénico	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 20. \text{CO}_2\text{H}$	80.0°	-
n-Tetracosanoico	Lignocérico	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 22. \text{CO}_2\text{H}$	84.2°	-
n-Hexacosanoico	Cerotic	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 24. \text{CO}_2\text{H}$	87.7°	-
n-Octacosanoico	-	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 26. \text{CO}_2\text{H}$	90.9°	-
n-Triacontanoico	-	$\text{CH}_3, (\text{CH}_2) 28. \text{CO}_2\text{H}$	93.6°	-

TABLA V : ESTERES DE ACIDOS GRASOS SATURADOS

Nombre		Ester Metílico		Ester Etilico	
		P.F.	P.E.	P.F.	P.E.
n-Butírico	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	-95°	102°	-93°	120°
iso-Valérico	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	--	127°	--	145°
n-Hexanoico	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	-71°	151°	-67°	167°
n-Octanoico	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	-34°	194°	-43°	208°
n-Decanoico	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	-18°	224°	-20°	245°
n-Láurico	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	+ 5°	87°/1 mm.	-10°	269°
n-Mirístico	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	19°	111°/1 mm.	+12°	295°
n-Palmitico	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	30°	130°/1 mm.	25°	143°/3 mm.
n-Esteárico	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	39°	154°/1 mm.	31°	152°/0.2 mm.
n-Eicosanoico	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	47°	180°/1 mm.	41°	177°/0.3 mm.
n-Docosanoico	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	53°	--	48°	185°/0.2 mm.
n-Tetracosanoico	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$	58°	--	54°	199°/0.3 mm.
n-Hexacosanoico	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$	63°	--	60°	--
n-Octacosanoico	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$	67°	--	65°	--
n-Triacontanoico	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$	72°	--	68°	--

TABLA VI : DOSIFICACION DE MEZCLAS

Aglutinante seco	(g)	Diluyente	(g)	Material de cambio de fase	(g)
Yeso	1	Agua	0,40	Ac. láurico-Ac. Esteárico	0,35
Yeso	1	Agua	0,50	Estearato de butilo	0,45
Yeso	1	Agua	0,50	Estearato de metilo	0,45
Cemento	1	Agua	0,85	Estearato de metilo	0,53
Cemento	1	Agua	0,85	Estearato de butilo	0,53