

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA



CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LA
DEGRADACIÓN DE LAS PROPIEDADES
TERMOFÍSICAS DE UN MATERIAL CAMBIO DE
FASE (PCM) SOMETIDO A PROCESO CON ALTOS
NIVELES DE ESFUERZOS CORTANTES.

TRABAJO FIN DE ESTUDIO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Abenza Lasso de la Vega, Helena

Director: García Pinar, Alberto

Codirector: Herrero Martín, Ruth

Cartagena, Julio 2020

RESUMEN

En este Trabajo Fin de Estudio, se van a estudiar las propiedades termofísicas de un Material Cambio de Fase, la Parafina RT44HC, proporcionada por el distribuidor RUBITHERM.

El campo estudio de este trabajo abarca el área de Mecánica de Fluidos de la Universidad Politécnica de Cartagena; donde se estudia la posibilidad del empleo de materiales PCMs (Materiales Cambio de Fase), como incorporación de este en un acumulador de energía solar térmica.

La parte experimental de la medición de las propiedades termofísicas de las distintas muestras, ha sido llevado a cabo en el SIT (Servicio de Instrumentación Tecnológica) de la Universidad Politécnica de Cartagena; habiendo este proporcionado los siguientes equipos: Difractor de rayos X, calorímetro diferencial de barrido y reómetro.

La parte experimental citada anteriormente, se realizará en torno a tres condiciones de para la muestra diferentes, es decir, todas las muestras son de Parafina RT44HC. Sin embargo, esta se encontrará en tres estados: Antigua, nueva y nueva-degradada.

SUMMARY

In this End of Study Project, the thermophysical properties of a Phase Change Material, Paraffin RT44HC, will be studied, analyzed by the distributor RUBITHERM.

The field of study of this work covers the Fluid Mechanics area of the Polytechnic University of Cartagena; where you can study the possibility of using PCM materials (Phase Change Materials), as modifications of this in a solar thermal energy accumulator.

The experimental part of the measurement of the thermophysical properties of the different samples has been carried out at the SIT (Service of Technological Instrumentation) of the Polytechnic University of Cartagena; having provided the following equipment: X-ray diffractor, differential scanning calorimeter and rheometer.

The experimental part mentioned above will be carried out around three different sample conditions, that is, all the samples are of Paraffin RT44HC. However, it is found in three states: Old, New, and New-Degraded.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	7
2. TEORÍA	9
2.1. RADIACIÓN SOLAR	9
2.2. MATERIALES USADOS EN ALMACENAMIENTO TÉRMICO	11
2.3. MATERIALES CAMBIO DE FASE (PCM)	14
2.3.1. CARACTERÍSTICAS DE INTERÉS DE UN PCM	16
2.4. LA PARAFINA	17
2.4.1. OBTENCIÓN	17
2.4.2. ESTRUCTURA MOLECULAR.....	20
3. ENSAYOS REALIZADOS	25
3.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	26
3.1.1. TEORÍA	26
3.1.2. RESULTADOS	30
3.2. DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X DE POLVO.....	34
3.2.1. TEORÍA DEL EQUIPO	34
3.2.2. RESULTADOS OBTENIDOS	38
3.3. REOMETRÍA.....	41
3.3.1. TEORÍA DEL EQUIPO	41
3.3.2. RESULTADOS OBTENIDOS	51
4. DEGRADACIÓN DE LA MUESTRA RT44HC NUEVA.....	63
4.1. PROTOTIPO PARA EL ALMACENAMIENTO DEL PCM.....	64
4.2. EFECTO DE RASCADO.....	67
4.2.1. METODOLOGÍA.....	68
4.3. EFECTO DE LOS CICLOS.....	71
4.3.1. METODOLOGÍA.....	72
4.4. MUESTRA DEGRADADA MEDIANTE DSC.....	73
4.4.1. METODOLOGÍA	73
4.4.2. RESULTADOS.....	76
5. CONCLUSIONES	79
5.1. CONCLUSIONES REFERENTES A LA PARAFINA RT44HC ANTIGUA.....	79
5.2. CONCLUSIONES REFERENTES A LA PARAFINA RT44HC NUEVA	81
5.3. CONCLUSIONES REFERENTES A LA PARAFINA RT44HC NUEVA-DEGRADADA.....	83
6. ANEXO.....	84
6.1. TABLA RESULTADOS ENSAYO DE FLUJO RT44HC ANTIGUA (T ^a = 45°C).....	84
6.2. TABLA RESULTADOS ENSAYO DE FLUJO RT44HC ANTIGUA (T ^a = 65°C).....	86

6.3. TABLA RESULTADOS ENSAYO DE FLUJO RT44HC NUEVA ($T^a = 45^{\circ}\text{C}$)	87
6.4. TABLA RESULTADOS ENSAYO DE FLUJO RT44HC NUEVA ($T^a = 65^{\circ}\text{C}$)	90
7. BIBLIOGRAFÍA.....	93

OBJETIVOS

Este proyecto tiene por objetivo principal, la caracterización de las propiedades termofísicas de un Material de Cambio de Fase: Parafina RT44HC.

Otro de los objetivos de este Trabajo Fin de Estudios es la caracterización, igualmente de las propiedades termofísicas y bajo la realización de los mismos ensayos que los llevados a cabo sobre la muestra "original", de otras dos muestras. Se hace referencia al término "original" porque, pese al hecho de ser todas muestras de Parafina RT44HC: Una de las muestras lleva almacenada desde 2018, cuando David Alexander Lillevold Skaug en la Universidad Politécnica de Cartagena realizó un Trabajo Fin de Grado para el que está fué pedida. La restante muestra, será resultado de una degradación forzada de la muestra "original", a la que también se hace referencia en este trabajo como nueva. Por tanto y a modo de resumen, se tendrán: Muestra antigua, muestra nueva, muestra nueva-degradada.

El objetivo último, aunque no por ello menos importante en este trabajo, es la concordancia de los resultados aportados por la hoja de especificaciones de RUBITHERM, distribuidor de la muestra, respecto a los obtenidos en este Trabajo Fin de Estudios.

A fin de la consecución de los objetivos anteriormente descritos, se seguirán los siguientes pasos:

1. Documentación a cerca de las propiedades de mayor transcendencia que debe poseer un PCM para servir óptimamente como fuente de almacenamiento de energía.
2. Establecimiento de un protocolo de ensayo para los distintos experimentos a realizar en las muestras asunto. Así como establecer cuáles serán los trabajos de degradación a los que la Parafina será sometida.
3. Realización de un estudio a modo experimental, de las propiedades termofísicas más relevantes en los Materiales Cambio de Fase. Permitiéndonos así caracterizar la Parafina RT44HC nueva y antigua.
4. Realizar la comparativa de los resultados obtenidos para ambas muestras, a modo de encontrar o no, variaciones significativas.
5. Realizar un estudio, igualmente de modo experimental, de las mismas propiedades seleccionadas anteriormente, pero una vez la muestra haya sido degradada, por efecto del rascado y de los ciclos de carga-descarga a los que sería expuesta en la vida real. Sin embargo, y con motivo del Estado de Alarma decretado, únicamente se ha conseguido llevar a cabo la degradación por efecto de los ciclos.

1. INTRODUCCIÓN

El primer periodo de utilización de energía, ajenas a la propia capacidad física de las personas, engloba el empleo del fuego. La utilización de este radicaba principalmente en proporcionar a los individuos una nueva forma de calentarse, cocinar alimentos, iluminar y algunas otras utilidades más que este podía proporcionar. Este primer periodo empleaba, por tanto, madera u otras biomásas, produciendo su combustión por medio de la fricción o percusión con los materiales adecuados.

Durante un largo periodo de tiempo no se llegaron a avances significativos. Fue a mediados del siglo XVIII cuando tuvo comienzo la Revolución Industrial, como consecuencia de un cambio en las bases económicas establecidas hasta ese momento. Se pasó de una economía basada mayormente en la agricultura y ganadería, a una economía de carácter más industrializado y mecanizado.

Los combustibles fósiles comenzaron a ser empleados ya con la invención de la máquina de vapor, en el inicio de la Revolución Industrial. Sin embargo, la utilización de estos como fuentes de energía ha llegado hasta la actualidad, convirtiéndose de hecho, en la principal fuente para la obtención de energía por medio de su combustión.

Actualmente, el ser humano es capaz de manipular el entorno que le rodea, a fin de satisfacer de la mejor manera posible sus necesidades. La mejora de las prestaciones, en especial el factor térmico, trae consigo un aumento en el consumo y demanda energética, especialmente si nos referimos a este factor de las viviendas.

En el caso concreto de edificios, las mayores demandas energéticas se producen por la mañana o por la noche, cuando las radiaciones solares son pocas o nulas, así pues, las menores demandas se producen en las horas del día donde las radiaciones son mayores. Bajo este panorama demandante sería de gran utilidad un sistema de almacenamiento de energía, de forma que, almacenase la energía proveniente del Sol y posteriormente, cuando las necesidades de los consumidores lo marquen, poder servirles con la energía almacenada.

La energía solar térmica sería el modo más sostenible para el abastecimiento de la demanda energética, ya que esta entra diariamente en nuestro planeta de forma natural. Con el empleo de esta como fuente de energía se permitiría reducir la utilización de combustibles fósiles como tal, siendo estos además de caros, perjudiciales para el medio ambiente. Cabe destacar, la mención de reducción y no eliminación, ya que, se necesitarían mantener fuentes de apoyo a esta alternativa cuando la situación climatológica sea adversa; ya que en este contexto la producción de energía no estaría marcada por las necesidades sino por las condiciones climatológicas.

En la Figura 1, se puede observar como España, en comparación con el resto de territorios europeos, estaría especialmente favorecida para el aprovechamiento de la energía proveniente del Sol. “Sin embargo, la utilización a gran escala de esta forma de energía solo es posible si se puede desarrollar la tecnología efectiva para su almacenamiento con costos de capital y funcionamiento aceptables. Una de las posibles técnicas de almacenamiento de energía solar es la aplicación de Materiales de Cambio de Fase.” [1]

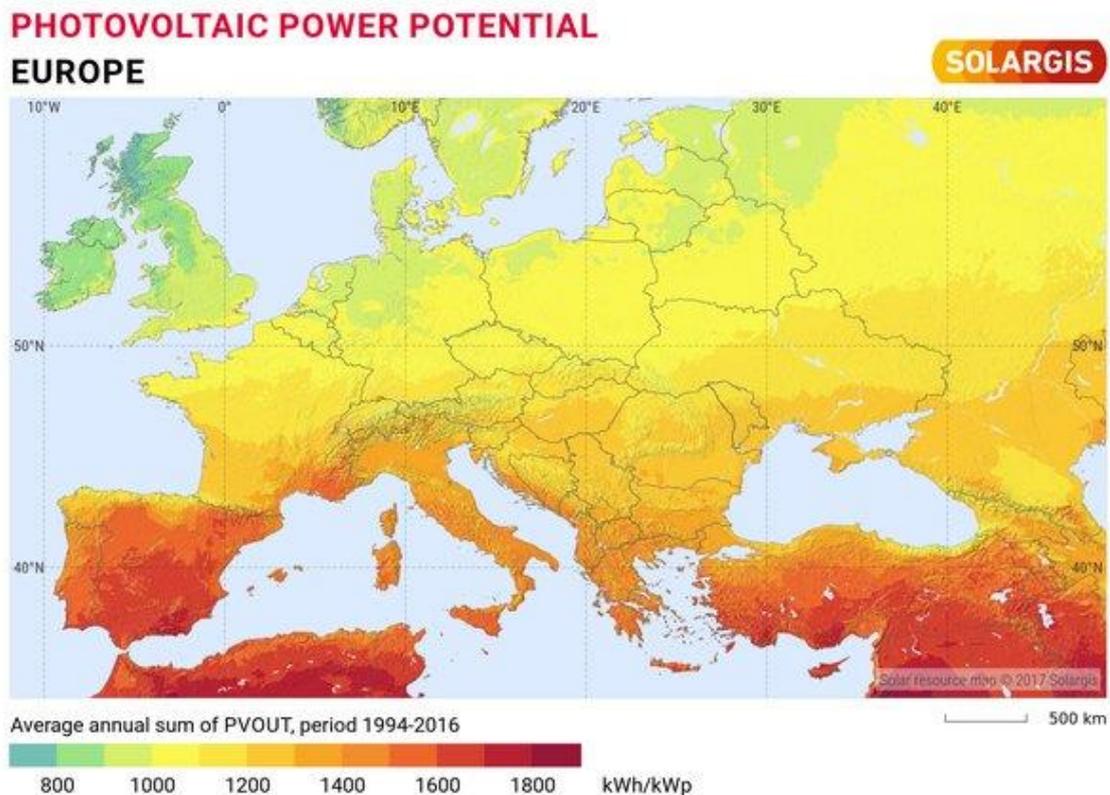


Figura 1. Mapa de recursos solares en Europa. Solar resourcemap © 2018 Solargis.

Para referirnos a la tecnología basada en el almacenamiento de energía por un periodo de tiempo definido, se entra en el territorio de las tecnologías de tipo TES (Thermal Energy Store, o en castellano, tecnología basada en el almacenamiento de energía térmica). Entendiendo entonces, que esta tecnología proporcionaría la conexión temporal entre la oferta y la demanda energética.

Dentro de las tecnologías TES “los sistemas pueden clasificarse en: Sistemas de baja, media y alta temperatura, de acuerdo a la temperatura que necesiten para ser empleados como tecnologías de ese tipo” [2]. Este Trabajo Fin de Estudio emplea sistemas del tipo PCMs, los cuales funcionan como sistemas TES por la acumulación de energía térmica en forma de calor latente; habiéndose estos destacado como “sistemas TES potenciales de bajo costo y alta energía.” [3]

Este Trabajo fin de Estudio, continua la línea abierta, a la vez que amplía y aporta nuevas líneas, al Trabajo Fin de Estudio realizado por David Alexander Lillevold Skaug en la Universidad Politécnica de Cartagena en 2018.

2. TEORÍA

2.1. RADIACIÓN SOLAR

El calor, entendido este como la energía que puede ser transferida de un sistema a otro, produciéndose esta transferencia por la existencia de un gradiente de temperatura entre ambos sistemas. La transferencia de energía puede ocurrir tanto en sólidos, como en líquidos o gases. Cualquier transferencia de energía calorífica, sin el aporte de un trabajo externo, será llevada a cabo por la aportación, de dicha energía calorífica, del cuerpo con mayor temperatura al de menor. Este proceso, de la búsqueda de un equilibrio térmico entre ambos cuerpos, se detendrá en el momento en que ambos cuerpos se encuentren a la misma temperatura, o lo que es lo mismo, cuando el gradiente de temperatura sea cero.

“El calor se puede transferir en tres modos diferentes: conducción, convección y radiación. Todos los modos de transferencia de calor requieren la existencia de una diferencia de temperatura y todos ellos ocurren del medio que posee la temperatura más elevada hacia uno de temperatura más baja.” [4]

- **Conducción:** “Es la transferencia de energía de las partículas más energéticas de una sustancia hacia sus adyacentes menos energéticas, como resultado de interacciones entre dichas partículas. La conducción puede tener lugar en los sólidos, líquidos o gases.

En los gases y líquidos la conducción se debe a las colisiones y a la difusión de las moléculas durante su movimiento aleatorio. En los sólidos se debe a la combinación de las vibraciones de las moléculas en una retícula y al transporte de energía por parte de los electrones libres.” [4]

Detallaré más aspectos sobre este tipo de transferencia de calor, en el apartado referente a la degradación de la parafina.

- **Convección:** “Es el modo de transferencia de energía entre una superficie sólida y el líquido o gas adyacente que está en movimiento y comprende los efectos combinados de la conducción y el movimiento de fluidos. Entre más rápido es el movimiento de un fluido, mayor es la transferencia de calor por convección. En

ausencia de cualquier movimiento masivo de fluido, la transferencia de calor entre una superficie sólida y el fluido adyacente es por conducción pura.” [4]

Igual que en el método anterior, detallaré más aspectos sobre la transferencia de calor, en este caso por convección, en el apartado referente a la degradación de la parafina.

- Radiación: “Es la energía emitida por la materia en forma de ondas electromagnéticas (o fotones) como resultado de los cambios en las configuraciones electrónicas de los átomos o moléculas. A diferencia de la conducción y la convección, la transferencia de calor por radiación no requiere la presencia de un medio para propagarse. De hecho, la transferencia de calor por radiación es la más rápida (a la velocidad de la luz).” [4] Esta es la forma en la que la energía solar alcanza la Tierra, y, por tanto, es este el primero de los mecanismos de transferencia de calor que entra en juego en tecnologías TES.

Toda la materia, que se encuentre a una temperatura mayor que el cero absoluto, emite ondas electromagnéticas. Este hecho refleja la conversión de la energía térmica a energía electromagnética. La energía térmica es equivalente a la energía cinética propia de los átomos que forman el material. Al estar los átomos compuestos por partículas con carga y estas estar en movimiento, por el hecho de poseer energía térmica, se acelera el movimiento de las cargas y se generan campos electromagnéticos y emisión de fotones que transportan la energía fuera del objeto a través de su superficie. De acuerdo con la Ley de Stefan-Boltzmann, la rapidez a la que un cuerpo libera energía se mide por su potencia de radiación, calculándose está de acuerdo a la siguiente expresión matemática:

$$H = \epsilon\sigma AT^4$$

Se considera que la radiación es emitida por una superficie de área A, que se encuentra a una temperatura T, con valores de emisividad comprendidos $0 < \epsilon < 1$ y con un valor para la constante de Boltzmann, σ , de $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$.

La emisividad representa cuan cerca esta una superficie de ser un cuerpo negro, en cuyo caso ϵ tomará el valor 1.

Sin embargo, sí un cuerpo únicamente liberase energía finalmente llegaría un momento en el que su temperatura alcanzaría el cero absoluto. Es por ello, que, igual que los cuerpos emiten energía, también absorbe energía de sus alrededores. Por tanto, aparece una nueva expresión matemática:

$$H_{\text{neta}} = \epsilon\sigma A(T^4 - T_0^4)$$

En esta nueva expresión matemática, se considera la temperatura ambiente, T_o . A partir de este nuevo parámetro introducido en la expresión, se podrá saber si un cuerpo se presenta: en estado de equilibrio, es decir, que irradia y absorbe la misma cantidad de energía, o bien, que absorba más de lo que irradia, o, por el contrario, que irradie más de lo que absorbe.

Las radiaciones solares son el conjunto de radiaciones electromagnéticas (una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes) emitidas por el Sol al espacio en todas las direcciones. Sí se considera, de acuerdo a publicaciones de National Center for Atmospheric Research, la temperatura media solar de aproximadamente unos 6000°K , se considera que la radiación en el Sol es de $6.34 \cdot 10^7 \text{ W/m}^2$. Sin embargo, la energía que llega al exterior de la atmósfera terrestre es aproximadamente 1353 W/m^2 , y es llamada constante solar.

Hay, dos flujos de energía térmica en lo que a la radiación solar terrestre se refiere, uno entrante y otro saliente, lo que da como resultado un balance de radiación. EL balance global queda, de acuerdo igualmente con National Center for Atmospheric Research (NCAR):

- La Tierra absorbe energía solar por valor de 161 W/m^2 y del Efecto Invernadero de la Atmósfera recibe 333 W/m^2 , lo que suma 494 W/m^2 ,
- La Tierra emite un total de 493 W/m^2 .

Por tanto, en la Tierra se presenta una absorción total de calor de 1 W/m^2 , es decir, la Tierra actualmente se encuentra en un proceso de calentamiento.

A fin de que esta energía prominente del Sol pueda ser utilizada de acuerdo a las necesidades de consumo, ya que, al depender de un medio natural consumo y demanda pueden no estar sincronizados, se emplea la tecnología TES donde entran en juego los PCM, y en el caso de este estudio, la parafina RT47.

2.2. MATERIALES USADOS EN ALMACENAMIENTO TÉRMICO

La energía térmica, siendo esta la energía interna de un sistema termodinámico que se encuentra en equilibrio, es proporcional a la temperatura absoluta de dicho sistema. Esta temperatura podrá sufrir aumentos o descensos por transferencia de energía, generalmente en forma de calor. La energía térmica podrá ser almacenada por un sistema de acuerdo a los tres mecanismos diferentes, los cuales se presentan en la Figura 2.

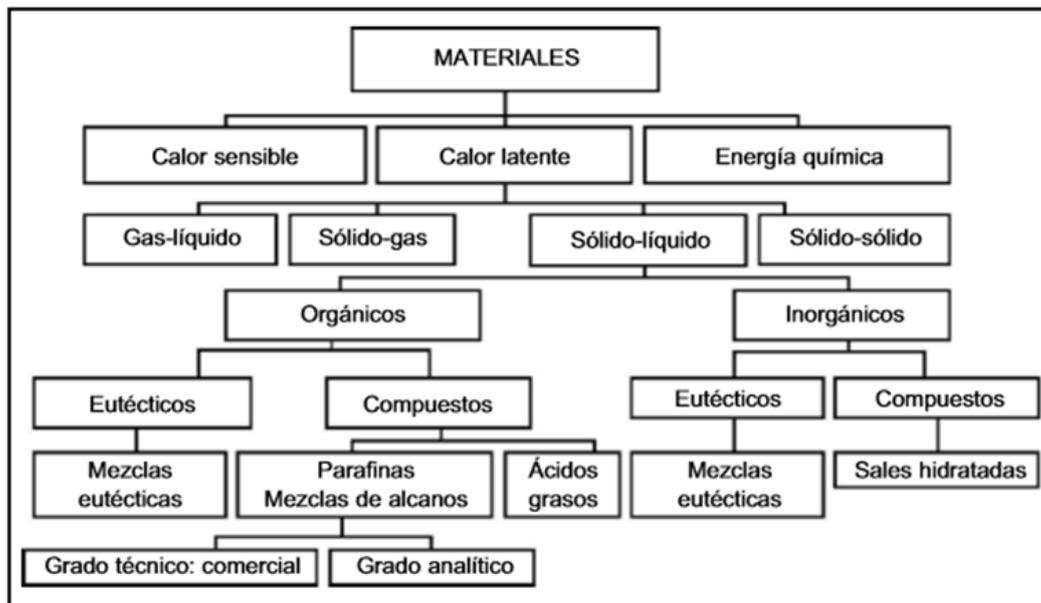


Figura 2. Clasificación de los materiales para almacenamiento de energía térmica. [5]

- Calor sensible: Esta forma de almacenamiento térmico lleva consigo el aumento de la temperatura del sistema que sirve como material de almacenamiento. La cantidad de calor almacenado dependerá de la capacidad calorífica del material, del cambio de temperatura y de la cantidad de material en cuestión.

“El calor sensible es la parte de la energía interna de un sistema que se asocia con la energía cinética de las moléculas que lo componen. La velocidad promedio y el grado de actividad de las moléculas son proporcionales a la temperatura. Por consiguiente, en temperaturas más elevadas, las moléculas poseen una energía cinética más alta y, como resultado, el sistema tiene una energía interna también más alta.” [4]

“En la actualidad se están llevando a cabo nuevos experimentos basados en el calor sensible de los materiales para acondicionamiento incluso de urbanizaciones. En muchos países europeos, el calor se guarda en la mayoría de las aplicaciones —en tanques de agua o lechos de la piedra— en forma de calor sensible.

Los mayores problemas de esta forma de almacenamiento térmico son la gran cantidad de masa o de volumen que se necesita para almacenar energía, y las pérdidas energéticas que se producen (vinculadas a la variación de temperatura de la masa acumuladora).” [5]

- Energía Química: Esta forma de almacenamiento térmico se basa en la absorción y liberación de energía al producirse a ruptura y formación de enlaces moleculares en reacciones totalmente reversibles. El calor almacenado depende

de la cantidad de material de almacenamiento, el calor endotérmico de reacción y la extensión de la conversión.

“La energía interna asociada con los enlaces atómicos en una molécula se llama energía química (o de enlace), en tanto que la energía interna asociada con los enlaces en el interior del núcleo del propio átomo se llama energía nuclear.” [4]

- Calor latente: Esta forma de almacenamiento térmico se basa en la capacidad de cambio de fase de los materiales y la absorción o liberación de calor que ese cambio conlleva. Es, por tanto, otra de las asociaciones de la energía interna de un sistema, asociada con las fuerzas ejercidas entre las moléculas que componen la sustancia.

“El almacenamiento de calor latente es una de las formas más eficientes de almacenar energía térmica. Esto se debe principalmente en el hecho de que, en comparación con el método de almacenamiento en forma de calor sensible, éste proporciona mayor densidad de almacenamiento con menor volumen, con una diferencia de temperatura menor entre almacenamiento y liberación de calor.” [6]

De acuerdo con lo publicado por A. Oliver et al. [5]: “El almacenamiento térmico en forma de calor latente presenta grandes ventajas frente a otras formas:

- Gran densidad de almacenamiento —muy superior a la de calor sensible y similar a la de las reacciones termoquímicas—, por lo que se elimina la necesidad de construcción de grandes instalaciones.
- Reducción de las pérdidas energéticas derivadas de la variación de temperatura (necesaria en la forma de almacenamiento sensible).
- Posibilidad de selección de la temperatura de trabajo (proceso de carga y descarga energética del material) según las necesidades”.

De acuerdo con el artículo de la Universidad del Sur de Australia [7]; la forma de almacenamiento de energía térmica en forma de calor latente presenta algunas desventajas, como puede ser:

- La fusión incongruente.
- El sobreenfriamiento.
- La baja conductividad térmica.
- Déficit de estabilidad a largo plazo.

2.3. MATERIALES CAMBIO DE FASE (PCM)

A modo recordatorio: Los materiales cambio de fase, también conocidos como PCMs, son materiales empleados para almacenamiento térmico en forma de calor latente.

Los PCMs poseen la capacidad de almacenar grandes cantidades de energía para un determinado periodo temporal. Esta adsorción, y posterior liberación, de la energía térmica almacena produce en el PCM en cuestión un cambio de fase.

Los cambios de fase podrán ser de diversos tipos, entre los que nos encontramos: sólido-líquido, líquido-gas, sólido-gas y sólido-sólido. La energía, que ha sido almacenada en forma de calor latente durante el cambio de fase, producido este a temperatura constante, es posteriormente liberada cuando el material cambio de fase vuelve a la fase en la que se encontraba antes de que dicho almacenaje de energía térmica.

La mejor forma de comprender el funcionamiento de estos materiales es mediante el estudio del cambio de fase del agua, observándose este en la Figura 3:

- Sí partiésemos del agua en estado líquido, y de un aumento de temperatura. Esta variable, va aumentando de manera progresiva hasta alcanzar los 100°C. Una vez alcanza esta temperatura, tiene lugar el inicio del cambio de fase; en este proceso de cambio de fase el agua irá manteniendo su temperatura constante (a 100°C) a la vez que irá absorbiendo calor, todo este proceso de temperatura constante y absorción de calor se mantendrá hasta que toda el agua en estado líquido haya cambiado a estado vapor.
- Sí partiésemos del agua en estado líquido, y de una disminución de temperatura. Esta variable, va disminuyendo de manera progresiva hasta alcanzar los 0°C. En este caso, igual pero inversamente a lo explicado anteriormente, (en relación al cambio de temperatura experimentado por el agua en estado líquido inicial) el agua líquida iría liberando calor y manteniendo su temperatura constante (a 0°C) hasta que toda el agua en estado líquido haya cambiado a estado sólido.

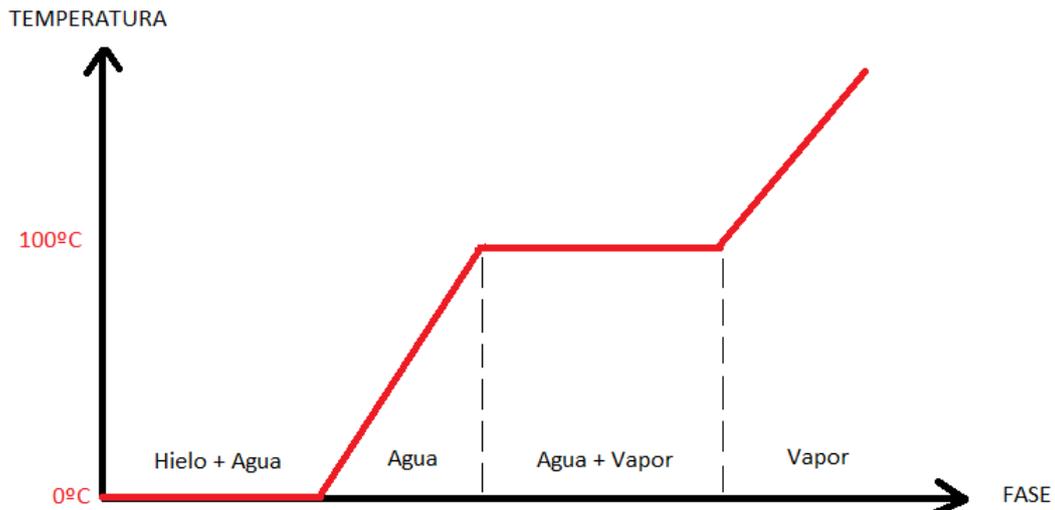


Figura 3. Diagrama de proceso de cambio de fase Hielo – Vapor. Redibujada de [8]

De todos los cambios de fase citados anteriormente, sobre el que recae el mayor interés en cuanto a aplicaciones reales es el cambio de fase sólido-líquido. Este cambio de fase, ha sido el seleccionado para las bases de estudio de este Trabajo Fin de Grado dentro del ya citado PCM en cuestión.

El motivo del interés que recae sobre el cambio de fase sólido-líquido se fundamenta a continuación:

- La variación de volumen es menor, esto se traduce en el hecho de una mayor economía en referencia al coste en el recipiente almacenaje.
- Durante el periodo de fusión la energía se almacena en forma de calor latente de fusión, y posteriormente se recupera durante el periodo de solidificación.

Otro abanico de posibilidades se abre dentro del cambio de fase sólido-líquido, tal y como puede observarse en la Figura 2, se tratan a continuación las principales ventajas y desventajas que podrían ofrecer los PCMs en cuestión, en función de su origen orgánico o inorgánico:

- De acuerdo con F.Bruno et all. [7] “La mayoría de los PCMs orgánicos, son químicamente estables, no corrosivos, muestran pocas o ninguna propiedad de sobreenfriamiento, alto calor latente, así como la posibilidad de ser reciclables. Sin embargo, tienen algunas desventajas como puede ser la baja conductividad térmica, el gran cambio volumétrico durante el proceso de cambio de fase y su inflamabilidad. Como consecuencia, la mayoría de las PCMs orgánicos deben encerrarse en un contenedor de mayor volumen, respecto al recipiente de almacenamiento necesario para PCMs inorgánicos, al usarse como sistema de almacenamiento de energía térmica. Este requisito adicional no sólo aumenta el coste, sino que también reduce el rendimiento total del sistema como

consecuencia de un aumento en la resistencia térmica, producto del sistema de almacenaje empleado.

En comparación con los PCMs orgánicos, la mayoría de los PCMs inorgánicos tienen un calor latente mucho mayor por unidad de volumen, una mayor conductividad térmica, precios más económicos, no inflamables y del mismo modo que los orgánicos, estos también son reciclables. Sin embargo, su mayor desventaja es el hecho de ser corrosivos con la mayoría de los metales, lo que da como resultado una vida útil corta, así como un alto coste de almacenaje y mantenimiento de los mismos. A diferencia de los compuestos orgánicos, los inorgánicos también pueden experimentar separación de fases y sobreenfriamiento, lo cual afectará en gran medida a sus propiedades en los cambios de fase”.

2.3.1. CARACTERÍSTICAS DE INTERÉS DE UN PCM

“Las dos cualidades más importantes que debe presentar un material de cambio de fase son: Una adecuada temperatura de cambio de fase y una gran entalpía de fusión.” [7]. Sin embargo, estas no son las únicas características de interés a la hora de la selección de un PCM que vaya a ser empleado como tecnología TES; de acuerdo con el capítulo 5 de Systems Design, Assessment and Applications [9], otras de las características de interés en un PCM son:

- Características termodinámicas:
 - Punto de fusión a la temperatura de funcionamiento deseada.
 - Alto calor de fusión latente por unidad de masa, de modo que una menor cantidad de material sea capaz de almacenar una misma cantidad de energía específica.
 - Alta densidad, para que el material ocupe menos volumen.
 - Alto calor específico, de modo que también puede ocurrir un EST sensible significativo.
 - Alta conductividad térmica, por lo que se necesitan pequeñas diferencias de temperatura para cargar y descargar el almacenamiento.
 - Fusión congruente, es decir, el material debe fundirse completamente, de modo que la fase líquida y la sólida sean homogéneas.
 - Pequeños cambios de volumen durante la transición de fase, por lo que se puede utilizar una simple contención e intercambiador de calor.

- Características cinéticas:
 - Poco o nada de sobreenfriamiento durante el enfriamiento, es decir, la masa fundida debería cristalizar al alcanzar su punto de congelación.
 - Nucleación rápida, crecimiento y disociación del núcleo estable durante el proceso de congelación / fusión.
 - Transferencia de calor efectiva durante los ciclos de carga y descarga para almacenar y liberar energía térmica en condiciones isotérmicas.

- Características químicas:
 - Estabilidad química.
 - No ser susceptible de descomposiciones químicas, pudiendo así tener una larga vida útil.
 - No debe ser corrosivo, ni tóxico, ni inflamable.... “El grado de peligro para la salud de un producto químico o material se basa en la forma o condición del material, así como en sus propiedades inherentes.” [2]

- Características económicas:
 - Disponibilidad comercial.
 - Bajo coste.
 - Fácil reciclaje y tratamiento.
 - Amigabilidad ambiental.

2.4. LA PARAFINA

La cera de parafina, o simplemente parafina, protagonista de este Trabajo Fin de Estudio, es el PCM más empleado en la práctica. “Las ceras de parafina son baratas y tienen una densidad de almacenamiento de energía térmica moderada, pero una baja conductividad térmica y, por lo tanto, requieren una gran superficie para un lograr que el intercambio de calor se haga de manera más eficiente”. [6]

2.4.1. OBTENCIÓN

Con el fin de comprender a groso modo las ceras de parafina, resulta interesante comenzar conociendo su proceso de obtención. Por ello, se abordan en este apartado los distintos procesos a los que es sometida la materia de partida, el petróleo en este caso, para la obtención de este material.

Para la documentación en lo referente al método de obtención de la parafina he hecho uso de diferentes documentos: 1) La Memoria presentada por Jesús Sánchez Caba por

la Universidad Complutense de Madrid, y más específicamente al Departamento de Ingeniería Química, fue publicada en 2003 para optar al grado de Doctor [10]. 2) Distintos artículos que la Dra. Marta Doval Miñarro, docente de la Universidad Politécnica de Cartagena me facilitó.

Las parafinas son hidrocarburos saturados procedentes de la destilación al vacío del petróleo y de los posteriores procesos de refino a los que son sometidas. El proceso de obtención de la parafina a nivel industrial, puede dividirse en las siguientes etapas:

- Destilación atmosférica. La destilación es un proceso de separación empleado para obtener a partir de un compuesto inicial líquido, diversos productos con diferentes puntos de ebullición. Así pues: Las fracciones con los puntos de ebullición más bajos se extraerán de esta columna por la parte superior, por la parte intermedia de esta misma columna se obtendrán las fracciones con rango de ebullición intermedia. Por último y por el fondo de la torre se obtendrán las fracciones más pesadas, es decir, las de alto punto de ebullición. Siendo esta última fracción la que será sometida a diversos procesos que tendrán como resultado final la obtención de nuestro PCM de interés, la Parafina.

La destilación atmosférica recibe este nombre por ser esta llevada a cabo a presión atmosférica. Todo el producto inicial pasa por este proceso obteniendo de este, diferentes productos como consecuencia de una diferencia en sus temperaturas de ebullición y la vaporización de las fracciones más ligeras, recogiendo así los productos en diferentes niveles de la columna de acuerdo a lo comentado anteriormente.

Después de este primer tratamiento, todas las fracciones obtenidas serán utilizadas como materiales de alimentación en procesos posteriores.

- Destilación al vacío. El residuo anteriormente obtenido, el de la fracción pesada, presenta hidrocarburos de cadena larga entre otros. Estas cadenas son frágiles y podrían romperse por segmentos aleatorios si continuasen siendo calentadas a la presión atmosférica. Por ello se lleva a cabo la separación en intervalos diferenciados por el peso molecular y viscosidades, de estos hidrocarburos por medio de un vacío, efectuándose esta, a una presión mucho menor a la empleada en la destilación atmosférica. La consecuencia de la disminución de presión desencadena una disminución en el punto de ebullición de los compuestos, dando lugar a una menor demanda de calor para las mismas separaciones buscadas.

De esta segunda etapa se obtiene igualmente un residuo, llamado “residuo de vacío”, siendo este formado por los componentes de mayor viscosidad y mayor punto de ebullición.

- Desasfaltado. Este proceso consiste en la precipitación de las sustancias asfálticas de alto peso molecular presentes en el residuo anteriormente obtenido, el residuo de vacío. La necesidad de la precipitación de estas sustancias se justifica por el hecho de que las sustancias asfálticas se oxidan con gran facilidad. Llevándose esta precipitación a cabo por medio de la adición de disolventes al residuo anteriormente mencionado. El disolvente debe ser seleccionado en base a que este sea capaz de disolver a los hidrocarburos constituyentes del aceite y precipitar al asfalto. Uno de los más utilizados es el propano el cual deberá posteriormente ser separado tanto del asfalto, precipitado en el fondo de la columna, como del aceite, el cual se encuentra disuelto en él.
- Eliminación de hidrocarburos aromáticos. Este proceso es necesario por el hecho de que estos compuestos les confieren a los aceites unas propiedades reológicas muy deficientes y los hace fácilmente oxidables.

Este proceso puede llevarse a cabo por dos vías:

- Tratamientos de extracción con disolventes selectivos, siendo el furfural el más empleado. Por medio de este procedimiento se obtendría por una parte un refinado, que contendría compuestos saturados. Por la parte inferior se obtendría un producto rico en componentes aromáticos, compuestos polares. De ambas corrientes será necesario posteriormente, e igual que se hizo ya en el proceso de desasfaltado, separar el disolvente.
- Tratamientos de hidrogenación, donde el hidrógeno elimina los hidrocarburos aromáticos (y los compuestos sulfurados) por saturación de los mismos.

En ambos tratamientos se obtiene un producto rico en hidrocarburos aromáticos y un aceite refinado, siendo este último el de interés para la obtención de la parafina.

- Desparafinado. El aceite refinado en la etapa anterior es tratado nuevamente con disolventes, empleando normalmente dos: el tolueno y la metil cetona. El tolueno es un excelente disolvente para el aceite (y también para la parafina), posteriormente y por medio de la adición de la etilmetil cetona empleada como antidisolvente, hace que precipite la parafina de la disolución anterior. Así finalmente se procede a la filtración de la mezcla y obtención de aceite “desparafinado” y “gacha parafinosa”. Este último producto contendría entre un 20-30% de aceite, haciéndolo aún inutilizable como parafina.

- Fraccionamiento. La “gacha parafinosa” es igualmente tratada con los disolventes citados en el desparafinado, consiguiendo ahora un contenido en aceite de niveles en torno al 5% y un producto conocido como parafina desaceitada.

Esta nueva parafina es entonces sometida a un fraccionamiento, siendo este proceso igual que el descrito anteriormente, pero ejecutada a una mayor temperatura. El desparafinado tenía por objeto separar las parafinas presentes en el aceite hasta que éste alcanzase puntos de congelación del orden de -10°C , el fraccionamiento se realiza a temperaturas desde 0 hasta 10°C .

De este último proceso se obtiene finalmente una parafina con un contenido en aceite en torno al 0.5-1.5%, siendo esta la parafina de interés industrial.

A modo de resumen del proceso anteriormente detallado, se muestra la siguiente imagen esquemática:

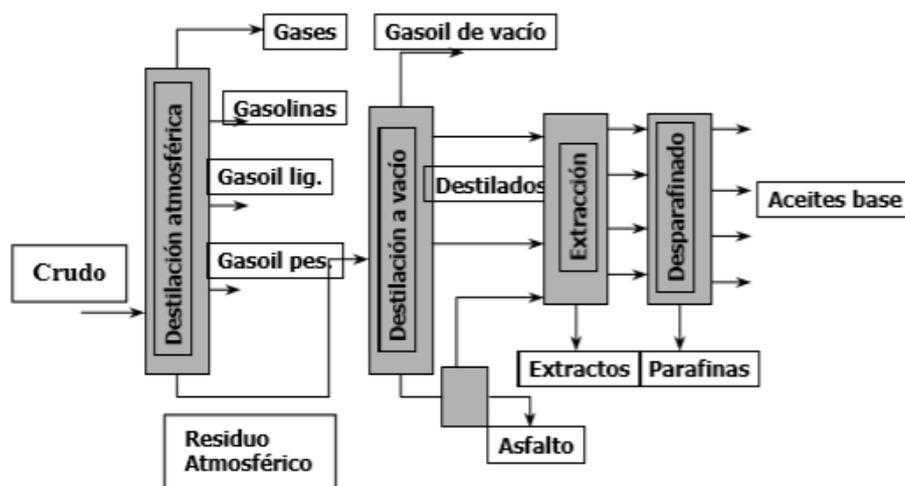


Figura 4. Proceso obtención de Parafina a partir de Petróleo. [10]

2.4.2. ESTRUCTURA MOLECULAR

El petróleo, principal fuente de obtención a nivel industrial de las ceras de parafinas, está compuesto principalmente por hidrógeno y carbono. Por tanto, la composición principal de las ceras de parafina será igualmente de este tipo, es decir, combinaciones de átomos de hidrógeno y carbono.

Los compuestos formados por átomos de este tipo, hidrógeno y carbono, son los llamados hidrocarburos, dentro de los cuales podemos encontrar diferentes clasificaciones:

- Hidrocarburos aromáticos. Se engloba bajo este grupo a los compuestos orgánicos que presentan moléculas de tipo cíclicas, es decir, que los átomos de carbono componen una estructura de tipo “cerrada” en la cual hay presentes enlaces dobles, bien alternados o bien conjugados.

Todos los hidrocarburos aromáticos se consideran compuestos derivados del benceno, ya que la estructura cíclica que este presenta se encuentra en todos los compuestos de este tipo.

- Hidrocarburos aromáticos monocíclicos o bencénicos. Este tipo de clasificación de los hidrocarburos aromáticos engloba a todos aquellos compuestos orgánicos del tipo derivados del benceno, en cuya estructura se encuentra únicamente un anillo bencénico.
 - Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Este tipo de clasificación de los hidrocarburos aromáticos engloba a todos aquellos compuestos orgánicos del tipo derivados del benceno, en cuya estructura se encuentra más de un anillo bencénico.
- Hidrocarburos alifáticos. Se engloba bajo este grupo a los compuestos orgánicos no derivados del benceno. La estructura de este tipo de hidrocarburos está formada por disposición atómica en forma de cadenas, pudiendo esta ser abiertas o cerradas.
 - Hidrocarburos alifáticos de cadena abierta:
 - Alcanos. Los hidrocarburos alifáticos de este tipo son aquellos que únicamente presentan en su cadena enlaces simples carbono-carbono, por lo que cada carbono en este caso presentará tres enlaces más.
 - Alquenos. Los hidrocarburos alifáticos de este tipo son aquellos que presentan algún enlace doble del tipo carbono-carbono, por lo que cada carbono en este caso presentará dos enlaces más.
 - Alquinos. Los hidrocarburos alifáticos de este tipo son aquellos que presentan algún enlace triple del tipo carbono-carbono, por lo que cada carbono en este caso presentará un enlace más.
 - Hidrocarburos alifáticos de cadena cerrada:
 - Cicloalcanos o alcanos cíclicos. Los hidrocarburos alifáticos de este tipo provienen de los alcanos, con la diferencia de que en este caso ambos carbonos de los extremos han perdido un enlace con el hidrógeno y se han unido entre ellos. Son por

tanto cadenas cerradas que cuentan únicamente con enlaces simples carbono-carbono.

- Cicloalquenos. Los hidrocarburos alifáticos de este tipo provienen de los alquenos. Igual que en los cicloalcanos, los carbonos de los extremos se juntan entre sí, cerrando así la cadena y dando lugar al compuesto cíclico. Son por tanto cadenas cerradas que cuentan con algún enlace doble carbono-carbono.

Las parafinas, materiales orgánicos, inodoros, insípidos y no tóxicos, están situadas dentro de los llamados hidrocarburos alifáticos de cadena abierta del tipo alcano.

Desde el punto de vista químico, son mezclas de alcanos n-lineales con fórmula química C_nH_{2n+2} , dentro de esta clasificación se puede encontrar gran variedad de longitudes de cadenas de acuerdo a la cantidad de átomos de carbono presentes en las mismas. Pese al hecho de la composición de los hidrocarburos, compuesta esta por átomos de carbono e hidrógeno, es posible encontrar alguno o varios de los átomos de hidrógeno que componen la cadena principal sustituidos por un grupo funcional, dando entonces lugar a los denominados haluros de alquilo, que son cadenas lineales con alguna o varias ramificaciones. En este Trabajo de Fin de Grado esta alternativa ha sido considerada en los ensayos realizados en el difractor de Rayos X, donde se estudió la posibilidad de átomos alternativos a carbono e hidrógeno en la estructura de la Parafina RT44HC.

Los alcanos presentan diferentes propiedades en función de su peso, es decir, según el número de átomos de carbono e hidrogeno que se encuentren presentes en su cadena. Las diferentes propiedades de estos se muestran en la tabla 1. Sin embargo, previa a la visualización de la citada tabla, resulta interesante recordar algunos de los conceptos que se citan en dicha tabla:

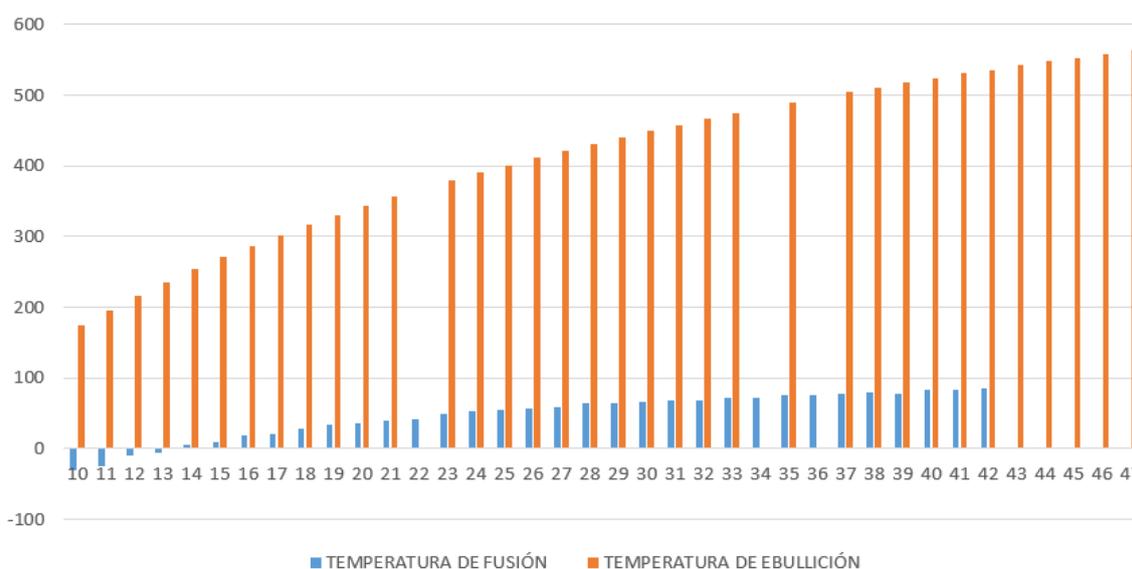
- Temperatura de fusión: Se trata de una propiedad intensiva de la materia, o lo que es lo mismo, que no depende de la cantidad de sustancia. La temperatura de fusión es la temperatura a la cual un cuerpo alcanza la energía suficiente como para cambiar su estado inicial, sólido, a un estado final del tipo líquido.
- Temperatura de ebullición: Esta temperatura refleja la temperatura a la cual un cuerpo en estado líquido tiene suficiente energía como para cambiar de ese estado inicial, a un estado final de tipo gaseoso. Cabe destacar, que, en este caso, la temperatura de ebullición mantiene una estrecha relación con la presión que lo rodea, vinculo que no ocurre en el caso del concepto anterior. El punto de ebullición de una sustancia es la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es igual a la presión que rodea al líquido y se transforma en vapor. [11]
[12]

ÁTOMOS DE CARBONO	FÓRMULA MOLECULAR	Tª EBULLICIÓN (°C)	Tª FUSIÓN (°C)	DENSIDAD (g/mL)
10	C ₁₀ H ₂₂	174.1	-29.7	0.73005
11	C ₁₁ H ₂₄	195.9	-25.6	0.74024
12	C ₁₂ H ₂₆	216.3	-9.6	0.74869
13	C ₁₃ H ₂₈	235.4	-5.4	0.75622
14	C ₁₄ H ₃₀	253.5	5.9	0.76275
15	C ₁₅ H ₃₂	270.6	9.9	0.76830
16	C ₁₆ H ₃₄	286.8	18.2	0.77344
17	C ₁₇ H ₃₆	302	21	0.777
18	C ₁₈ H ₃₈	317	28-30	0.777
19	C ₁₉ H ₄₀	330	32-34	0.786
20	C ₂₀ H ₄₂	342.7	36.7	0.7886
21	C ₂₁ H ₄₄	356.5	40.5	0.792
22	C ₂₂ H ₄₆	-	42	0.778
23	C ₂₃ H ₄₈	380	48-50	0.797
24	C ₂₄ H ₅₀	391.3	52	0.797
25	C ₂₅ H ₅₂	401	54	0.801
26	C ₂₆ H ₅₄	412.2	56.4	0.778
27	C ₂₇ H ₅₆	422	59.5	0.780
28	C ₂₈ H ₅₈	431.6	64.5	0.807
29	C ₂₉ H ₆₀	440.8	63.7	0.808
30	C ₃₀ H ₆₂	449.7	65.8	0.810
31	C ₃₁ H ₆₄	458	67.9	-
32	C ₃₂ H ₆₆	467	69	0.812
33	C ₃₃ H ₆₈	474	70-72	0.811
34	C ₃₄ H ₇₀	-	72.6	0.812
35	C ₃₅ H ₇₂	490	75	0.813
36	C ₃₆ H ₇₄	-	74-76	0.814
37	C ₃₇ H ₇₆	504.14	77	0.815
38	C ₃₈ H ₇₈	510.93	79	0.816
39	C ₃₉ H ₈₀	517.51	78	0.817
40	C ₄₀ H ₈₂	523.88	84	0.817

41	C ₄₁ H ₈₄	530.75	83	0.818
42	C ₄₂ H ₈₆	536.07	86	0.819
43	C ₄₃ H ₈₈	541.91	-	0.820
44	C ₄₄ H ₉₀	547.57	-	0.820
45	C ₄₅ H ₉₂	553.1	-	0.821
46	C ₄₆ H ₉₄	558.42	-	0.822
47	C ₄₇ H ₉₆	563.6	-	0.822

Tabla 1: Propiedades de los alcanos según el número de átomos de carbono. [13]

Una característica apreciable de las propiedades mostradas en la tabla es el hecho de que: “Los alcanos con número de carbonos par poseen un punto de fusión un poco más alto de lo esperado; estos alcanos se encuentran más estrechamente empaquetados en el estado sólido, lo cual permite una mayor atracción entre las moléculas”. [14]



Gráfica 1. Gráfica de puntos de fusión y puntos de ebullición en función número de átomos de carbono presentes en una cadena.

En el capítulo 3 del libro McMURRY de Química Orgánica [15]: “Los alcanos, siendo estas moléculas de tipo no polar, experimentan fuerzas de atracción muy débiles entre sí. Estas débiles fuerzas son las fuerzas intermoleculares de Van der Waals. Estas, son perceptibles a distancias muy cortas. Pese al hecho de que la distribución electrónica en una molécula es uniforme en promedio, para un periodo de tiempo determinado, puede perder esta uniformidad en un instante cualquiera. Entonces, una parte de la molécula pasaría a poseer un ligero exceso de carga negativa o positiva en comparación con la parte restante de dicha molécula. Es bajo estas circunstancias cuando la molécula pasa a tener un momento dipolar, de tipo temporal, pudiendo esto causar en moléculas

vecinas un dipolo, igualmente de tipo temporal, tratándose en este caso de un dipolo opuesto que induzca una ligera atracción entre estas. Cuando esto ocurre la molécula tiene un momento dipolar temporal y puede provocar que otra molécula cercana adopte temporalmente un dipolo opuesto, lo cual induce una ligera atracción entre las moléculas.

Resulta interesante recordar que: “Las fuerzas de Van der Waals o interacciones de Van der Waals son las fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas distintas a aquellas debidas a un enlace intermolecular (enlace iónico, enlace metálico y enlace covalente de tipo reticular) o a la interacción electrostática de iones con moléculas neutras”. [16]

Los dipolos temporales presentan existencia fugaz, y constantemente están cambiando, pero el efecto acumulativo de una enorme cantidad de estas interacciones produce fuerzas de atracción suficientes para hacer que una molécula permanezca en estado líquido. Sólo cuando se aplica suficiente energía calorífica para vencer estas fuerzas el líquido hierve.

Como podría esperarse, las fuerzas de Van der Waals aumentan con el tamaño de la molécula. Si bien participan otros factores, pero gran parte del incremento en el punto de ebullición observado al aumentar el número de carbonos en la serie de los alcanos es consecuencia del incremento en las fuerzas Van der Waals.”

3. ENSAYOS REALIZADOS

Los ensayos, a modo recordatorio, serán realizados sobre la Parafina RT44HC antigua, la Parafina RT44HC nueva, y sobre esta igualmente, última una vez le hayan sido realizados los distintos procesos de degradación. Es por ello que los ensayos realizados sobre la muestra degradada serán comentados en el siguiente apartado, en el referente a la degradación de la misma.

Las propiedades termofísicas de los materiales se pueden clasificar, entre otras opciones, en dos grandes grupos: propiedades estáticas y propiedades dinámicas. Las propiedades estáticas hacen alusión a las propiedades propias de estados en equilibrio. Bajo la categoría de propiedades estáticas, y de acuerdo con los ensayos realizados en este Trabajo Fin De Estudio se encuentran la entalpía y la capacidad calorífica, las cuales serán posteriormente explicadas, abarcando desde su significado como propiedad en la parafina, hasta los resultados obtenidos en los ensayos experimentales. Por otro lado, y bajo la categoría de propiedades dinámicas este trabajo estudiará la viscosidad.

Todos los análisis, a continuación, detallados han sido llevados a cabo en el Servicio de Instrumentación Tecnológica (SIT), destinado este a apoyar la labor científica de los distintos grupos de investigación de la UPCT, así como a ofrecer asesoramiento técnico

y cubrir demandas de control analítico de otras unidades externas, tanto públicas como privadas.

3.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO



Figura 5. Equipo empleado para los ensayos de “Calorimetría diferencial de barrido”.

3.1.1. TEORÍA

- A pesar de que la teoría seguida por este equipo, explicada por el Dr. M. Zouheir Jandali [16] hace referente a materiales de tipo plástico, podrá servir igualmente como base para la comprensión teórica de los ensayos realizados para las respectivas muestras. Este símil es posible gracias a que, la parafina, es una cadena larga hidrocarbonada, que puede ser estudiada y comprendida como un polímero.
- Esta técnica se basa en el estudio de las propiedades térmicas de los materiales, siendo estas estudiadas en función de la temperatura o del tiempo, según estipule el operario realizador del ensayo. El programa de temperatura aplicado consta de secuencias donde: 1) una cantidad de muestra conocida, es sometida a procesos de calentamiento o enfriamiento a una velocidad constante, o bien, 2) la muestra se mantiene a temperatura constante todo el tiempo.

- Otro aspecto a destacar en lo referente a la teoría de este equipo, es la posibilidad de elección de una atmosfera concreta para la realización de los diferentes ensayos. La selección de los gases que den como resultado la atmosfera característica de los distintos ensayos podrá ser del tipo gases inertes, o bien, del tipo gases oxidantes.
- Este equipo medirá la diferencia de los flujos de calor entre la muestra introducida y un recipiente vacío usado este último como patrón de referencia. Encontrándose ambos expuestos a una misma temperatura.
- El propio sistema informático del equipo es el encargado de que ambos recipientes, el que contenga la muestra a analizar y el de referencia, tengan una variación de temperatura a una misma velocidad. Es de hecho este el elemento crucial para la correcta medición de las propiedades térmicas del material en cuestión.
El recipiente que alberga la muestra necesitará una cantidad de calor mayor para la consecución del cambio de temperatura a la velocidad seleccionada. De modo, que el calor que llegará al platillo provisto de la muestra será mayor que el que le llegue al platillo de referencia. Lo que se hace en un ensayo de DSC, es medir cuanto calor adicional debe ser suministrado.
- El flujo de calor corresponderá a la potencia transmitida, sí dicha potencia es integrada con respecto al tiempo nos da como resultado la cantidad de energía transmitida. El resultado de la citada integral, la energía transmitida, se corresponderá con el cambio de entalpía que la muestra a analizar ha experimentado. El cambio de entalpía de la muestra permite clasificar el proceso según: 1) sí la muestra absorbe energía, el proceso será de tipo endotérmico y, por el contrario, 2) cuando la muestra libera energía, el proceso será exotérmico.

En el gráfico mostrado a continuación se representan los eventos típicos propios de un DSC:

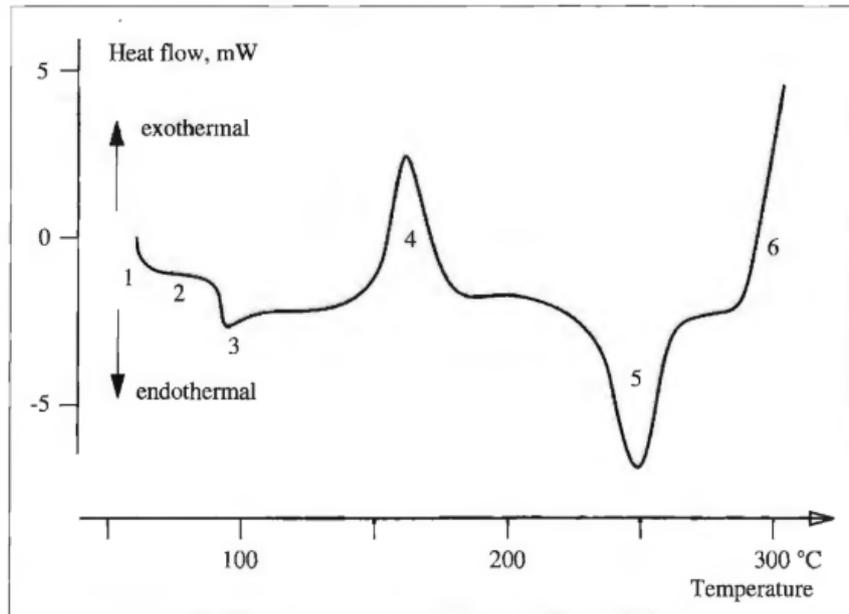


Figura 6. Termogr ma característico de un ensayo DSC. [17]

- “1) Se trata de la desviación inicial, la cual es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra.
- 2) Curvas DSC sin efecto térmico «base-línea”
- 3) Transición de 3 vidrios de fracción amorfa
- 4) Pico de cristalización en frío (devitri-fication)
- 5) Pico de fusión de la fracción cristalina
- 6) Comenzando la degradación oxidativa en el aire” [17]

3.1.1.1. CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO

Intervalo de temperatura	-150 a 700�C
Exactitud térmica	�0.2�C
Reproducibilidad térmica	<0.1�C
Velocidad de calentamiento	0 a 200 �C/min en incrementos de 0,01 �C
Tiempo de respuesta	<2.3s
Resolución	0.04 �W
Temperatura	Modulador
Robot automuestreador	34 posiciones
Gases de purga	Controlador

Tabla 2. Propiedades del calorímetro diferencial de barrido DSC 822E. [18]

3.1.1.2. METODOLOGÍA

- El equipo consta de diferentes orificios, situados en una bandeja metálica, para la colocación de las respectivas muestras a analizar, así como la colocación del ya citado recipiente, o platillo, de referencia, siendo este del mismo material que el empleado para la colocación de las muestras a analizar. Sin embargo, este recipiente de referencia se encontrará sin muestra alguna.
- Previa a la colocación de la muestra a analizar en el platillo, es necesaria la pesada de la misma, a fin de poder normalizar las medidas efectuadas en los ensayos.
- Una vez ha sido pesada la muestra, ésta es colocada en el “platillo” para el posterior análisis térmico de la misma.
- Por último, cuando la muestra y el platillo de referencia se hallen ubicados en sus correspondientes posiciones dentro de la bandeja de DSC para la colocación de muestras, se procede a la selección de las variables de operación: Número de ensayos, velocidad para las rampas de temperatura, condición atmosférica, etc.

ASPECTOS A DESTACAR

1. Para la realización de este ensayo tenemos dos opciones de acondicionamiento atmosférico, tal y como anteriormente ha sido explicado. La elección para la realización de los ensayos fue la atmosfera de gas inerte, ya que, en la realidad el Material Cambio de Fase se encontrará en un recipiente cerrado, impidiéndose, por tanto, la interacción del PCM con la atmosfera.
2. Para la correcta medición de las propiedades térmicas de la Parafina, ésta debe ser sometida a una etapa de acondicionamiento, el cual constará de las siguientes etapas:
 - Calentamiento. Esta primera intencionada búsqueda del estado líquido de la Parafina se hace a fin de conseguir que la muestra cuestión se ponga en contacto continuado con el recipiente de medida. Es decir, la parafina inicialmente se encuentra en un estado de “escamas” por lo que el contacto con el platillo es malo, interrumpido. Tras la realización de esta primera etapa de acondicionamiento se consigue el contacto muestra-platillo continuado, y, por tanto, reducir o anular los errores consecuencia de un incorrecto acondicionamiento de la muestra.

- Enfriamiento. Este enfriamiento se realiza con el fin de llevar la Parafina al estado inicial en el que se encontrará en la realidad, es decir, al estado inicial en que el PCM empleado como sistema de TES almacenará en forma de calor latente la energía térmica prominente del Sol. Este estado inicial se deberá en la realidad al hecho de la menor o nula presencia de radiaciones solares en las horas nocturnas y primeras horas del día, como consecuencia de la ausencia de esta energía renovable de la que se busca hacer uso, el Sol.
3. En los ensayos realizados por esta técnica las medidas están normalizadas, es decir, son de carácter intensivo (por unidad de masa). Es por ello, que deberemos tener en cuenta que en el primer calentamiento la parafina contendrá un porcentaje de volátiles, los cuales desaparecerán en la muestra final. Como consecuencia de esto deberemos introducir el peso de la muestra tanto al principio como al final del ensayo, a fin de que la normalización, realizada por el propio equipo informático del calorímetro diferencial de barrido, se haga de forma correcta.

En la práctica se realizó la pesada de la muestra antes y después del ensayo, a fin de realizar la normalización con el peso real de la muestra, sin incluir en este los volátiles. Lo que se comprobó es que la cantidad de volátiles en la muestra estudiada, y por tanto en todas las muestras de Parafina RT44HC era insignificante, pudiendo comprobar las pesadas comentadas en la tabla 3.

Peso del recipiente (tara)	32.588 mg
Peso inicial de la muestra	4.137 mg
Peso final de la muestra	4.134 mg
Porcentaje de volátiles en la muestra	0.0725%

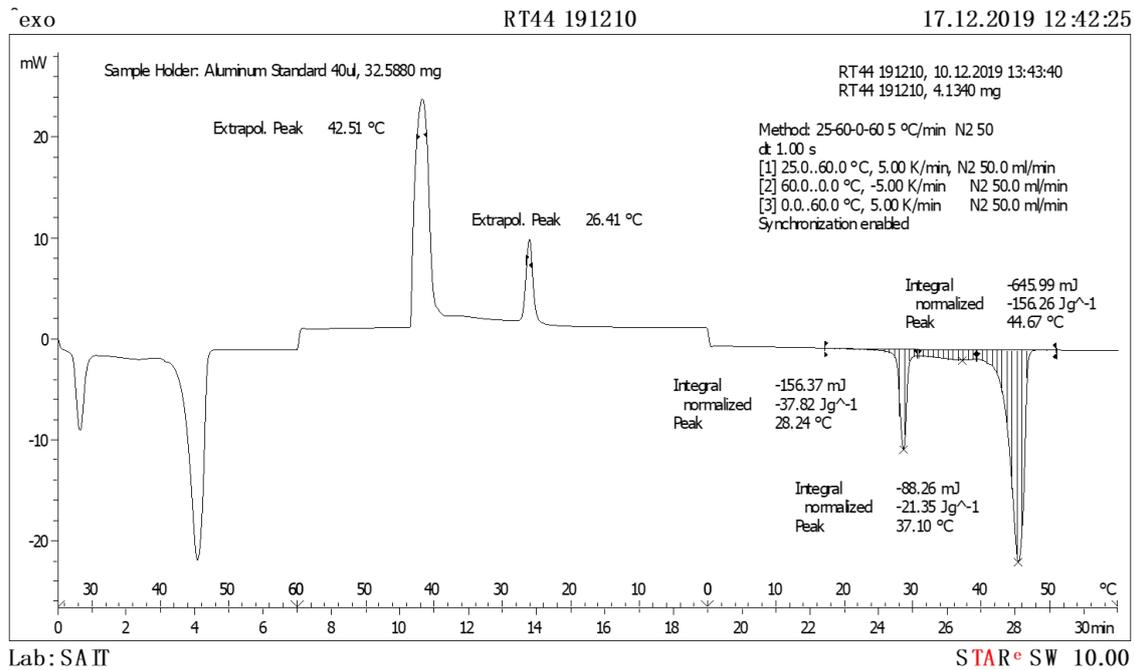
Tabla 3. Pesada de la muestra de Parafina RT44HC antes y después de la realización del ensayo.

3.1.2. RESULTADOS

Los resultados obtenidos tras la realización de los ensayos realizados con Calorímetro Diferencial de Barrido son los propios a la muestra RT44HC antigua.

Pese a la intención de ejecución, no ha sido posible la caracterización de la Parafina RT44HC nueva bajo el mismo método que el aplicado sobre la muestra antigua, sino que, esta ha sido caracterizada bajo el método diseñado para la degradación por efecto de

los ciclos de carga-descarga directamente. Es por ello que la caracterización por el equipo de DSC sobre la muestra RT44HC nueva será comentado en el apartado referente a la degradación de la misma, donde se comentarán igualmente los obtenidos tras su degradación.



Gráfica 2. Resultado para el ensayo de DSC, muestra RT44HC antigua.

COMENTARIO DE LOS RESULTADOS

1. La calorimetría diferencial de barrido (en inglés, Differential Scanning Calorimetry) o DSC, es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. El resultado del experimento es una curva donde se representa el flujo calorífico versus temperatura y tiempo.
2. El método seleccionado para la realización de los ensayos ha sido el de rampas de temperatura de 5K/min, seleccionado este por ser el más preciso a la hora de proporcionarnos los resultados buscados.
3. El resultado observado, en la diferencia de temperaturas para los cambios de fase líquido-sólido y sólido-líquido, es consecuencia en primer lugar de la diferencia de conductividades de la muestra en estado sólido y líquido respectivamente, así como también es resultado de la búsqueda de imperfecciones en la estructura interna de la muestra para la posibilidad del cambio de estado líquido-sólido. Y es que, un cristal necesita de imperfecciones

internas para poder crecer. Este hecho no es únicamente propio de nuestro material, sino que, es propio de todos los materiales.

4. Pueden observarse tres segmentos perfectamente diferenciados y limitados:

- El primer segmento: Desde 25°C hasta 60°C.
 - Se trata del ciclo de carga y descarga de acondicionamiento de la muestra. Este acondicionamiento previo, se explicó anteriormente cuando se habló de la “metodología para el desarrollo del ensayo”. Es por ello, que este segmento aparecerá una única vez, al inicio del ensayo.
 - El hecho de que la primera temperatura introducida en las instrucciones de acondicionamiento para el comienzo del ensayo sea la de 25°C, se debe al hecho de que la muestra entrará a sus ciclos de carga y descarga, en la vida real, a temperatura ambiente. es proceso de acondicionamiento previo a la realización de los ensayos de interés.

- El segundo segmento: Desde 60°C hasta 0°C.
 - Se trata del primer cambio de fase, siendo del tipo líquido-sólido como consecuencia de la previa etapa de acondicionamiento.
 - El cambio de fase líquido-sólido, o lo que es lo mismo, la solidificación, se lleva a cabo en un rango de temperaturas comprendidas entre 44 y 24°C.
 - Para el intervalo cambio de fase líquido-sólido, aparecen dos valores pico a 42.41 y 36.42°C. Presentando ambos una conversión de tipo exotérmica. Sin embargo, en este primer cambio de fase no fue introducida como variable a calcular la entalpía, la cual, si es estudiada en el tercero de los segmentos, explicado este a continuación.

- El tercer segmento: Desde 0°C hasta 60°C.
 - Se trata del segundo cambio de fase, siendo del tipo sólido-líquido.
 - El cambio de fase comentado a continuación, abarca un intervalo de temperaturas desde los 26 hasta los 48°C.
 - Para el intervalo anteriormente descrito, aparecen ahora, tres valores pico de temperatura, 28.24, 37.10 y 44.67°C. Las áreas encerradas bajo las curvas o “picos” serán, tras una serie de operaciones que el propio sistema informático del calorímetro realiza, las que nos proporcionen la información a la entalpía de

fusión o el calor de fusión (ΔH). Esta puede entenderse como la cantidad de energía que un sistema es capaz intercambiar con su entorno cuando este cambia de fase.

Los valores de sus entalpías de fusión son: -21.35, -37.87 y -156.26 Jg^{-1} respectivamente, estando todos ellos normalizados respecto a la cantidad de muestra con que se llevó a cabo el ensayo.

- Con los valores pico anteriormente comentados, se puede recurrir a la tabla 1, a fin de obtener información sobre: en número de átomos de carbono, la T^{a} de ebullición o la densidad de la muestra estudiada.

ÁTOMOS DE CARBONO	FÓRMULA MOLECULAR	T^{a} EBULLICIÓN ($^{\circ}\text{C}$)	T^{a} FUSIÓN ($^{\circ}\text{C}$)	DENSIDAD (g/mL)
18	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	317	28-30	0.777
22	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	-	42	0.778
23	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	380	48-50	0.797

Tabla 4. Extracto de tabla 1.

- La primera de las fases cristalinas en las que se produce el valor pico para la fusión, lo hace a una temperatura 28.48°C , lo que, de acuerdo con los datos proporcionados por la tabla, se correspondería con una cadena compuesta por 18 átomos de carbono y datos aportados por esta fila.
- La segunda fase cristalina “destacada” lleva a cabo la fusión a un valor pico de temperatura de 44.67°C , encontrándose este fuera de los rangos de valores propios para cada longitud de cadena. Sin embargo, sí se encuentra contenido entre otros valores sí encasillados, se encontraría por tanto este valor comprendido entre las longitudes de cadena de 22 a 23 átomos de carbono. Por último, otra de los valores pico de temperaturas que aparece es: 37.10°C , siendo este resultado consecuencia de una tercera, pero poco numerosa, longitud de cadena que pudiera estar presente en la muestra. Tratándose, por tanto, de una mezcla de las longitudes de cadena anteriormente citadas.
- Los resultados obtenidos serán comprobados en concordancia con los obtenidos en rayos X.

3.2. DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X DE POLVO



Figura 7. Equipo empleado para el ensayo de “Difracción de rayos X”

3.2.1. TEORÍA DEL EQUIPO

El difractómetro, de acuerdo con lo expuesto por LINAN (Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología) [18], “produce rayos X mediante la aceleración de electrones desde un cátodo hacia un blanco metálico (ánodo), por medio de alto voltaje. Los electrones acelerados chocan con los átomos del metal utilizado como blanco, removiendo electrones de niveles internos y ocasionando que electrones de niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo así, fotones de rayos X. Debido a que los rayos X tienen una frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre esos dos niveles, también son llamados radiación característica.

En una muestra cristalina, los átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, por lo que, al recibir esta radiación, son dispersados en todas direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones son del tipo destructivo, cancelándose entre sí, pero en determinadas ocasiones, debido a la periodicidad de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen, dando origen al fenómeno de difracción”.

A modo de comprender mejor los fenómenos de interferencia de la dispersión de las radiaciones incidentes en las muestras resultan interesantes las Figuras 9 y 10, mostradas a continuación:

- Interacción destructiva: Cuando la diferencia de fase es de 180 grados, las ondas se anulan entre sí.

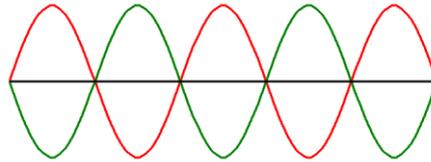


Figura 8. Resultante de ondas desfasadas.

- Interacción constructiva: “La amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unidad, de nuevo la suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas”. [19]

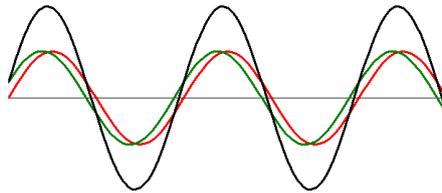


Figura 9. Resultante de ondas en fase.

Las interacciones serán de tipo constructivo cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia “d”, presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero “n” de la longitud de onda del haz incidente. Lo cual se traduce matemáticamente como la ley de Bragg, la cual se expresa matemáticamente:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$$

La probabilidad de que la interferencia sea constructiva sería muy pequeña, si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados de forma regular y repetitiva”.

En un cristal, el camino óptimo entre átomos situados en posiciones equivalentes se representa como:

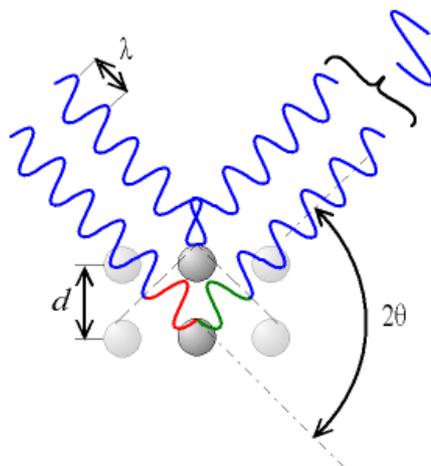


Figura 10. Interacción de tipo constructiva. El ángulo incidente (θ) es del mismo valor que el ángulo de dispersión. Por tanto, ambas ondas electromagnéticas están en fase.

“En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran nº de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados”. [20]

3.2.1.2. CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO

Goniómetro theta/theta	Vertical con círculo de medida ajustado a 435 mm de diámetro
	Amplitud de paso mínimo: 0.0001°
	Rango de medida en 2theta: 0-168°
	Tubo cerámico de emisión de rayos X tipo KFL-Cu-2K, de 2,2 kW, ánodo de Cu y foco fino largo
	Portatubos con indicación luminosa de estado del obturador de la ventana
	Portarendijas de haz incidente para alojar una rendija fija de apertura y otra Soller de 2°
	Portamuestras rotatorio
	Portarendijas de haz difractado para alojar una rendija fija antidispersiva, otra receptora y otra para el monocromador secundario; así como un filtro de Ni y una rendija Soller de 2°
	Monocromador secundario de grafito, para la eliminación de la radiación de fluorescencia de fondo y de la radiación Kβ

	Detector de centelleo de NaI(Tl), con conteo lineal de hasta 2·10 ⁶ cps
Generador de rayos X "Kristallofex K 760-80F"	3000 W de potencia
	Tensión regulable de forma continua entre 20 y 60 kV
	Corriente regulable de forma continua entre 5 y 80 mA
	Estabilidad: ± 0,001%
Unidades informativas	Paquete de programas DIFFRACPLUS
	Base de datos ICDD PDF 2 y PDF 1
	Base de datos ICSD

Tabla 5. Propiedades del difractómetro de rayos X de polvo bruker D8 advance. [18]

3.2.1.1. METODOLOGÍA PARA EL DESARROLLO DEL ENSAYO

- Las fases cristalinas se identificaron mediante difracción de rayos X de polvo, empleando un difractómetro en modo θ - θ (Bruker D8 Advance, Bruker Corporation, Billerica, MA, USA), con radiación $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 30 mA y un detector 1-dimensional con una ventana de 1°. La óptica primaria consistió en una rendija Soller de 2°, una rendija de incidencia de 1 mm y una pantalla antidispersión de aire. La óptica secundaria incluyó una rendija antidispersión de 3 mm, un filtro de Ni y una rendija Soller de 2.5°.
- En equipo consta como recipiente adicional, un portamuestras de retrocarga, el cual tiene la función de albergar la muestra en su interior durante la realización del ensayo. La muestra será introducida en él tras su trituración, habiendo sido está realizada de forma manual con la ayuda de un mortero; a fin de conseguir que la muestra sea un fino polvo.
- Aproximadamente 1 g de muestra se coloca sobre el portamuestras de retrocarga, analizándose en el rango 2–50° en 2θ , en pasos de 0.05°, 1 s/paso y una velocidad angular de 30 rpm. El archivo de difracción de polvo se evaluó con el programa vinculado al equipo (DIFFRAC.EVA 5.0, Bruker AXS, 2019) y una base de datos de polvo cristalino (PDF-4+ 2020, ICDD).

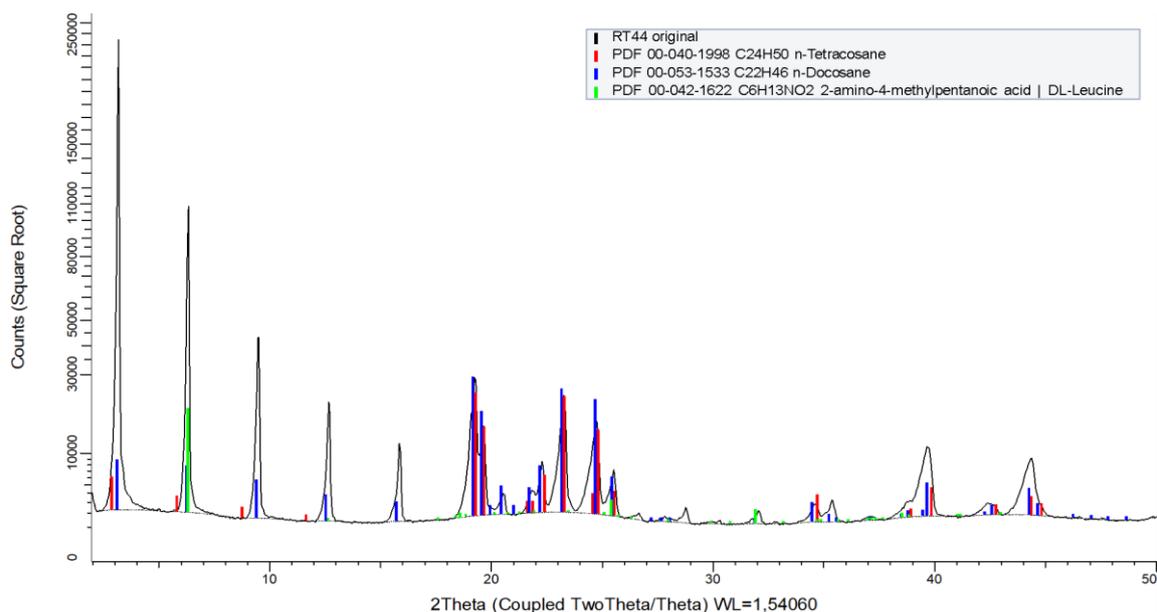
ASPECTOS A DESTACAR

1. Se introduce en el equipo informático, propio del difractor, las restricciones para las comparativas de las gráficas, resultado del experimento. Como restricción en este equipo se entiende la negativa de la presencia de determinados átomos en la estructura a examinar. Es por tanto necesario tener una idea de la composición atómica de la muestra a examinar.
2. El software informático del equipo proporciona una lista de diferentes muestras patrón con las que la muestra examinada guarda alguna similitud. Esta similitud se basa en las interacciones constructivas de la muestra, comparadas estas con las muestras patrón ya citadas.

3.2.2. RESULTADOS OBTENIDOS

El resultado final obtenido, incluye un diagrama de difracción con las principales fases cristalinas identificadas en el material, además de una tabla resumen de la composición estructural.

De este ensayo únicamente han podido obtenerse resultados de la muestra RT44HC antigua, como consecuencia del Estado de Alarma decretado el pasado mes de marzo. Es por ello que la caracterización de la Parafina RT44HC nueva, por medio de sus fases, se realizará por los resultados aportados por el Calorímetro Diferencial de Barrido, que, pese a no proporcionar una información tan precisa en cuanto a composición de fases cristalinas, ofrece un resultado igualmente preciso de la temperatura de fusión. Pues bien, a partir de este resultado puede determinarse la longitud de cadena presente en el material.



Gráfica 3. Resultados obtenidos para la difracción de rayos X, muestra RT44HC antigua.

91 % crystallinity								
Scan	Pattern #	Compound Name	Formula	I/Ic DB	S-Q	System	Space Group	Quality
RT44 original.raw #1	PDF 00-053-1533	n-Docosane	C ₂₂ H ₄₆	0,8	46%	Triclinic	P-1 (2)	Star (*)
RT44 original.raw #1	PDF 00-040-1998	n-Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	-1	30%	Triclinic	P-1 (2)	Indexed
RT44 original.raw #1	PDF 00-042-1622	2-amino-4-methylpentanoic acid DL-Leucine	C ₆ H ₁₃ NO ₂	-1	24%	Triclinic	P-1 (2)	Star (*)

Tabla 6. Resultados obtenidos para la difracción de rayos X, muestra RT44HC antigua.

COMENTARIO DE LOS RESULTADOS DE LA GRÁFICA

1. Las restricciones introducidas para las comparativas de las gráficas ofrecidas fue la presencia única y exclusivamente de átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y/o oxígeno.
2. El software informático nos ofrece tres posibles soluciones, de tipo cualitativo, de estructuras cristalinas para la muestra examinada, es decir, de todos los patrones con los que el equipo cuenta, es con las fases cristalinas: C₂₄H₅₀, C₂₂H₄₆ y C₆H₁₃NO₂ con los que presenta mayor parecido presenta.
3. La decisión última no es del equipo, el únicamente proporciona posibles soluciones. De todas las posibles opciones aportadas por el software, ya mencionadas anteriormente, puede observarse en la gráfica 3 como el mayor parecido de nuestra muestra es con el patrón C₂₂H₄₆.

El hecho del parecido es atribuido a la similitud de sus emisiones de rayos X: Siendo la curva negra de la propia muestra y los diferentes colores corresponden

con cada una de las muestras patrón "PDF" (Puede verse en la parte superior derecha de la gráfica la correspondencia de los colores con los patrones).

4. Una vez obtenido el resultado de un ensayo de este tipo, es conveniente contrastarlos con los obtenidos en los ensayos de DSC. A fin, de corroborar la presencia o no de una concordancia en los resultados obtenidos. Corroborándose la solución de la presencia de la fase cristalina $C_{22}H_{46}$ con una de las longitudes de cadena que se determinó como solución al ensayo de DSC llevado a cabo para la misma muestra.

COMENTARIO DE LOS RESULTADOS DE LA TABLA

1. Se puede observar como en la parte superior derecha aparece una solución, de tipo semicuantitativo, del porcentaje de cristalinidad para la muestra estudiada, siendo su valor en este caso del 91%. EL hecho de una solución de tipo semicuantitativo se debe al hecho de que el porcentaje ofrecido respecto a las áreas halladas bajo los picos (con el resultado de 91% de cristalinidad), se ha realizado como una estimación y no con un patrón con el que comparar.
2. La quinta columna presente en la tabla: I/I_c DB, hace referencia a los poderes de difracción de las diferentes fases respecto al poder de difracción del corindón, siendo este empleado como patrón. Para la primera de las fases cristalinas el valor obtenido es 0,8, sin embargo, para los otros dos patrones aparece el valor -1, esto quiere decir que su valor de poder de difracción no se encuentra en la base de datos del programa. Lo que el programa asume es que el poder de difracción de ese patrón es igual a 1, que es lo mismo que suponer que su poder de difracción es el mismo que el del corindón, siendo este el empleado como patrón.
3. El resultado anteriormente comentado (I/I_c), lleva directamente a los resultados, igualmente semicuantitativo, de la sexta columna (S-Q). Estos son las proporciones de cada fase según su altura, corregido con su poder de difracción respecto al corindón. Sin embargo, esta columna no es prácticamente fiable ya que, dos de estos resultados han sido obtenidos a partir de suposiciones y no de datos reales de difracción contenidas en el programa.
4. La séptima columna presente en la tabla: System, hace referencia a la simetría de las diferentes fases. En todas estas se obtiene simetría del tipo tetraédrica, lo que se traduce como la más baja de las simetrías posibles.

3.3. REOMETRÍA



Figura 11. Equipo empleado para el ensayo de “Reología”.

3.3.1. TEORÍA DEL EQUIPO

Esta técnica permite el estudio del comportamiento de un fluido con comportamiento del tipo viscoelástico, estando este sometido a diferentes esfuerzos.

La muestra con interés para ejecutar sobre ella los ensayos reológicos correspondientes, estará contenida entre dos placas planas y paralelas:

- La placa inferior. Esta placa no presenta posibilidad de movimiento y es con la primera de las placas con la que la muestra a analizar entra en contacto, ya que es sobre esta sobre la que se deposita la citada muestra.
- La placa superior. Esta placa presenta posibilidad de movimiento, es de hecho está, la que origina el movimiento de las partículas de la muestra a analizar, por medio de la aplicación de un esfuerzo sobre está. Sin embargo, no producirá movimiento en todas las partículas de la muestra, sino que, provocará el movimiento directo, de las partículas en contacto con esta placa.

Cabe destacar en este punto que la fuerza aplicada por esta placa será de tipo oscilatorio, y que esta fuerza, deberá ser mayor cuando: 1) Cuanto mayor sea la

velocidad del movimiento deseada, 2) Para mayores cantidades de muestra a analizar y 3) Cuanto mayor sea el diámetro de la placa seleccionada para los ensayos. placa.

Visualmente el movimiento de las partículas según la placa con la que están en contacto se puede observar en la Figura 13:

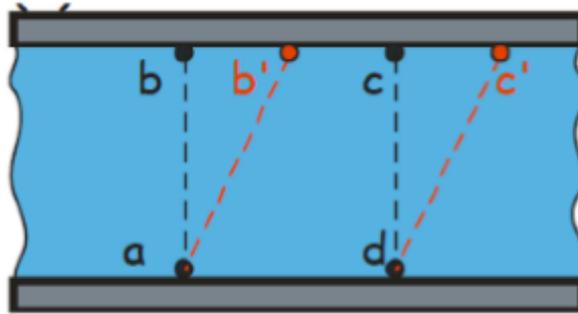


Figura 12. Movimiento del fluido situado entre las placas paralelas, estando la placa superior sometiendo al fluido a un esfuerzo de cizalla. [21]

“El ensayo reológico, está caracterizado por el movimiento de la placa superior, mientras que la placa inferior permanece fija; esto significa que el fluido más cercano a la placa superior poseerá mayor velocidad, es decir, el cizallamiento se produce de abajo a arriba debido a que el fluido inferior está parado. El hecho de que haya dos comportamientos de movimiento, fijo y móvil, en las placas genera un gradiente de velocidades entre las partículas del fluido contenido entre estas.” [21] Todo esto se puede observar visualmente a continuación:

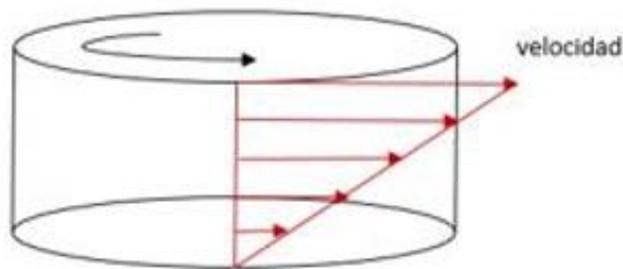


Figura 13. Gradiente de velocidades entre las partículas de un fluido sometido a un ensayo reológico por placas planas y paralelas. [22]

- La capa de fluido en contacto directo con la placa superior, la placa móvil, presentará la velocidad máxima dentro de las capas del fluido. Para que la placa superior sea capaz de producir movimiento, esta debe ser capaz de superar la fuerza viscosa del fluido.

- La capa de fluido en contacto directo con la placa inferior, la placa fija, presentará velocidad nula dentro de las capas del fluido.

Se introducen a continuación algunas definiciones de conceptos que resultan de gran utilidad para la comprensión teórica de este ensayo:

- Esfuerzo de cizalla o de corte. Es la fuerza necesaria para producir el movimiento del plato/placa superior, está relacionada con el área de la placa en contacto con la muestra. Es necesario, para llegar a una medida específica, dividir dicha fuerza entre el área en contacto con la anterior citada muestra, es decir:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \rightarrow \text{Se establece así el esfuerzo de corte, expresado en N/m}^2.$$

- Deformación y velocidad de cizallamiento. El fluido que recibe sobre sus partículas el esfuerzo de cizalla, experimenta una deformación, que es proporcional a la distancia recorrida por las partículas del fluido e inversamente proporcional al gap, o distancia existente entre ambas placas.

$$\gamma = \frac{x}{h} \quad \rightarrow \text{Se establece así la deformación, expresado de forma adimensional.}$$

Sin embargo, para el caso de los fluidos es más correcto emplear el término velocidad de cizallamiento que deformación en sí. Siendo ambos términos proporcionales entre sí.

$$\gamma' = \frac{1}{h} \frac{\partial x}{\partial t} \quad \rightarrow \text{Se establece así la velocidad de deformación, expresado en s}^{-1}$$

Entendidos los conceptos anteriormente explicados, la viscosidad queda definida como la resistencia del material a fluir. O lo que es lo mismo, la velocidad con la que un fluido es deformado al sufrir un esfuerzo.

Un material puede tener diferentes comportamientos cuando se aplica sobre este una fuerza externa, siendo los diferentes comportamientos los citados a continuación:

- Comportamiento elástico. Este tipo de comportamiento es propio del sólido, el cual sufre una deformación instantánea, es decir, se deforma en el mismo momento en que el esfuerzo es aplicado. La deformación elástica, a nivel molecular, es simplemente el resultado de la variación de la distancia entre las moléculas que componen el material.

La característica más destacable de este comportamiento es la reversibilidad. Un material con comportamiento elástico, aumenta su energía interna cuando experimenta una deformación como consecuencia de la aplicación sobre este de una fuerza exterior. Este aumento de energía interna es energía potencial elástica, la cual una vez que el esfuerzo cese, será liberada por el material, el cual

regresará a su estado inicial. Sin embargo, cabe destacar el hecho de que el regreso a ese estado inicial será posible siempre que no se haya superado la tensión máxima del material; en caso de que la tensión sea superior a dicho valor límite, el sólido sufrirá una deformación permanente, es decir, ya no será de tipo reversible. Existirá también, en algunos casos, un valor máximo de tensión aplicable, por encima del cual el material sufrirá rotura.

La propiedad elástica de los materiales, está directamente relacionada con la capacidad de sufrir transformaciones reversibles. Sin embargo, esta propiedad no guarda dependencia alguna con la velocidad de deformación.

- Comportamiento viscoso. Cuando se habla del comportamiento viscoso de los materiales, nos referimos al comportamiento de materiales fluidos. Un material fluido es un medio continuo, es que posee la capacidad de fluir, es decir, que está formado por partículas de gran movilidad con la capacidad de desplazarse. Será la viscosidad entendida como la resistencia que un fluido ejercerá cuando sea sometido a un esfuerzo externo.
- Comportamiento viscoelástico. El comportamiento de la mayoría de materiales es combinación de los anteriores comportamientos explicados (viscoso y elástico). Es decir, el comportamiento del material no es, ni perfectamente elástico ni perfectamente viscoso. Este comportamiento será el que estudie en la Parafina.

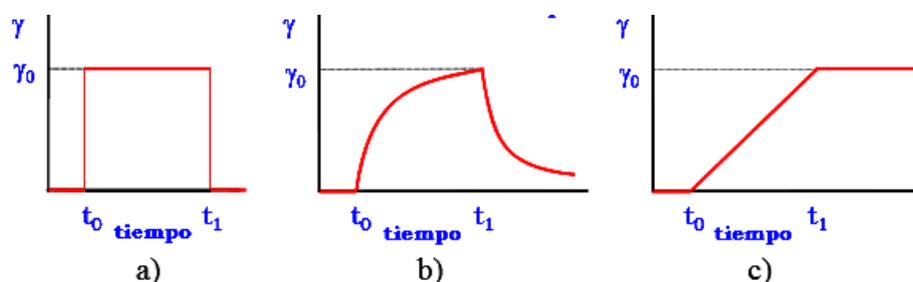


Figura 14. Comportamiento a) sólido ideal, b) viscoelástico y c) fluido ideal. [22]

El reómetro realizará medidas de tipo oscilatorias, a fin estudiar el comportamiento viscoelástico de la Parafina. En este tipo de ensayos, la deformación sufrida por la muestra cuestión, varía sinusoidalmente según la siguiente expresión matemática:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$$

Ese mismo valor de frecuencia será el ejercido por la placa superior como consecuencia de la aplicación del esfuerzo. Este esfuerzo, igualmente de tipo sinusoidal se representa de acuerdo a la siguiente expresión matemática:

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta)$$

A modo gráfico, el desfase (δ) existente entre el esfuerzo aplicado y la deformación sufrida por la muestra cuestión, queda:

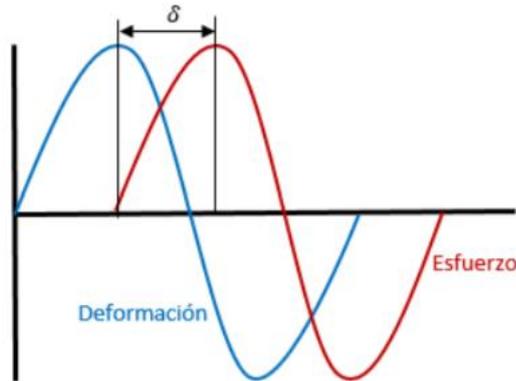


Figura 15. Desfase entre deformación y esfuerzo en un ensayo oscilatorio. [23]

La expresión matemática anteriormente expresada puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 [\text{sen}(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \text{sen}(\delta)] \\ \tau &= \gamma_0 [\text{sen}(\omega t) G' + \cos(\omega t) G''] \end{aligned}$$

Esta expresión matemática muestra con claridad como su primer término se encuentra en fase con el esfuerzo aplicado, es decir, es proporcional a $\text{sen}(\omega t)$, o lo que es lo mismo, a la componente elástica. Mientras que la segunda parte de esta misma expresión matemática, se encuentra en fase con la velocidad de deformación, es proporcional a $\cos(\omega t)$, o lo que es lo mismo, a la componente viscosa. Donde:

- “ G' es el módulo de almacenamiento o módulo elástico. Hace referencia a la capacidad elástica del material, es decir, a la energía almacenada”. [24]
- “ G'' es el módulo de pérdidas o el módulo viscoso. Hace referencia a la capacidad viscosa del material, es decir, la energía que disipa”. [24]

Ambos módulos son igualmente dependientes de la frecuencia, pudiendo esta dependencia comprobarse matemáticamente por medio de las siguientes expresiones matemáticas:

$$\begin{aligned} G' &= \omega \int_0^{\infty} [G(s) \text{sen}(\omega t)] dS \\ G'' &= \omega \int_0^{\infty} [G(s) \cos(\omega t)] dS \end{aligned}$$

Otra forma de obtener la expresión matemática para el cálculo de ambos módulos es la siguiente:

$$\begin{aligned}\gamma_0 \text{sen}(\omega t) G' &= \tau_0 \text{sen}(\omega t) \cos(\delta) \\ \gamma_0 \text{cos}(\omega t) G'' &= \tau_0 \text{cos}(\omega t) \text{sen}(\delta)\end{aligned}$$

Despejando ambos módulos se obtiene finalmente:

$$\begin{aligned}G' &= \frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{cos}(\delta) \\ G'' &= \frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{sen}(\delta)\end{aligned}$$

Ahora bien, a partir de la relación entre estos módulos se llega al término conocido como tangente de pérdidas, que matemáticamente se expresa como:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{sen}(\delta)}{\frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{cos}(\delta)} = \frac{\text{sen}(\delta)}{\text{cos}(\delta)}$$

El término δ representa el desfase entre energía disipada y la energía almacenada por el material, o lo que es lo mismo, la viscoelasticidad de este:

- Si es un material elástico el esfuerzo y la deformación están en fase ($\delta=0^\circ$).
- Si el material es viscoso el esfuerzo y la deformación están en desfase ($\delta=90^\circ$).
- Si es un material viscoelástico δ tendrá valores entre 0 y 90° .

3.3.1.1. CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO

Amplio rango de control de fuerza normal	0.01 - 50 N.
Rango de par de fuerzas en oscilación	$3 \cdot 10^{-6}$ – 200 mN.m
Rango de par de fuerzas en cizalla	10^{-5} – 200 mN.m
Resolución del par de fuerzas	0.1 nN.m
Inercia del motor	18 μ N.m.s
Rango de velocidad angular en esfuerzo controlado	0 - 300 rad/s
Rango de velocidad angular en deformación controlada	$1.4 \cdot 10^{-9}$ - 300 rad/s
Rango de frecuencias	$7.5 \cdot 10^{-7}$ - 628 rad/s
Resolución en el desplazamiento	25 nrad
Tiempo necesario para cambio en la velocidad	7 ms
Tiempo necesario para cambio en la deformación	30 ms

Rango de temperatura con plato peltier	-20 a 200 °C
Rango de temperatura con platos calientes	30-400 °C

Tabla 7. Propiedades del reómetro AR- G2 de TA INSTRUMENTS. [17]

Accesorios	Sensores cono-placa de 20, 40 y 60 mm de diámetro
	Sensores de placas paralelas de 8, 20, 40 y 60 mm de diámetro
	Platos desechables de 25 y 40 mm de diámetro
	Platos rugosos de 20,40 y 60 mm de diámetro
	Trampa de disolventes para evitar la desecación de la muestra
	Accesorio interfacial para análisis superficial de sustancias tensoactivas
	Accesorio de torsión para muestras sólidas
	Célula para el análisis de almidones
	Célula presurizada con gas, para evitar la fricción, de hasta 138 bar, utilizable de -10 a 150 °C

Tabla 8. Accesorios incluidos para el reómetro AR- G2 de TA INSTRUMENTS. [18]

3.3.1.2. PARTES DEL EQUIPO

- **Célula magnetizada Peltier:** En la parte central de la base se encuentra ubicada la célula Peltier. La determinación del rango de temperaturas en los ensayos es el motivo de peso a la hora de un tipo u otro de células. Este tipo de célula ofrece un intervalo de temperaturas adecuado en el que realizar los diferentes ensayos, comprendido desde -5°C hasta 150°C. Otra de las opciones disponibles en el SIT, alternativa a la célula Peltier, son los platos desechables, la cual es más aconsejada para polímeros en un rango de trabajo desde temperatura ambiente hasta aproximadamente unos 400°C.

El ensayo reológico realizado a modo experimental en este proyecto abarcará el rango de temperaturas que comprenden la temperatura la que la parafina comienza sufrir el cambio de estado sólido-líquido, hasta la temperatura máxima que asegura la no degradación de la Parafina (habiendo esta sido estipulada por el fabricante).

Una placa de tipo Peltier es una bomba de calor activa. Su funcionamiento se basa en una transmisión de calor de un lado del dispositivo al otro, con un consumo de energía eléctrica, dependiendo de la dirección de la corriente. Por tanto, una célula Peltier puede usarse para calefacción o para refrigeración. La calefacción o refrigeración ejercida por la misma es consecuencia de la conexión que esta tiene un tubo de entrada y otro de salida por los cuales el agua es recirculada y permite ejercer una variación de temperatura respecto a la inicial.

- Eje central: El reómetro está compuesto por el eje central, en el cual será adicionado para la realización de los ensayos el rotor. El eje cuenta con unos cojinetes magnéticos y otros de aire, antiguamente los reómetros únicamente contaban con cojinetes de aire sin embargo esto proporcionaba al equipo una gran fricción e inercia, por ello se le dispusieron en este tipo de equipos, además de los cojinetes de aire los magnéticos.
- Filtros: En el compresor se encuentran ubicados dos filtros, uno de entrada y otro de salida. Sin embargo, y como modo de prevención aún más seguro, hay ubicado otro filtro, igualmente para el aire que finalmente llegará al equipo, a fin de garantizar que el aire comprimido que llegará al equipo esté libre de partículas, humedad o cualquier otra sustancia que pudiera dañarlo.
- Conector: Se trata de una especie de “interface” entre el reómetro y la pantalla del ordenador, por medio del cual el equipo es capaz de enviar un reograma a modo de resultado del ensayo que se ha llevado a cabo sobre la muestra cuestión.

Este mismo conector, cuenta además una pequeña pantalla en la que se pueden visualizar unos valores de temperatura, velocidad de giro, gap ..., que le están siendo aplicadas a la muestra en tiempo real.

- Rotor: Adicionado al eje central durante la realización de los ensayos se sitúa un rotor, tal y como se comentó anteriormente. La geometría del mismo tiene varias posibilidades según los valores de viscosidad que presente la muestra a analizar. Las dos posibles geometrías con las que pueden realizarse estos ensayos son geometrías cónicas o de platos, según la viscosidad de la muestra que se pretende examinar.

Los reogramas que se muestran posteriormente son llevados a cabo con geometrías de tipo plato de diámetro 60. Al equipo no es necesario darle especificaciones a cerca de la geometría empleada pues él solo es capaz de reconocerla.

En función de la geometría de rotor empleada el equipo recomendará un intervalo de trabajo, entendiendo estas recomendaciones como la distancia entre las palcas, o lo que es lo mismo, el GAP. En nuestro caso la recomendación es trabajar con un valor GAP comprendido entre 500 y 2000 micras, esta recomendación es a fin de garantizar una interacción nula entre ambos platos, a la vez que un contacto adecuado entre la muestra y los platos. Sin embargo, siempre será decisión final del operario trabajar o no en dicha recomendación de seguridad, asegurando siempre el correcto llenado mostrado en la Figura 18.

3.2.1.3. METODOLOGÍA PARA EL DESARROLLO DEL ENSAYO

- En primer lugar, se debe encender el ordenador e iniciar sesión en la aplicación propia de este equipo, la cual es: TA Instruments TRIOS.
- Posteriormente se procede a la comprobación de las variables de funcionamiento del equipo.
- Como ya he mencionado anteriormente, las posibilidades de elección de rotor son numerosas; es por ello, que debe tenerse en cuenta la muestra a analizar y seleccionar así una geometría adecuada para la misma. Una vez se haya seleccionado la geometría correspondida, esta es acoplada al eje central del equipo.
- Una vez seleccionada la geometría y habiendo esta sido ya identificada por el reómetro, se procede a la elección, o, en caso de que el ensayo vaya a ser realizado por primera vez, creación del tipo ensayo.
- Por último, se carga la muestra en la placa inferior del equipo y se procede a la ejecución de los ensayos.

ASPECTOS A TENER EN CUENTA

1. Es interesante también que para la realización de los ensayos se establezca un equilibrio, es decir, que se establezca un equilibrio antes de que comience el ensayo. Este equilibrio se alcanza dejando un tiempo de acondicionamiento a fin de que la muestra alcance la temperatura a la que se encuentra el plato, y, por

tanto, no haya gradiente de temperatura entre el plato y la muestra que origine incorrectas mediciones en los ensayos realizados.

2. Una vez cargada la muestra en el equipo, esta deberá presentar similitud con el correcto llenado mostrado en la Figura 18. Normalmente lo que se hace es que, una vez establecido el contacto entre el plato del rotor y la muestra, situada esta sobre la placa Peltier, se baja el eje del rotor aproximadamente unas 20 micras, a fin de garantizar un contacto continuo y perfecto entre la muestra y las placas.

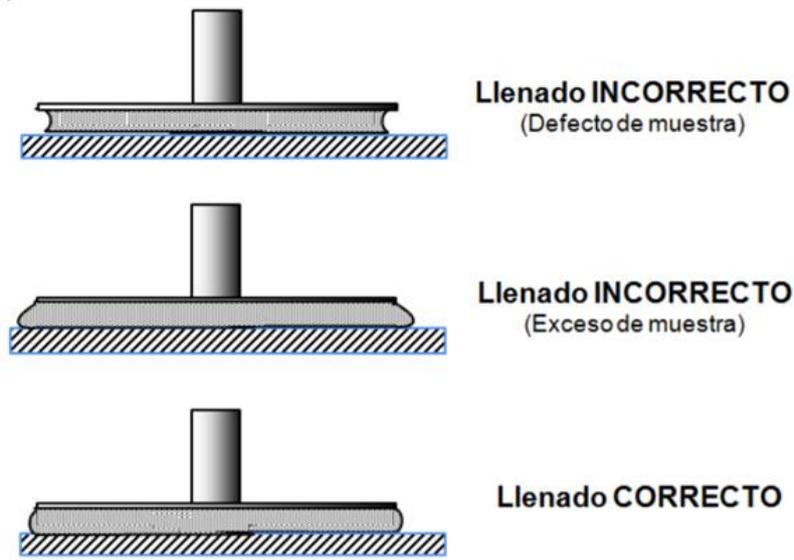


Figura 16. Llenado de la muestra para un ensayo reológico.

3. En nuestros ensayos de barridos de temperatura, podrían producirse los fenómenos de compresión o expansión frente a los cambios de fase sufridos por la muestra, cambiando entonces el valor de GAP fijado. Es entonces cuando el plato superior por medio del empleo de gas iría compensando esta variación de volumen a fin de garantizar en todo momento el contacto citado anteriormente entre el plato y la muestra.
4. Cabe mencionar que este equipo, a diferencia de otros como podrían ser los cromatógrafos o el índice de masas, no necesita de calibraciones rutinarias ni esporádicas simplemente necesita unas verificaciones rutinarias a fin de comprobar que la calidad del aire introducido en este es la adecuada. Esto se llevaría a cabo a partir del software del propio equipo, en el apartado de verificación del instrumento. Los valores mostrados en esta verificación no deben variar; lo que estos nos muestran es la inercia del eje sin ningún tipo de rotor, es decir, cuando se permite que el eje gire libremente.

3.3.2. RESULTADOS OBTENIDOS

3.3.2.1. ENSAYOS OSCILATORIOS

3.3.2.1.1. BARRIDO DE AMPLITUD

El barrido de amplitud es el primer ensayo al que la parafina es sometida. Este es realizado a fin, de encontrar la región lineal de viscoelasticidad de la Parafina. La citada región representa una relación esfuerzo-deformación dependiente exclusivamente del tiempo. Por el contrario, fuera de esta región, la relación esfuerzo-deformación depende tanto del tiempo como del esfuerzo aplicado.

A nivel de microscópico, este ensayo es realizado para determinar la región viscoelástica en la cual la parafina no experimenta ninguna modificación en su estructura interna pese a estar siendo sometida a un esfuerzo de cizalla de tipo creciente. Si trabajásemos únicamente en esta región, todos los ensayos realizados sobre la Parafina serían de tipo no destructivo a nivel de microestructura.

En ensayos del tipo barridos de amplitud las muestras son sometidas a un mismo valor en cuanto a frecuencia de oscilación se refiere: $f = 1$ Hz (es un valor típico). Por tanto, los ensayos son realizados a una misma frecuencia oscilatoria con cambios en la amplitud de esta, o lo que es lo mismo, variando la intensidad de la acción mecánica sobre la muestra. Por tanto, en los barridos oscilatorios de amplitud, se monitoriza cómo responde el material cuando se incrementa la amplitud de la perturbación aplicada, realizándose este a frecuencia y temperatura constante.

En el reómetro, la deformación y la tensión se calculan como la amplitud del pico en las ondas de desplazamiento y torque, respectivamente.

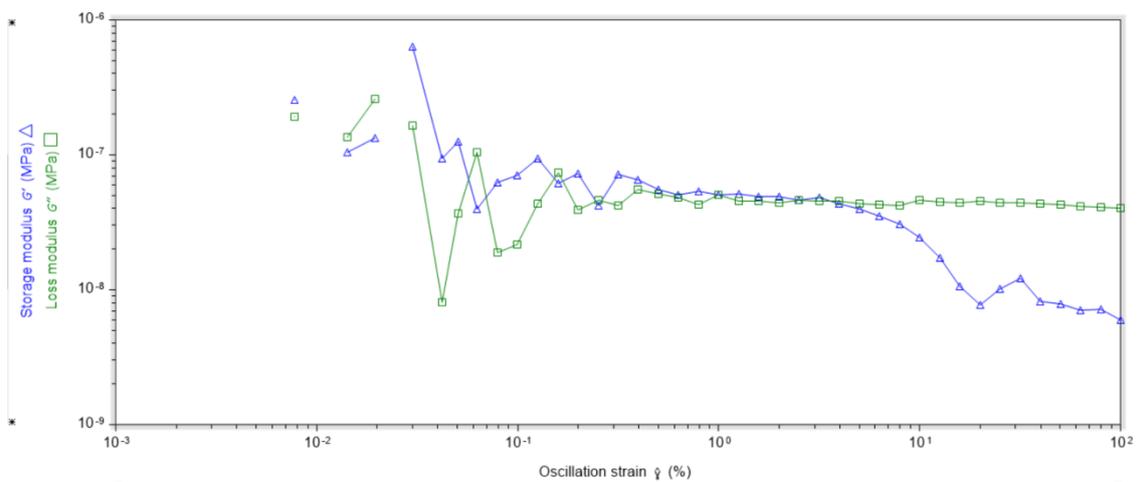
Los ensayos de barrido de amplitud fueron realizados para las muestras antigua y nueva, a las temperaturas de 45 y 65°C respectivamente. Estas temperaturas no fueron escogidas aleatoriamente, sino fundamentadas en:

- La elección de los 45°C: Cuando las muestras, ambas de ellas, eran cargadas en la placa magnetizada del equipo reológico, para temperaturas próximas al ambiente; estas se presentaban en estado sólido, tal y como era de esperar según especificaciones de fabricante. Es por ello, que, aunque los ciclos reales del PCM como sistema de TES no se iniciarán con este en estado líquido, a escala laboratorio se hizo necesario a fin de poder realizar correctamente el llenado de las muestras

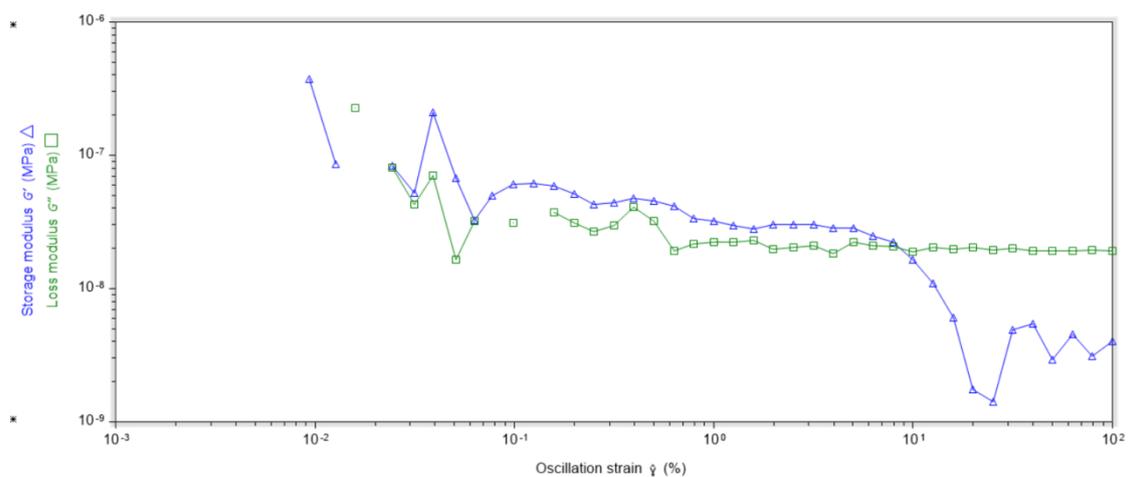
en el equipo, encontrándose está en estado líquido, en contacto con ambas placas y algo sobresaliente por los extremos.

- La elección de los 65°C: La degradación térmica de las muestras protagonista de este trabajo de investigación, la parafina RT44HC, según fabricante es llevada a cabo a una temperatura superior a los 70°C. Es este el motivo en que se fundamenta esta segunda selección de temperatura; la cual fue igualmente aplicada a la muestra de RT44 a fin de tener las condiciones de ensayo para ambas muestras.

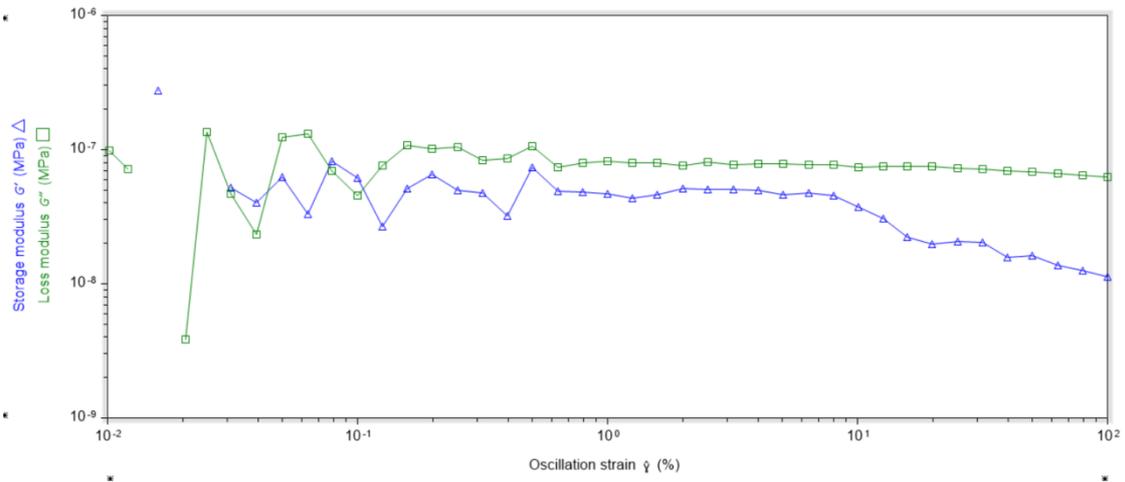
RESULTADOS



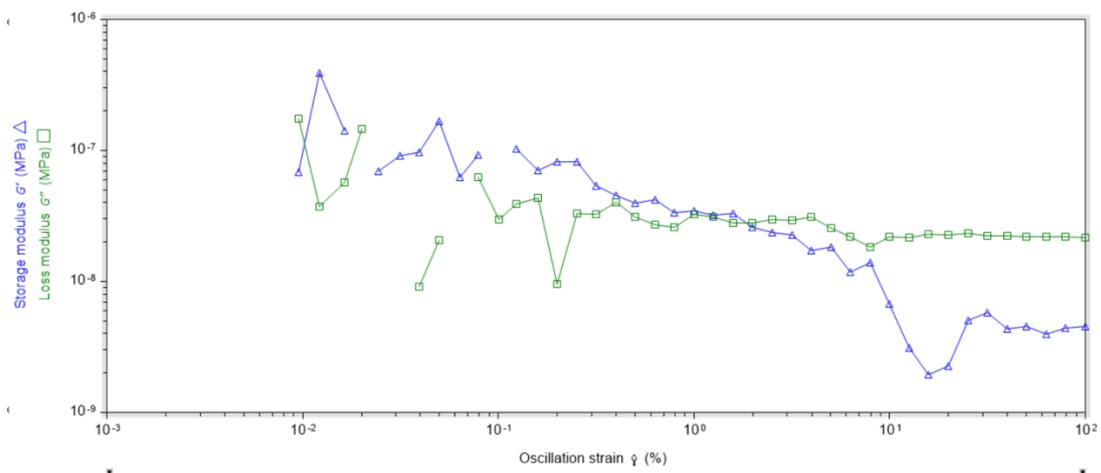
Gráfica 4. Resultados obtenidos barrido de amplitud, muestra RT44HC antigua ($T^a=45^\circ\text{C}$).



Gráfica 5. Resultados obtenidos barrido de amplitud, muestra RT44HC antigua ($T^a=65^\circ\text{C}$).



Gráfica 6. Resultados obtenidos barrido de amplitud, muestra RT44HC nueva ($T_a=45^\circ\text{C}$).



Gráfica 7. Resultados obtenidos barrido de amplitud, muestra RT44HC nueva ($T_a=65^\circ\text{C}$).

COMENTARIO DE LOS RESULTADOS

1. En todas las gráficas anteriormente expuesta, se pueden observar comportamientos de tipo “desordenado, aleatorio...” para los primeros puntos/valores obtenidos, es decir, los primeros valores de los módulos viscoso y elástico respectivamente. Este comportamiento, es decir, esta zona de inestabilidad en las medidas es consecuencia de la pertenencia de estos valores al límite de especificaciones del instrumento de medida. Es decir, se le está aplicando a la parafina una deformación tan baja, que el equipo no es capaz de medir minuciosamente la respuesta del material a estas deformaciones.

2. Pese al hecho de la necesidad de realizar algunos ensayos más, a fin de poder clasificar y exponer mejormente el comportamiento de la muestra antigua y nueva respectivamente, sí se puede observar que la tendencia es la normal, es decir, tanto el módulo elástico como el módulo viscoso disminuyen a medida que aumenta la temperatura.

Este comentario se basa en la comparativa de las gráficas resultado para una misma muestra a ambas temperaturas de ensayo.

3. Del barrido de amplitud se determina la región de viscoelasticidad lineal, es decir la región dónde el material se mantiene estable y no hay rotura de su estructura. De éste ensayo se selecciona un valor de %strain que es el que se fijará en el resto de ensayos oscilatorios, ya que todos ellos, se deben de realizar dentro de la región de viscoelasticidad lineal.

→ 1 %strain

3.3.2.1.2. BARRIDO DE TEMPERATURA

El barrido de temperatura es realizado con posterioridad al barrido de amplitud, por el motivo explicado anteriormente: “Los ensayos oscilatorios son realizados en la región de viscoelasticidad”.

En un ensayo de este tipo, la muestra es sometida a un barrido de temperatura, siendo las condiciones de rampa de temperatura las mismas que en los ensayos de DSC, es decir: 5 °C/min; todo ello, mientras le es aplicada una deformación de valor constante.

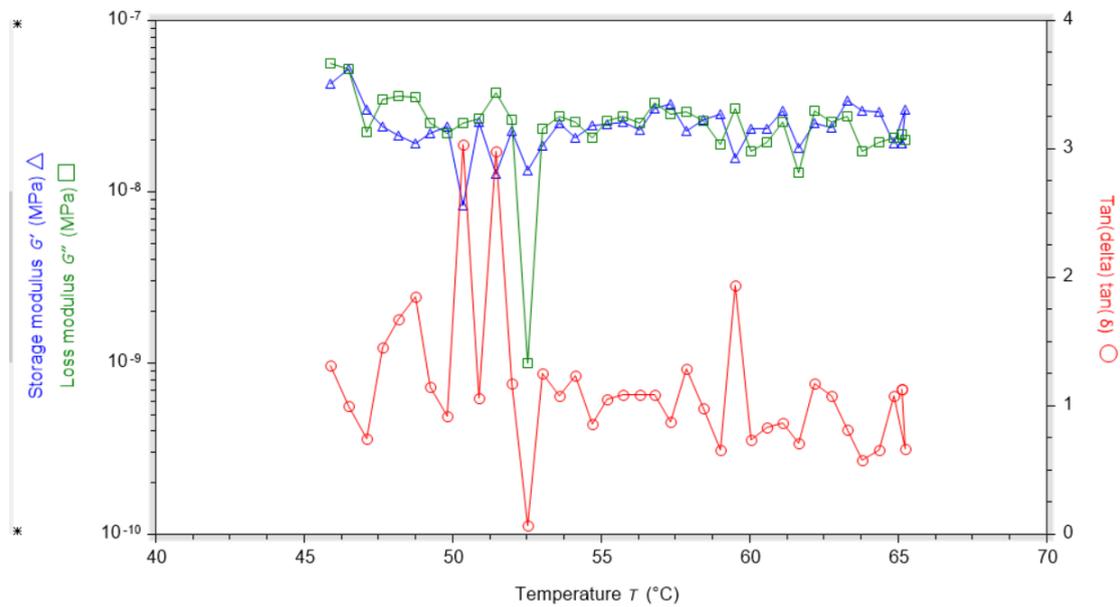
A modo de resumen, y recordatorio, las condiciones de operación para estos ensayos son:

- 5 °C/min (igual que el calentamiento realizado en el DSC)
- 1 % strain (obtenido en el ensayo de amplitud)
- $f = 1$ Hz (es un valor típico)

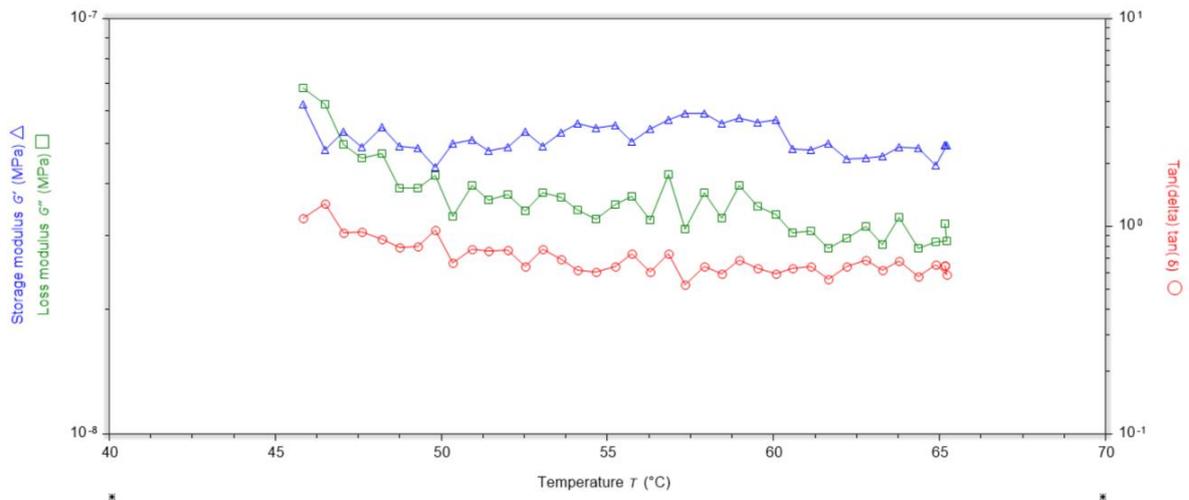
Por medio de este ensayo encontraremos la relación existente entre la energía disipada y la energía almacenada, de acuerdo con la siguiente expresión matemática:

$$\operatorname{tg}(\delta) = \frac{G''}{G'}$$

RESULTADOS



Gráfica 8. Resultados obtenidos barrido de temperatura, muestra RT44HC antigua ($T^a=45-65^{\circ}\text{C}$).



Gráfica 9. Resultados obtenidos barrido de temperatura, muestra RT44HC nueva ($T^a=45-65^{\circ}\text{C}$).

COMENTARIO DE LOS RESULTADOS

1. Los valores “atípicos” o fuera de “la tendencia esperable” en base al resto de valores obtenidos, será igual que en el caso de los ensayos de tipo oscilatorio, consecuencia de los bajos valores registrados para G' y G'' , por lo que nos encontramos en el límite de sensibilidad del equipo.

- En el caso de la gráfica 8, obtenida para la muestra antigua, los valores atípicos presentes y tan marcados, puede ser consecuencia del hecho de que esta no está formada por un único tipo de cadena, como se puede observar en las gráficas obtenidas en los ensayos de DSC. Es por ello, que no presenta un valor fijo de temperatura para el cambio de fase sólido-líquido, y puede haber esto afectado a esos valores atípicos obtenidos.

Se debería realizar varias veces el ensayo y comprobar así la repetitividad del comportamiento de la muestra.

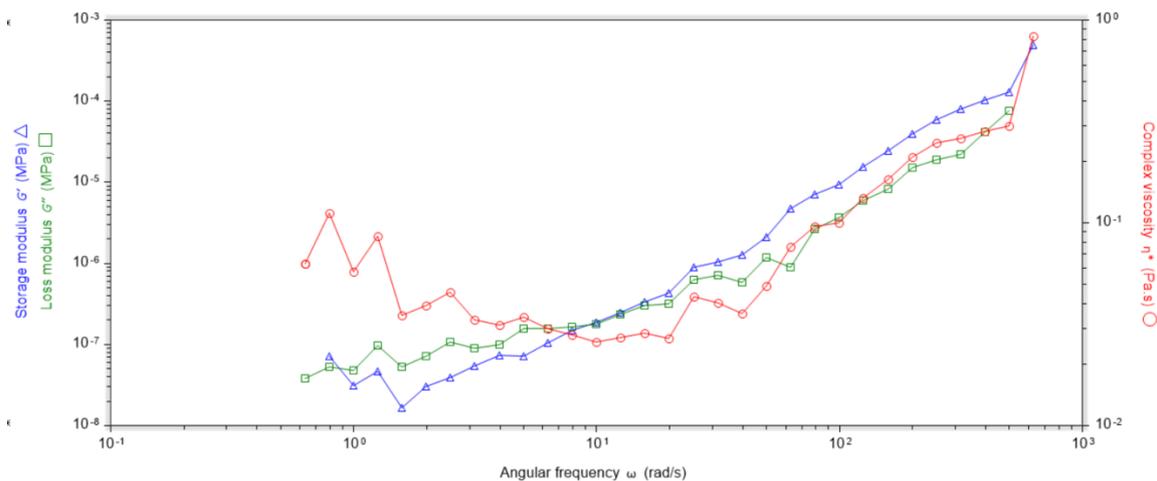
- En la gráfica 9, resultado del ensayo para la muestra nueva, se observa una uniformidad lineal en la tangente de pérdidas. Esto lo que nos indica es que, la relación entre energía disipada y energía almacenada durante la deformación, es proporcional.

3.3.2.1.2. BARRIDO DE FRECUENCIA

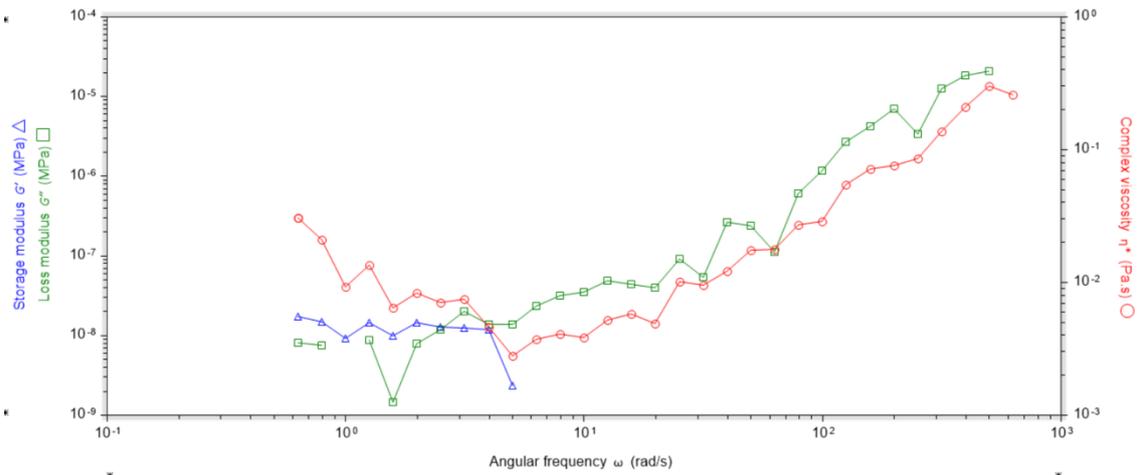
El barrido de frecuencia es el tercer y último de los ensayos, de tipo oscilatorio, a los que las muestras cuestión han sido sometidas.

Este ensayo es el contrario al de barrido de amplitud, ya que, en este caso lo que se mantiene constante es la amplitud de oscilación mientras que lo que tomará tomando diferentes valores será la frecuencia aplicada sobre las muestras.

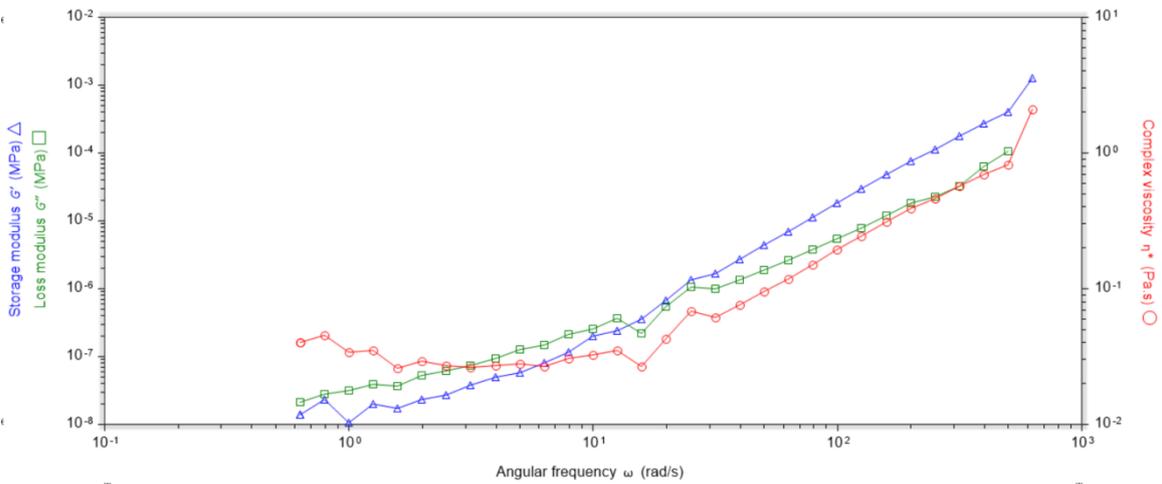
RESULTADOS



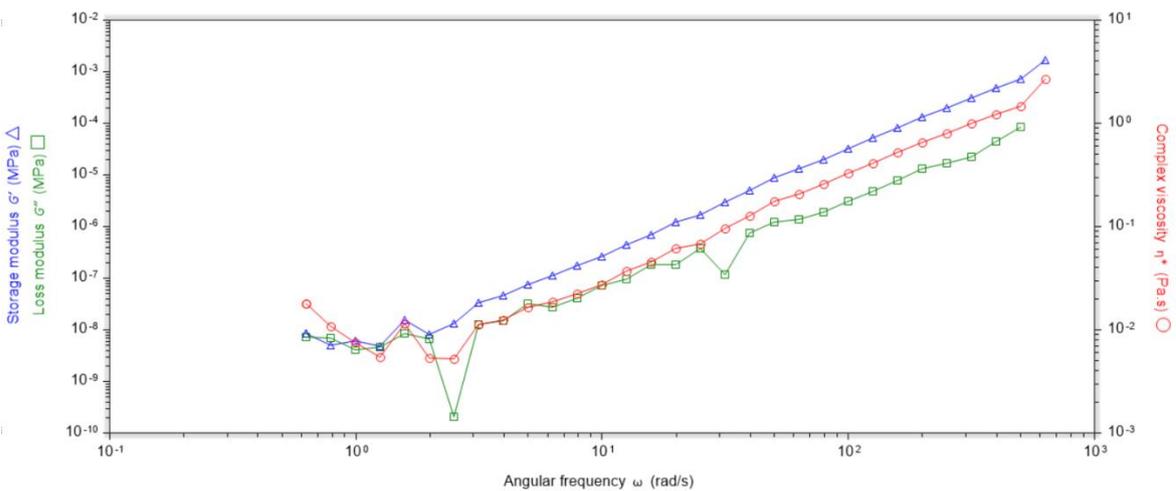
Gráfica 10. Resultados obtenidos barrido de frecuencia, muestra RT44HC antigua ($T^a=45$).



Gráfica 11. Resultados obtenidos barrido de frecuencia, muestra RT44HC antigua ($T^a=65$).



Gráfica 12. Resultados obtenidos barrido de frecuencia, muestra RT44HC nueva ($T^a=45$).



Gráfica 13. Resultados obtenidos barrido de frecuencia, muestra RT44HC nueva ($T^a=65$).

COMENTARIO DE LOS RESULTADOS

1. En todas las gráficas resultado, se puede comprobar la dependencia de ambos módulos, elástico y viscoso, respecto a la frecuencia aplicada.
2. Para una misma muestra estudiada, en ambos casos se observa cómo, a medida que la temperatura aumenta los módulos viscoso y elástico desciende, estudiando estos módulos respecto un mismo valor de frecuencia angular aplicada.
3. En la gráfica 10, de la muestra antigua y temperatura de operación de 45°C, puede observarse como, inicialmente el módulo viscoso es mayor que el elástico, pero a medida que aumenta la frecuencia aplicada sobre la muestra, y más concretamente a partir del valor de frecuencia 10^1 , el módulo viscoso pasa a superar el valor del módulo elástico. Lo que se traduce en que, inicialmente la muestra antigua se comporta más como un sólido, y una vez se alcanza el valor de frecuencia indicado, esta pasa a comportarse más como líquido.

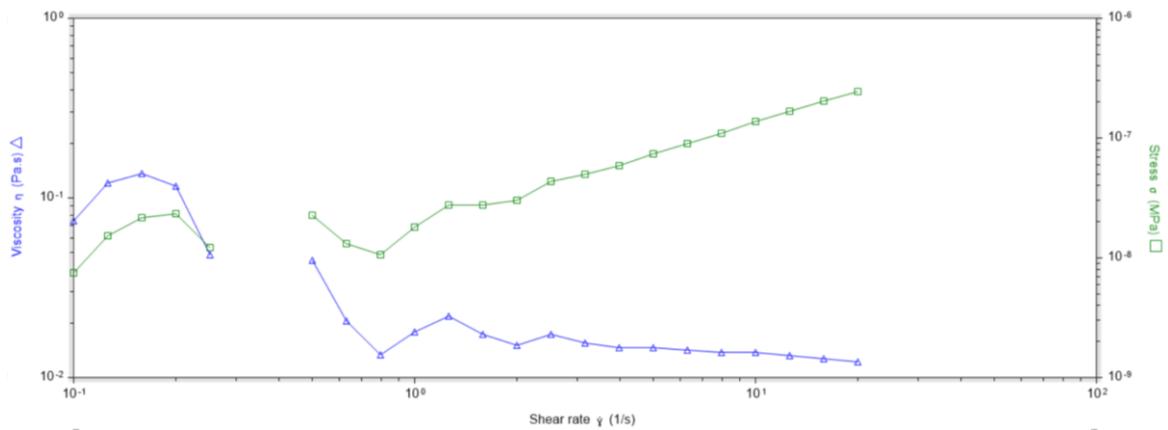
Este mismo comportamiento se presenta en la gráfica 12, de la muestra nueva a igual condición de temperatura que la gráfica anteriormente citada. Sin embargo, podemos observar igualmente una diferencia entre ambas gráficas, y es que, para un valor de frecuencia determinado, ambos módulos son menores en la muestra nueva respecto de la antigua.

4. En la gráfica 13, resultado obtenido para la Parafina RT44HC nueva, a la temperatura de 65°C, se observa un módulo elástico superior siempre al viscoso. Por tanto, a la temperatura mencionada puede decirse que la muestra se encuentra, a cualquier valor de frecuencia aplicada, comportándose mayormente como líquido.
5. En la gráfica 11, puede observarse la desaparición del módulo elástico, podría deberse a la existencia de los valores registrados fuera del límite de detección de equipo. Sin embargo, no puede ser considerado esto como verazmente cierto, ya que, se necesitaría de la realización de más ensayos a modo comparativo.

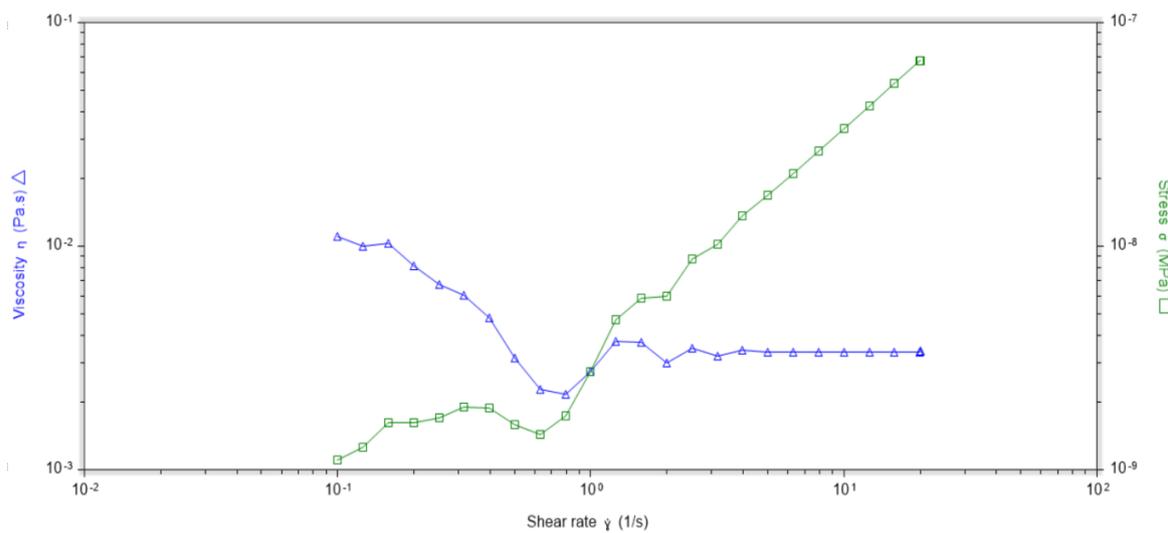
3.3.2.1. ENSAYOS DE FLUJO

En este tipo de ensayos se obtienen valores de viscosidad en función de la velocidad de cizalla que le es aplicada. Estos valores se adjuntan en el Anexo 1.

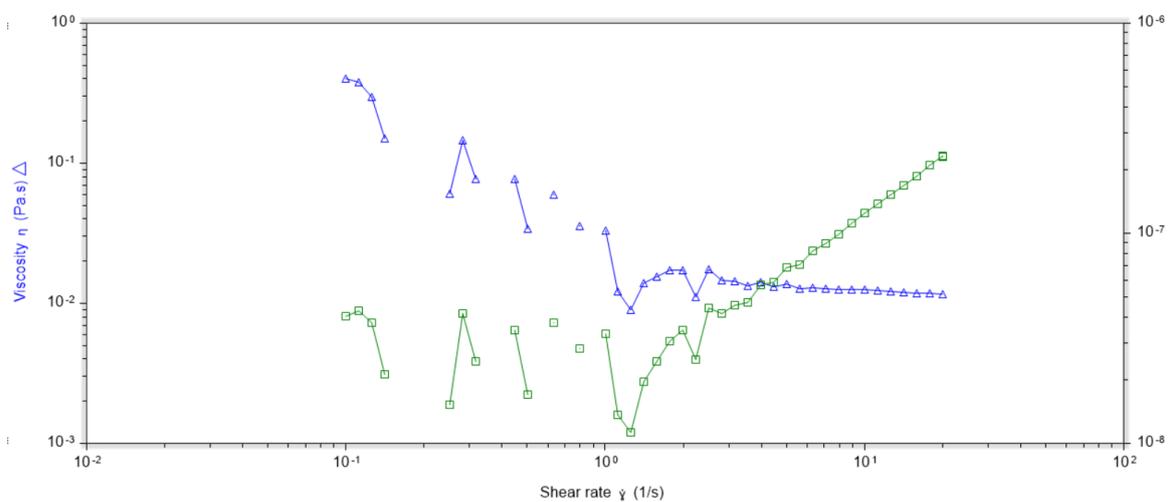
RESULTADOS



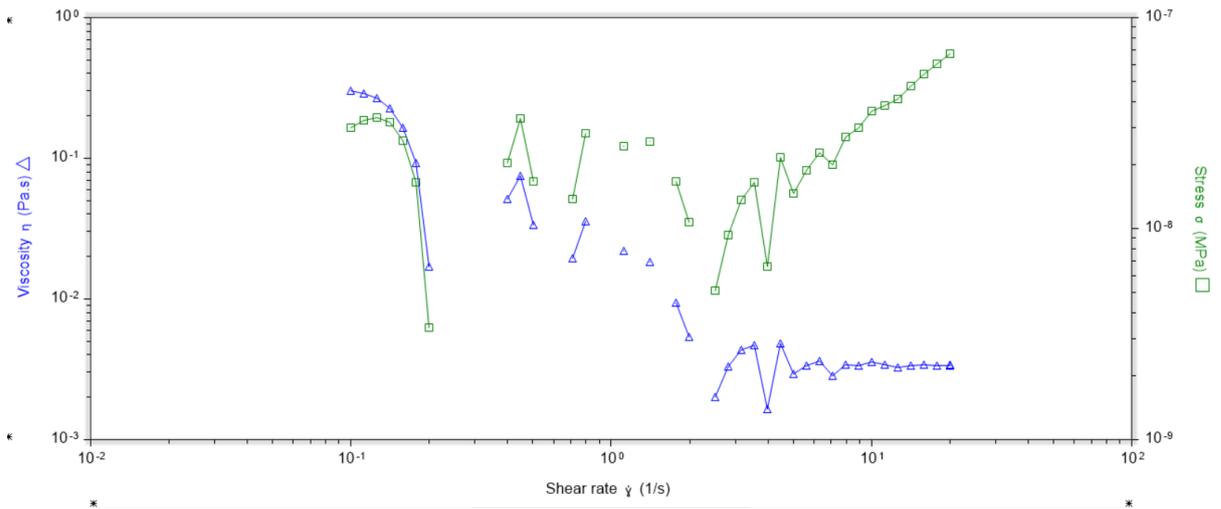
Gráfica 14. Resultados obtenidos ensayo de flujo, muestra RT44HC antigua ($T^a=45$).



Gráfica 15. Resultados obtenidos ensayo de flujo, muestra RT44HC antigua ($T^a=65$).



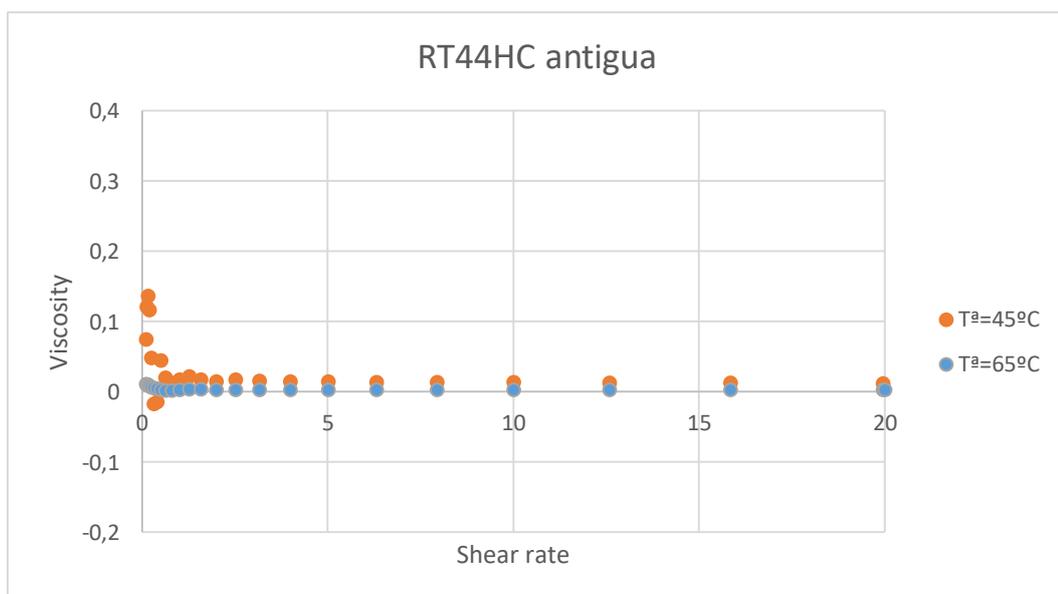
Gráfica 16. Resultados obtenidos ensayo de flujo, muestra RT44HC nueva ($T^a=45$).



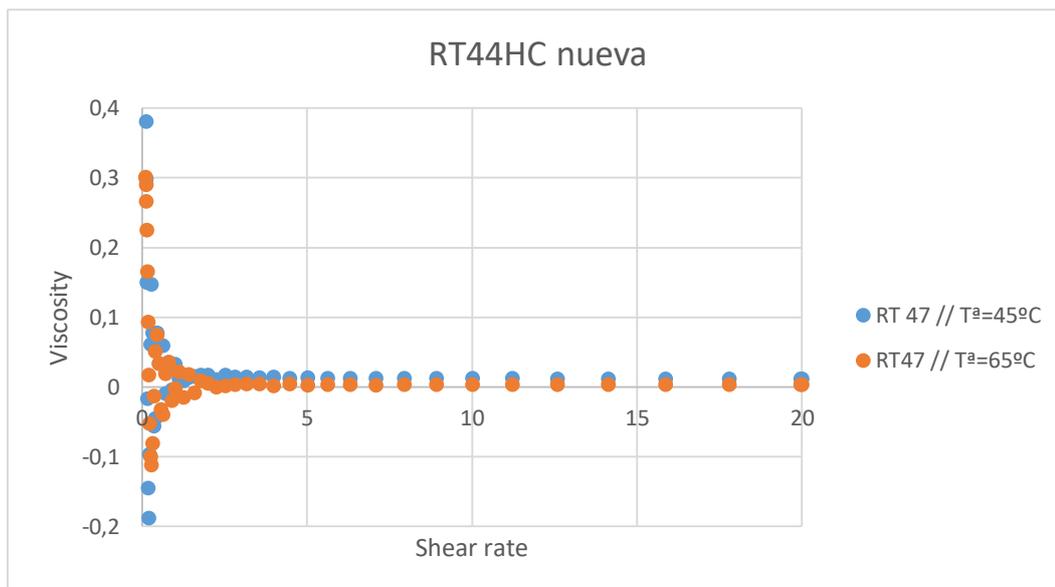
Gráfica 17. Resultados obtenidos ensayo de flujo, muestra RT44HC nueva ($T=65$).

COMENTARIO DE LOS RESULTADOS

1. Se adjuntan en el Anexo 1 todos los valores de viscosidad obtenidos para las diferentes muestras y temperaturas.
2. En las gráficas resultado, tanto de la muestra antigua como de la muestra nueva se observa un comportamiento normal, ya que en ambas se cumple que sus viscosidades disminuyen conforme la temperatura aumenta, pudiendo este hecho ser observado con mayor claridad en las gráficas 18 y 19, conocidas estas como curvas de viscosidad: Se representa viscosidad frente a velocidad de cizalla.



Gráfica 18. Viscosidad frente a velocidad de cizalla, muestra RT44HC antigua.



Gráfica 19. Viscosidad frente a velocidad de cizalla, muestra RT44HC nueva.

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDAD PROMEDIO (MPa s)
RT44HC antigua	45	14.085918
	65	3.37
RT44HC nueva	45	13.01731
	65	3.38

Tabla 9. Viscosidades promedio obtenidas para la muestra nueva y antigua, a ambas temperaturas, para valores de shear rate comprendidos entre 2.5 y 20s⁻¹.

De acuerdo a los datos representados gráficamente, se puede observar, además de la conclusión ya citada:

- En la muestra antigua la disminución de la viscosidad en función de la temperatura, es mayor que la que se presente en la gráfica de la muestra nueva. Igualmente se ve el carácter menormente viscoso de la Parafina antigua fundamentada esta afirmación con respecto a la muestra nueva.
- En ambas gráficas se observan tendencias de tipo “lineal” para los distintos valores de viscosidad obtenidos según la velocidad de cizalla aplicada, desestimando en ambos casos los primeros valores registrados, los cuales podrían no ser correctos por, como ya he explicado anteriormente, encontrarse estos valores fuera del límite de detección del equipo. Sí se recurre a la figura 17 podemos afirmar que ambas muestras presentan un comportamiento propio de fluidos Newtonianos.

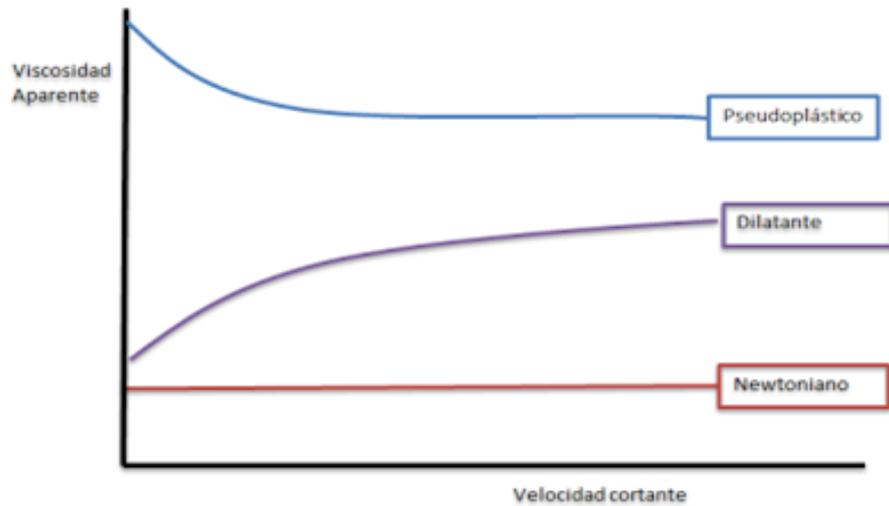


Figura 17. Clasificación de los fluidos según su curva de flujo.

3. Igualmente, se procede ahora a la representación de la curva de fluidez, a fin de encontrar la línea de tendencia presente en las gráficas, en las cuales se representa: Esfuerzo aplicado frente a velocidad de cizalla. Es de hecho, la representación de la citada gráfica, uno de los caminos a los que se puede recurrir a fin de caracterizar a las diferentes muestras estudiadas.

La curva de fluidez podrá presentar los siguientes aspectos:

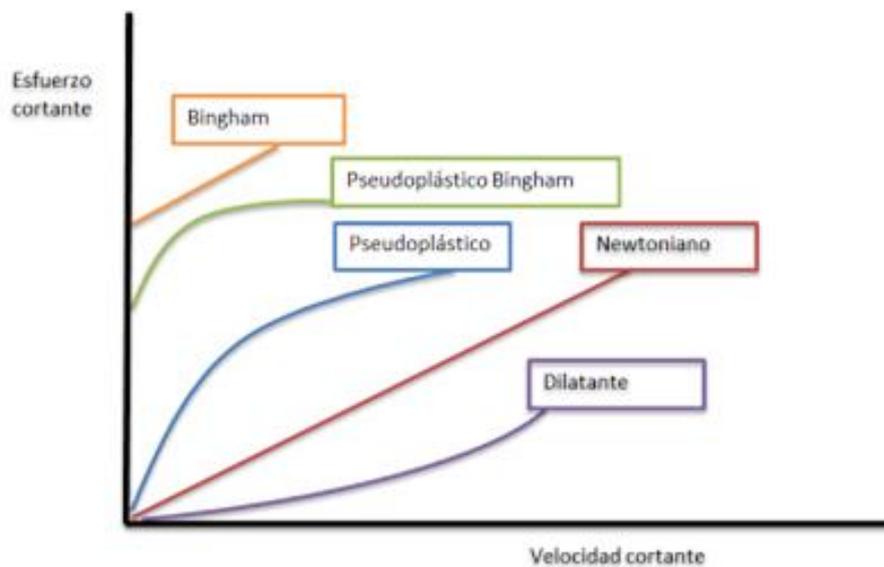
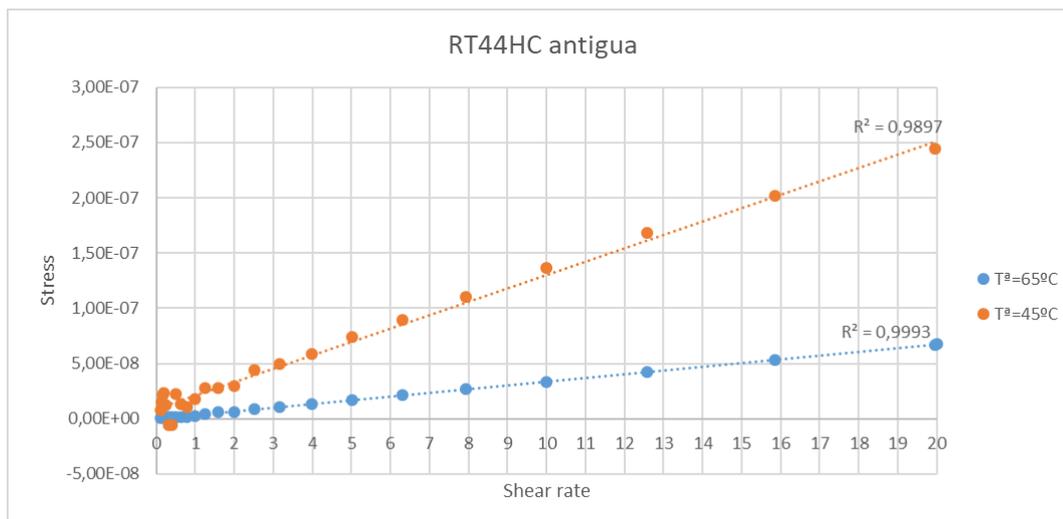
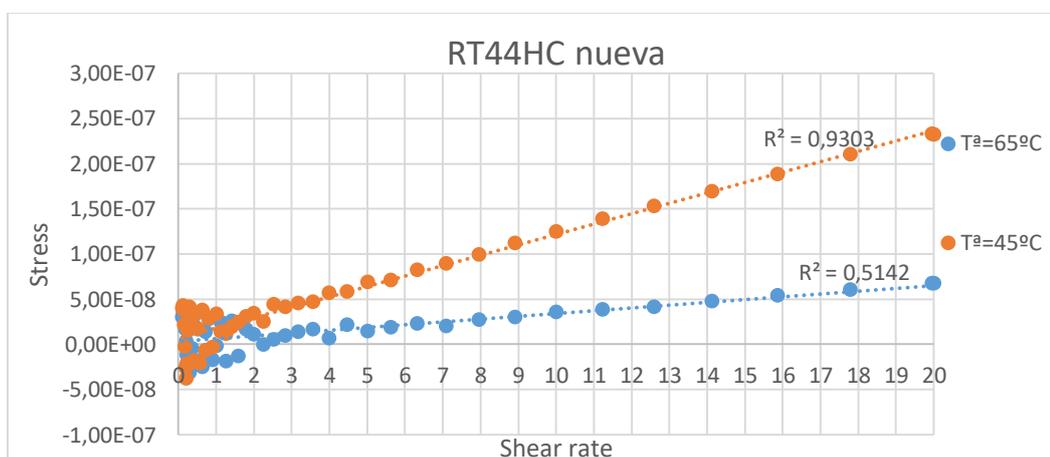


Figura 18. Clasificación de los fluidos según su curva de fluidez.



Gráfica 20. Esfuerzo frente a velocidad de cizalla, muestra RT44HC antigua.



Gráfica 21. Esfuerzo frente a velocidad de cizalla, muestra RT44HC nueva.

Por tanto, las muestras antigua y nueva presentan una tendencia de tipo lineal con valores de regresión: Para la muestra antigua, a las temperaturas de 45 y 65°C respectivamente, se obtienen valores de r^2 igual a 0.9897 y 0.9993, respectivamente. En el caso de la muestra nueva, los valores registrados para r^2 son 0.9303 y 0.5142, para as temperaturas de 45 y 65°C respectivamente. En base a los datos anteriormente proporcionados podría afirmarse, que ambas muestras, muestran un comportamiento de tipo Newtoniano.

4. DEGRADACIÓN DE LA MUESTRA RT44HC NUEVA

Para el estudio de la degradación de un PCM, en nuestro caso la parafina, me basaré principalmente en la metodología expuesta en el estudio publicado por Laia Miró et all [2].

Como ya he comentado en la sección anterior “Características de interés de un PCM” son muchas las propiedades de interés en estos, según el fin al que estos vayan a ser destinados. Mi estudio de la degradabilidad de la Parafina se centrará principalmente en las siguientes características de la misma: Estabilidad térmica, ciclos de estabilidad y viscosidad.

4.1. PROTOTIPO PARA EL ALMACENAMIENTO DEL PCM

El prototipo mostrado en la Figura 4 ha sido realizado a petición del Departamento de Mecánica de Fluidos de la Universidad Politécnica de Cartagena, en el presente año. A fin de poder llevar a cabo proyectos de innovación tecnológica.

Este prototipo tiene la finalidad de servir a escala de laboratorio como recipiente para el almacenaje de la parafina, a la vez que sirve a esta misma escala, como el intercambiador de calor que se pretende simular en la realidad. Es de hecho, la similitud de este con el recipiente real lo que permite estudiar, a partir de este, la degradación que sufriría la Parafina RT44HC en la realidad. Entendiendo que la degradación será resultado de un efecto de rascado por las superficies extendidas del eje móvil, sufrido este por la Parafina que haya solidificado en las paredes del recipiente; así como consecuencia de los ciclos de carga y descarga (cambio de fase sólido-líquido) a los que será sometida.



Figura 17. Prototipo del recipiente de almacenaje de la Parafina RT44HC.

Este prototipo ha sido elaborado en la Universidad Politécnica de Cartagena, a modo de simulación recipiente de almacenaje del PCM en la realidad. EL prototipo cuenta con:

- Calentadores térmicos. En la base del recipiente, refiriéndome como tal al plástico de color negro que sirve de apoyo al cuerpo de este prototipo, hay dispuestos unos calentadores térmicos. Estos son los encargados de suministrar la energía necesaria, en forma de calor, o lo que es lo mismo, energía térmica, a la Parafina contenida en su interior (inicialmente en estado sólido). Son por tanto estos calentadores, los que permiten el cambio de fase de la parafina de sólido a estado líquido.

Este proceso de calentamiento de la Parafina en la realidad, se llevará a cabo a partir de unos captadores sociales, los cuales llevarán el agua que envuelva el recipiente de almacenaje de la Parafina a una temperatura elevada, y será por tanto seta agua caliente la encargada final de provocar en la Parafina el cambio de fase a fin de que esta pueda ser empleada como tecnología TES.

- Cuerpo metálico. Entendiendo como este, al propio cuerpo del recipiente, el cual sirve de almacenaje para la parafina, siendo esta cavidad de almacenaje todo el cuerpo de color metálico que puede observarse en la imagen anteriormente expuesta. Este cuerpo metálico será el encargado de almacenar la parafina en los sucesivos cambios de fase sólido-líquido que esta experimente como consecuencia de la energía térmica que la alcance.

Este cuerpo metálico, en la realidad, supondrá la transferencia de energía térmica por conducción, el calor será transmitido por las diferentes partículas que conforman el total de las paredes del recipiente, hasta alcanzar finalmente a la parafina de su interior. Este proceso de conducción de energía térmica, será más óptimo cuanto mejor sea la conductividad del material seleccionado, es por ello, que una buena opción serían los metales. Sin embargo, en los ensayos de laboratorio, este cuerpo metálico no será el que lleve a cabo el aporte de energía térmica hacia la parafina de su interior, sino, que de esto se encargarán los calentadores. Por tanto, en el prototipo, la finalidad de este cuerpo es simple y exclusivamente de contención de la parafina.

- Enganche superior. En la parte interior del tanque, hay dispuesto un eje central que será el encargado de provocar el movimiento del PCM contenido en el recipiente, cuando este se encuentre en un porcentaje de cambio de fase sólido-líquido que lo permita.

El trabajo es ejercido sobre este enganche por medio de un taladro, con la ayuda de un individuo encargado de la sujeción del mismo.

En los diversos ensayos llevados a cabo en el laboratorio, la velocidad de giro de la boca del taladro dio lugar a varios problemas, estos problemas serán comentados, así como las soluciones propuestas, en apartados siguientes.

- Eje central interior. Este eje no se puede apreciar en la imagen, ya que el cuerpo metálico impide la visión del mismo. En este eje central, encargado de transmitir el movimiento desde el enganche superior hasta las moléculas de parafina, hay adicionadas unas superficies extendidas que facilitan principalmente la rotura de la capa sólida que se vaya depositando en las paredes interiores del recipiente de almacenaje.

Este eje central interior, junto con las superficies extendidas del mismo, suponen: 1) En el prototipo de laboratorio: La transferencia de energía térmica por convección, ya que la parafina se encuentra en movimiento por la aplicación de un trabajo mecánico sobre el eje central por medio del taladro. Además, y solo en el prototipo de laboratorio, al estar –el eje central- en contacto directo con los calentadores térmicos -, dará lugar a transferencia de energía térmica por conducción, las partículas de la parte inferior de este eje, irán transmitiendo su energía extra a las moléculas adyacentes del propio eje y las adyacentes de las superficies extendidas. 2) En el tanque de almacenaje real: La única transferencia de energía térmica que habrá será la primeramente mencionada, ya que, como he explicado, en la realidad el eje central no estará en contacto con ningún cuerpo que propicie una transferencia de calor por parte de este eje central, hacia la parafina. Su función en la realidad es básicamente la de conseguir una mejora en la eficiencia de la transferencia de calor.

- Regulador térmico. La temperatura juega un papel crucial, ya que existe un rango de temperaturas propio de cada material para su utilización como fuente de almacenaje térmico, a modo visual la importancia de las temperaturas de operación se ve reflejado en el siguiente gráfico:

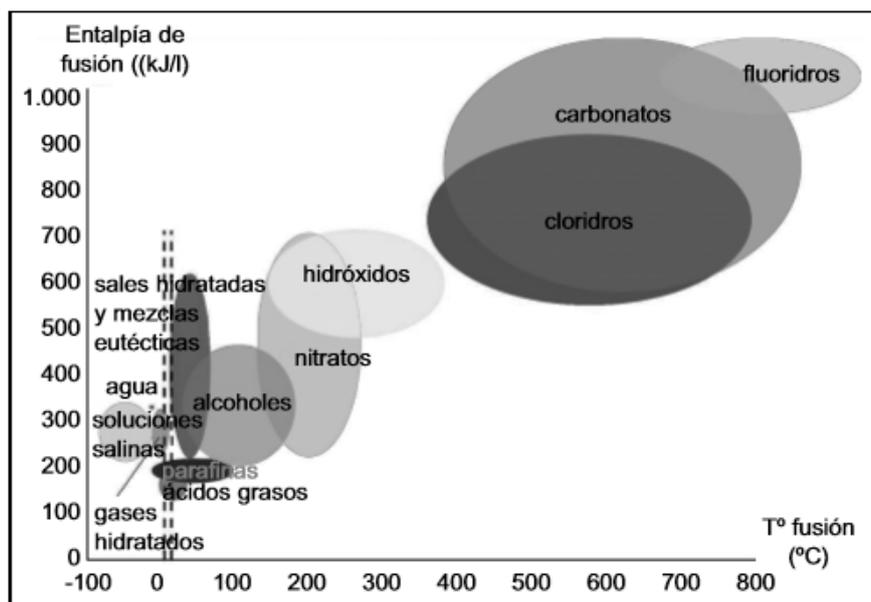


Figura 18. Relación entre la temperatura y calor de fusión para algunos PCMs. [5]

En este Trabajo de Fin de Estudio, se trabaja con parafina como fuente de almacenaje de energía térmica, de acuerdo, a la hoja de especificaciones y principalmente a los resultados obtenidos en DSC, se selecciona la temperatura de trabajo, y esta será introducida como variable de trabajo por medio del regulador térmico.

4.2. EFECTO DE RASCADO.

La conductividad térmica de los materiales es una propiedad física de los mismos, que mide la capacidad de conducción del calor, o lo que es lo mismo, la capacidad propia de las sustancias para transferir la energía cinética, por efecto de la temperatura, a moléculas adyacentes o sustancias con las que se encuentran en contacto directo.

Tal y como se expone en la Parte 2 del artículo: Materiales y requisitos de los sistemas de almacenamiento de energía térmica [25]: “La baja conductividad térmica de los Materiales Cambio de Fase es el principal obstáculo para lograr el pleno despliegue de los sistemas de TES”.

Como ya se mencionó en apartados anteriores, existen diferentes formas de transmisión del calor. En el caso del estudio de la degradación de la parafina por efecto del rascado, tendrá influencia el transporte de calor por convección, que -a modo recordatorio- es el que se produce cuando dos cuerpos a diferentes temperaturas entran en contacto, produciéndose entonces la transmisión de calor por parte del cuerpo caliente, al más frío. En este marco nos referiremos a la propia parafina y al recipiente en el que esta se encuentra almacenado.

La razón de la transferencia de calor desde una superficie que está a una temperatura T_s hacia el medio circundante que está a T_∞ se expresa por la ley de Newton del enfriamiento como:

$$Q = hA (T_s - T_\infty)$$

Donde A es el área superficial de transferencia de calor y h es el coeficiente de transferencia de calor por convección. Por tanto, fijándonos en la expresión matemática anteriormente mostrada, la transferencia de calor puede ser aumentada si se aumenta el coeficiente de transferencia de calor –el cual no puede variar para un mismo material en condiciones invariantes-, o bien, si se aumenta el área implicada en la transferencia de calor. El aumento de esta última se puede conseguir por la adición de superficies extendidas, llamadas aletas. Cabe destacar la importancia de que esas aletas adicionales a la estructura principal, estén hechas de un material muy conductor.

Ya que la parafina presenta una conductividad térmica baja, se adicionaron al tanque de almacenamiento prototipo, unas aletas de sección transversal, sujetas al eje central. La finalidad, de la adición de estas aletas es aumentar el área de transferencia de calor, lo que, como he explicado anteriormente tiene un impacto directo en la razón de transferencia de calor. El hecho de tener una superficie de contacto mayor conseguiría mejorar el proceso, es decir ahorrar energía, o lo que es lo mismo que suministrando la misma energía el proceso se haría en menos tiempo (una mayor velocidad de transferencia de calor convectiva).

Sin embargo, estas superficies extendidas provocarán un efecto de degradación sobre la parafina almacenada, siendo este uno de los efectos interesantes a estudiar.

4.2.1. METODOLOGÍA

Para la realización de esta degradación, por efecto del rascado, se ha asumido que el rascado de la parafina será de aproximadamente una hora diaria, con una velocidad de giro (del eje central del tanque) de 20 revoluciones por minuto. Ya que en la práctica no podíamos conseguir el estudio de la degradación de la parafina a esta velocidad por falta de tiempo, se ha procedido a realizar una serie de estimaciones y ensayos que relato a continuación.

Se ha querido estudiar la degradación por rascado en un periodo de operación que comprenda unos 200 ciclos de vida útil del PCM. Para ello, se ha empleado una velocidad de giro del motor del tanque de almacenamiento del prototipo, de 50 revoluciones por minuto.

Para determinar el tiempo que debía estar la muestra expuesta al rascado a esa velocidad se ha partido de la siguiente igualdad:

$$1 \text{ hora a } 20 \text{ rpm} = 1 \text{ ciclo a } 20 \text{ rpm}$$

Llevando esta equivalencia a la velocidad a la que la Parafina va a encontrarse sometida durante el estudio de su degradación, se obtiene:

$$2.5 \text{ horas a } 50 \text{ rpm} = 2.5 \text{ ciclos a } 20 \text{ rpm}$$

Por tanto, las muestras para la consecución de derivadas muestras degradadas en los ciclos deseados, que será conservada en frascos de vidrio (a fin de evitar cualquier contaminante procedente del recipiente en el que sea acumulada para su posterior estudio), se irá extrayendo del recipiente para los siguientes tiempos y ciclos:

TIEMPO (h)	TIEMPO (min)	CICLOS
0.4	24	1
4	240	10
20	1200	50
40	2400	100
60	3600	150
80	4800	200

Tabla 10. Relación tiempo-ciclo para el estudio de degradación por raspado a 50 rpm.

Al intentar ajustar la velocidad del taladro a la deseada de 50 rpm, a fin de dejar tiempo para que la Parafina fuese realmente “rascada” de la superficie interna del recipiente de almacenaje, el taladro no permitía rebajar tanto su velocidad, se llegaba como mínimo a 600 rpm. El resultado de haber aplicado esta velocidad hubiese sido erróneo en el intento del estudio perseguido, ya que, a esta velocidad lo único que se conseguiría es remover la parafina, pero no “rascarla”, ya que no le daría tiempo a solidificar y, por consiguiente, formar la respectiva “costra” que luego sería arrancada por los rascadores del eje central.



Figura 19. Taladro empleado para producir el trabajo de giro sobre el eje central del tanque de almacenaje de la parafina.

Para la consecución de 50 rpm como velocidad de operación de giro del taladro, se emplearon diferentes variadores de tensión alterna. Por medio de estos variadores, se pretendía buscar la regulación de la energía, tomada directamente de la red de suministro, antes de que esta alcanzase el motor del taladro a modo de conseguir el

control de la velocidad de giro del mismo, realizándose este control por medio del ajuste de la frecuencia y la tensión que llegan a este.

El primero de los variadores de tensión que se empleó para los ensayos de degradación de la parafina, no ofreció el resultado perseguido.



Figura 20. Primer variador de tensión alterna empleado en los ensayos de degradación. Comprado por el departamento de Ingeniería de Mecánica de Fluidos de la Universidad Politécnica de Cartagena.

Como consecuencia del fracaso en el primero de los intentos llevados a cabo, nos pareció interesante a la par que necesario pedir ayuda al departamento de la Universidad Politécnica de Cartagena, encargado de las actividades de tipo eléctricas. Fue este departamento el que finalmente nos cedió el variador de tensión ilustrado en la Figura 21, por medio del cual finalmente se obtuvo la velocidad de operación deseada de 50rpm.



Figura 21. Variador de tensión alterna finalmente empleado en los ensayos de degradación. Proporcionado por el departamento de Electrónica de la Universidad Politécnica de Cartagena.

Una vez conseguida la velocidad de giro deseada, se procede al montaje del que es el escenario donde se lleva a lugar el efecto del rascado sobre la Parafina RT47.



Figura 22. Lugar de trabajo para el estudio del efecto del rascado sobre la Parafina RT47.

ASPECTOS A DESTACAR

Como consecuencia de la paralización de las actividades docentes del presente curso 2019/2020 por motivo del COVID-19, el estudio de este efecto no pudo llegar a realizarse sobre la muestra de interés. Es por ello, que no puedo ofrecer unos resultados experimentales, que pudieran comprobar la presencia o no de algún cambio en las propiedades de la Parafina RT44HC como consecuencia de la aplicación sobre esta de la degradación por rascado. Así pues, queda en este Trabajo Fin de Estudio, este apartado incompleto; abriendo la puerta a la posibilidad de que sean futuros estudiantes de la Universidad Politécnica de Cartagena los que puedan realizar este ensayo, bajo la metodología anteriormente expuesta.

4.3. EFECTO DE LOS CICLOS.

Cuando se diseña una unidad de almacenamiento de calor, es de gran importancia asegurar la rentabilidad del material a largo plazo, o lo que es lo mismo, su rendimiento. “La temperatura de fusión y la entalpía del material necesitan permanecer casi constantes durante un tiempo específico de ciclos a fin de garantizar la eficiencia de la unidad. Por tanto, el ciclo de estabilidad es un parámetro esencial a ser considerado.” [2]

En lo referente a ciclo se abarcan dos cambios de fase: 1) sólido-líquido, será este el primer cambio de fase que experimentaría el PCM en las primeras horas del día, cuando las radiaciones prominentes del Sol sean suficiente para llevar la parafina desde su temperatura inicial hasta los 40-45°C, siendo esta la temperatura a la que comienza a fundirse. 2) líquido-sólido, será el último cambio de fase que dará lugar a la finalización de un ciclo. Este cambio de fase sería llevado a cabo cuando las demandas energéticas así lo solicitasen.

A fin de comprobar la presencia o ausencia de una degradación térmica, se sometería a la parafina a intervalos de temperatura entre 20-25°C y 60-65°C, que es algo inferior al límite de temperatura a la que puede someterse según fabricante.

4.3.1. METODOLOGÍA

Para la preparación de las muestras se iba a hacer uso de seis vasos de precipitado, a fin de estudiar la degradación por este efecto en los mismos ciclos que se pretendía estudiar el efecto del rascado, tal y como se exponía en la tabla 9.

A fin de conseguir someter la parafina a los diversos ciclos deseados, se pretendía hacer uso, además de los seis vasos de precipitado, de una estufa de grandes dimensiones y temperatura controlable, la cual iba a ser ofrecida igualmente por el SIT.

Cabe destacar, la importancia en el sellado de los vasos de precipitado una vez las muestras de parafina se encuentren en los mismos. Este hecho radica su importancia en el deseo de conseguir hacer ensayos de laboratorio lo más parecidos a lo que la realidad de ese PCM va a ser. En la realidad la parafina almacenada en el tanque no tendrá interacción alguna con este medio, pues este estará perfectamente sellado.

Cada uno de los vasos de precipitado irían siendo retirados de la estufa de acuerdo a los ciclos deseados de estudio. Posteriormente se someterían cada una de las muestras a ensayos reológicos con la misma metodología seguida y explicada en apartados anteriores.

ASPECTOS A DESTACAR

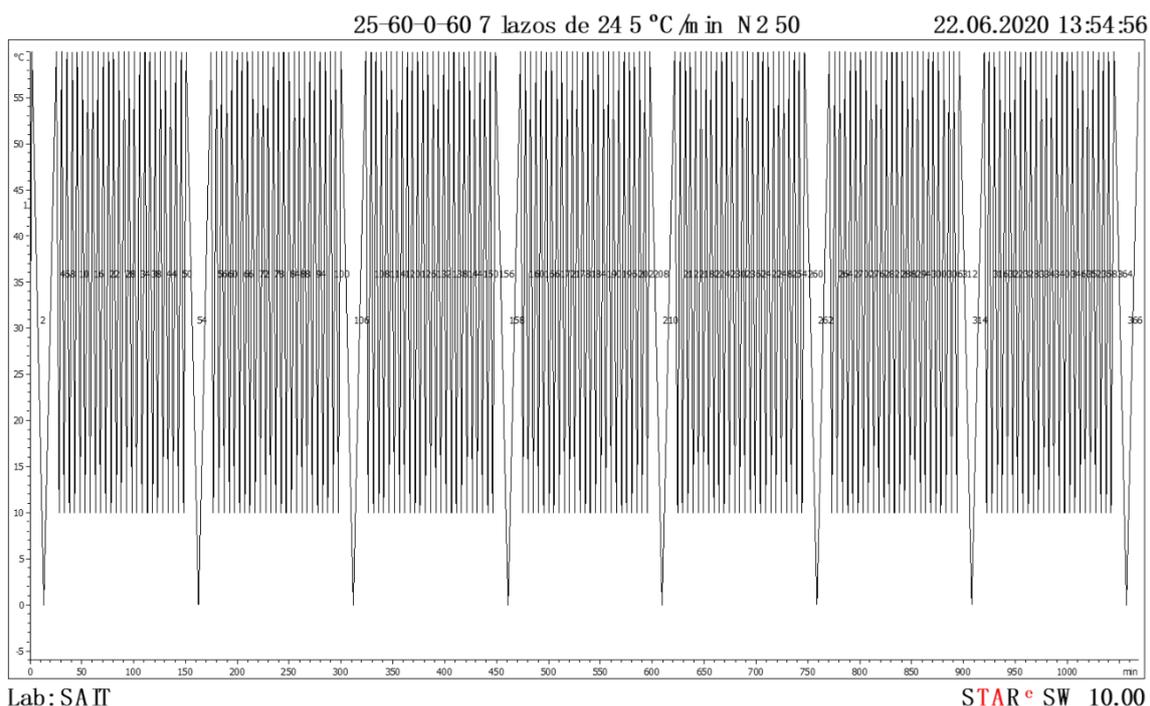
Igualmente, queda este apartado incompleto como por motivo del estado de alarma decretado el pasado mes de marzo.

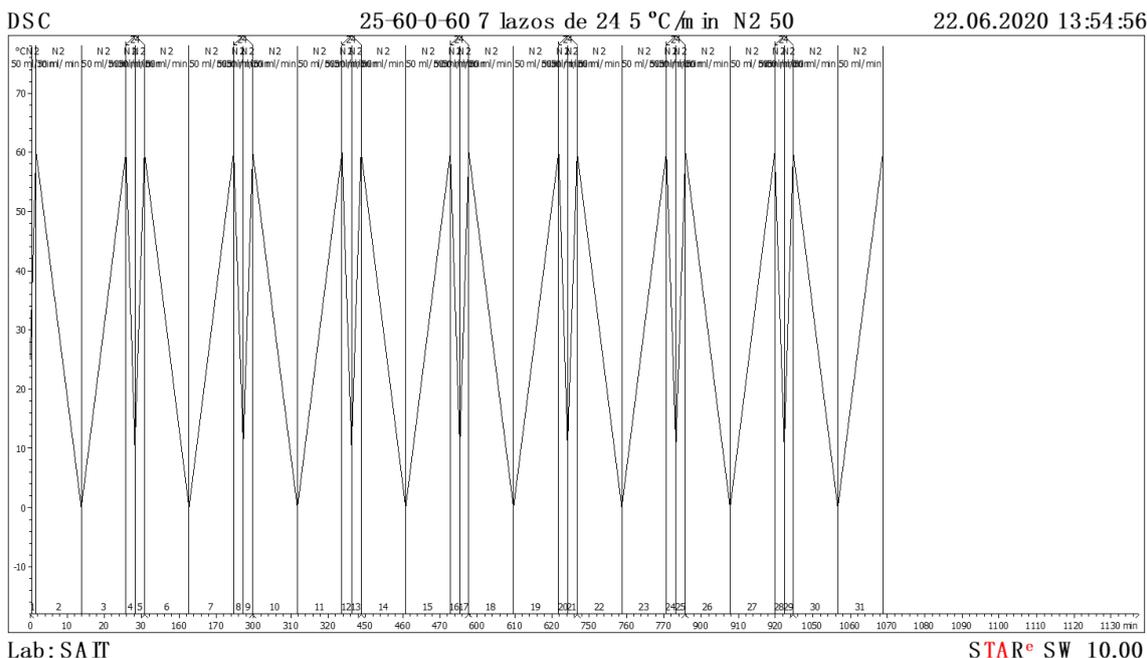
4.4. MUESTRA DEGRADADA MEDIANTE DSC

Tal y como he destacado en los anteriores apartados, no fue posible la realización de los ensayos de degradación tal y como se pretendía. Sin embargo, ha sido posible el estudio del efecto de los ciclos de carga y descarga en la Parafina RT44HC nueva.

4.4.1. METODOLOGÍA

Los diferentes ciclos de carga y descarga a los que la muestra ha sido sometida han sido llevados a cabo en el Calorímetro Diferencial de Barrido. La metodología seguida fue la construcción de un análisis específico, fundamentado igualmente este proceso de degradación en el estudio publicado por Laia Miró et al [2]. Luis Alberto Alcolea Rubio, Director Técnico del Servicio de Instrumentación Tecnológica, es el introductor en el programa informático del DSC, del método específico a realizar sobre la parafina para comprobar la posible degradación de la misma.





Gráfica 19. Segmentos de interés de estudio del método empleado para el estudio de degradación de la muestra RT44HC nueva por DSC.

ASPECTOS A DESTACAR

1. Los segmentos agrupados en los espacios limitados por los barrios de interés, entendiéndose como estos a los que realmente será evaluados, son barridos de 24 ciclos. Es por tanto el contenido del gráfico 18 el siguiente:
 - Etapa de acondicionamiento.
 - Primer ciclo de carga y descarga, propio del estudio de degradación
 - 48 de ciclos de carga y descarga.
 - Ciclo de carga y descarga propio del estudio de degradación.

Lo anteriormente citado quedaría de acuerdo con las temperaturas de operación:

- [1] 25.0 - 60.0 °C, 20.00 K/min = (Etapa de acondicionamiento)
- [2] 60.0 - 0.0 °C, -5.00 K/min = (Primer cambio de fase del primer ciclo de carga-descarga)
- [3] 0.0 - 60.0 °C, 5.00 K/min = (Segundo cambio de fase del primer ciclo de carga-descarga)
- [4] 60.0 - 10.0 °C, -20.00 K/min = (Creación del bucle de los 24 ciclos de carga-descarga)
- [5] 10.0 - 60.0 °C, 20.00 K/min, [24 * -> seg 4, inc 0 K] = (Creación del bucle de los 24 ciclos de carga-descarga)
- [6] 60.0 - 0.0 °C, -5.00 K/min = (Segundo cambio de fase del primer ciclo de carga-descarga)

- [7] 0.0 - 60.0 °C, 5.00 K/min = (Tercer cambio de fase del primer ciclo de carga-descarga)

2. Como se puede observar, tanto en la gráfica como en el primer aspecto destacado dentro de la metodología de ensayo, se establecieron diferentes condiciones de operación según la finalidad del ciclo de carga y descarga. Así pues, entendiendo la finalidad perseguida como: 1) Degradación como tal de la muestra, o bien, 2) Estudio de las propiedades termofías tras el forzado proceso de degradación.

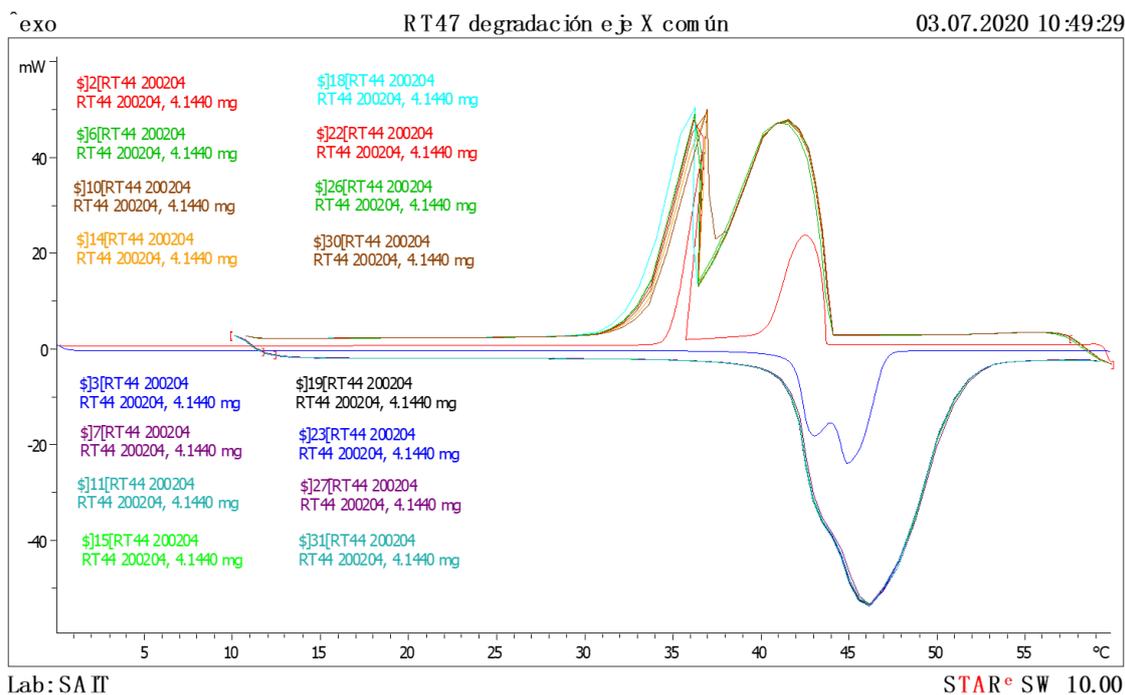
Así pues, sí el ciclo cuestión pertenece a la primera de las opciones nombradas el intervalo de temperatura será 60.0 - 10.0 °C y 10.0 - 60.0 °C, con rampas de temperatura de 20.00 K/min. Estando ambas condiciones de operación fundamentadas en la búsqueda de un ahorro de tiempo principalmente.

Ahora bien, en el caso de que el ciclo cuestión pertenezca a la segunda de las opciones, el intervalo será 60.0 - 0.0 °C y 0.0 - 60.0 °C, con rampas de temperatura de 5 K/min, siendo este el valor recomendado para una correcta medición de las propiedades medidas por DSC. Bajo esta categoría aparecen 7 lazos, correspondientes esto a: 25, 50, 75, 100, 125, 150 y 175 ciclos de carga-descarga.

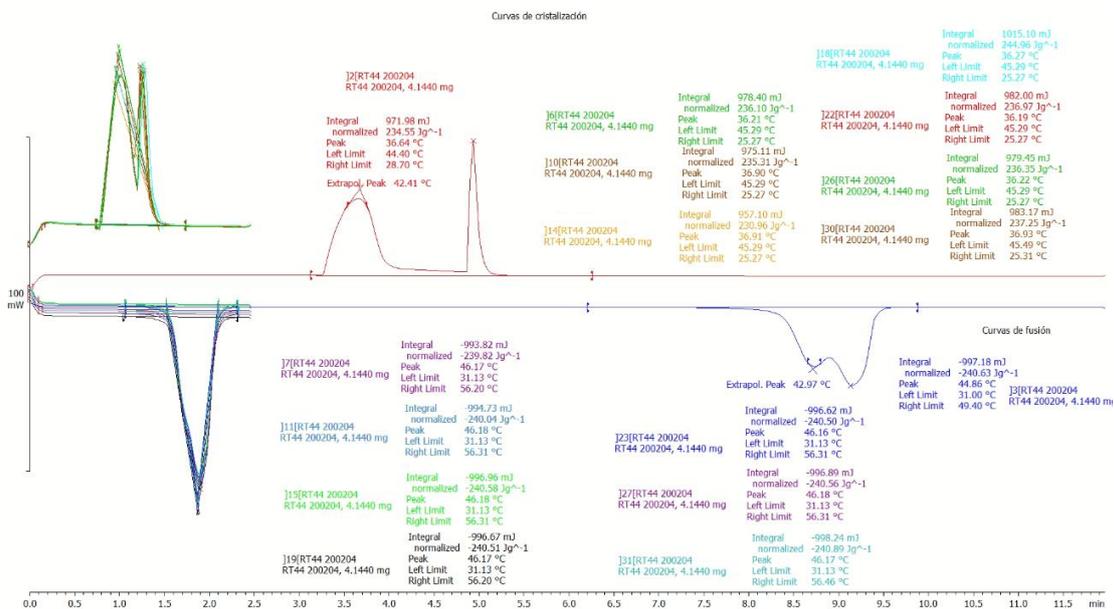
3. La diferencia a destacar en el método empleado en este ensayo, con respecto al empleado en el análisis de la muestra RT44HC antigua, es el intervalo de muestreo. Esto cambio, se debe a la longitud del método, en comparación con el realizado anteriormente. Al tratarse de un método con una longitud tan amplia (presenta una duración de ejecución de más de 17 horas), como resultado al ensayo se obtenían más de 60.000 puntos, siendo este el límite del “circuito integrado” del equipo, este cuenta con una memoria volátil donde va cargando los datos. Hasta que la curva no ha sido examinada en completo, no descarga todos los resultados obtenidos de golpe; por tanto, una vez cargado nuestro método el programa detectaba un error.

El error detectado tenía dos posibles soluciones: 1) Acortar los bloques, o bien, 2) En vez de realizar un punto por segundo, que se registran dos en su lugar. Esta última opción fue la solución escogida, lo que da como resultado unas curvas algo más “suavizadas”, es decir, los picos son más suaves.

4.4.2. RESULTADOS



Gráfica 20. Resultado obtenido al ensayo de degradación de la muestra RT44HC nueva por DSC.



Gráfica 21. Curvas resultado al ensayo de degradación de la muestra RT44HC nueva por DSC, una vez evaluadas.

COMENTARIO DE LOS RESULTADOS

1. El primer ciclo de carga-descarga, intervalos [2] y [3], presenta algunas diferencias en comparación con los restantes ciclos ensayados sobre la muestra. La explicación de la diferencia presente, la cual se detallará a continuación, es consecuencia de la cantidad de ciclos “rápidos” a los que la muestra es sometida previa al ciclo en que las propiedades térmicas van a ser estudiadas. Es decir, lo primero que la muestra experimenta antes del estudio de los segmentos [2] y [3] es un único segmento rápido (el de acondicionamiento), mientras que para el resto de ciclos estudiados (ciclos “lentos”), la muestra es sometida en lugar de a un único ciclo “rápido”, es sometida a veinticuatro ciclos de este tipo. Estos diferentes ciclos, previos a la llegada al ciclo de interés, dejan historia térmica diferente en la muestra para los segmentos [2] y [3], en comparación con el resto de ciclos estudiados.

2. A continuación, se detallan los resultados para el proceso de solidificación:

En la gráfica 21, para la muestra sin degradar (segmento [2]), se obtiene: un valor de pico principal de 42.41°C, seguido por un segundo valor pico de 36.42°C, siendo este segundo pico, la continuación del ya iniciado proceso de cristalización. El rango de temperaturas en que se lleva a cabo el proceso completo de solidificación está comprendido entre 44 y 34°C. La entalpía de cristalización medida es 234.55Jg⁻¹.

Para los sucesivos cambios de fase, se observan valores ligeramente diferentes en cuanto a intervalos de temperatura y valores de pico. No obstante, estos valores son muy homogéneos para la muestra degradada, y no parecen que los sucesivos ciclos de solidificación, y posterior fusión, tengan un impacto significativo en la entalpía de fusión. La diferencia entre la muestra degradada y la muestra nueva, parecen ser resultado de la ya mencionada memoria térmica del material. El intervalo de cristalización para todas las muestras degradadas se encuentra en torno a 44.8 y 31°C, con dos valores de pico: 41 y 36°C respectivamente; los cuales difieren poco de los valores pico obtenidos para la muestra nueva (42.41 y 36.42°C). En cuanto a la entalpía de cristalización del proceso está comprendida entre: 236 y 244 Jg⁻¹. Siendo este valor prácticamente idéntico al obtenido para la muestra nueva, lo que lleva nuevamente a la afirmación de que la Parafina RT44HC no experimenta degradación térmica para el número de ciclos estudiados.

3. En cuanto a los resultados obtenidos para la fusión, también se han observado diferencias en los intervalos de temperatura y los valores de pico:

Para la muestra sin degradar (segmento [3]), se ha obtenido un intervalo de temperatura de fusión de entre: 41 y 48°C, con dos valores pico: Uno en 44, y el principal en 45.5°C. La entalpía de fusión medida en esta primera muestra es de -240.63Jg⁻¹.

Para los sucesivos procesos de fusión, el intervalo de temperatura, es 7°C menor que el anterior, comprende desde los 38 hasta los 53°C. En este intervalo de temperaturas, no se aprecian claramente dos o más valores pico, sino, un único valor de pico principal, a la temperatura 46.5°C, cercano a los valores pico de la muestra sin degradar. La entalpía de fusión en los ciclos repetidos se ha encontrado en valores poco variables, entre -239,82 y -240,89 Jg⁻¹. Siendo estos valores, prácticamente idénticos al obtenido para la muestra sin degradar, por lo que lleva nuevamente a la afirmación de que la Parafina RT44HC no se degrada en los sucesivos ciclos de carga-descarga.

Sí se compara la entalpía de fusión obtenida en los ensayos, y comparamos este valor con el aportado por fabricante (250Jg⁻¹), se puede afirmar que en el caso de la entalpía el resultado es bastante veraz en relación a lo hallado experimentalmente (240Jg⁻¹).

Igualmente, sí se compara el intervalo de temperaturas de solidificación estipulado por la hoja de especificaciones de la muestra (44-40°C) con respecto al hallado experimentalmente para la muestra sin degradar (44-34°C), se puede afirmar que el rango dado por fabricante no se corresponde con el experimental, habiendo una diferencia de 6°C en cuanto a intervalo de temperaturas para la solidificación se refiere. Igualmente, comparando el intervalo de fusión dado por fabricante (41-44°C) con el obtenido experimentalmente (41-48°C) se observa igualmente la falta de concordancia entre los resultados, pues el rango de temperaturas hallado experimentalmente abarca 4°C más. Podemos entonces afirmar que, el rango de temperaturas estipulado por fabricante no es correcto.

4. Los resultados arrojados por la DSC permiten determinar la longitud de cadena de la parafina empleada en los ensayos. A partir de la temperatura de fusión obtenida para las muestras sin degradar y degradada y los valores de temperatura de fusión, de acuerdo con la longitud de cadena indicados en la tabla 1, se puede inferir la longitud de cadena de la Parafina RT44HC nueva.

En la muestra sin degradar se han observado dos picos de temperatura en el proceso de fusión, uno a 44 y otro a 45.5°C. Sí se observan los valores cercanos en la tabla 1, no se corresponden con los valores exactos de ninguna longitud de cadena, lo que hace pensar, que la muestra medida es una mezcla de alcanos lineales de longitudes de cadena de 22 y 23 átomos de carbono.

ÁTOMOS DE CARBONO	FÓRUMULA MOLECULAR	Tª EBULLICIÓN (°C)	Tª FUSIÓN (°C)	DENSIDAD (g/mL)
22	C ₂₂ H ₄₆	-	42	0.778
23	C ₂₃ H ₄₈	380	48-50	0.797

Tabla 10. Extracto de tabla 1.

Para las muestras degradadas, se ha obtenido un único valor pico de temperatura de fusión (46.5°C), encontrándonos en este caso el mismo suceso anteriormente mencionado. Se trataría de una mezcla de alcanos lineales de 22 y 23 átomos de carbono. Sin embargo, se necesitaría de la realización de un ensayo de difracción de rayos X, para contrastar esta afirmación.

5. Por último, se han comparado los resultados de DSC obtenidos para las muestras RT44HC antigua y nueva.

Las temperaturas de solidificación para el cambio de fase líquido-sólido en la muestra antigua se lleva a cabo a un intervalo de temperatura comprendido entre 44 y 24°C. Este intervalo es 10°C más amplio que el observado para la RT44HC nueva (44-34°C). Se aprecian igualmente diferencias sustanciales en los picos de solidificación (Muestra antigua: 42.41y 26.41°C; Muestra nueva: 42.41 y 36.42°C), por lo que, se puede afirmar que la Parafina R44HC sí experimenta degradación por efecto del tiempo.

5. CONCLUSIONES

5.1. CONCLUSIONES REFERENTES A LA PARAFINA RT44HC ANTIGUA

- Se trata de un hidrocarburo alifático de cadena abierta de tipo alcano, con muy baja presencia de compuestos de tipo volátil.
- La solidificación comprende un intervalo de temperaturas desde los 44 hasta los 24°C, es decir, el intervalo de temperatura para el cambio líquido-sólido para la muestra antigua es de 20°C. Coexisten en esta región dos valores pico de temperaturas 42.41 como valor pico dominante, y 36.42°C. Este hecho, fundamenta la existencia de un estado líquido-sólido, donde coexisten ambas fases, es decir, no hay un líquido o un sólido de cera de parafina, sino que también hay un estado líquido-sólido.

- La fusión, se produce en un intervalo de temperaturas comprendido entre 26 y 48°C, con tres valores pico comprendidos en este segmento. Dos de los tres valores pico son bastante más pronunciados que el tercero, entre los valores pico destacados encontramos las temperaturas de 28.24 y 44.67°C, siendo este último, el destacado de los tres. El tercer valor pico se halla a una temperatura de 37.10°C; el cual no es tan destacadamente grande de tamaño en comparación con los restantes picos, tal y como ya he mencionado; lo que indica que esta tercera área leída por el equipo es en realidad una tercera longitud de cadena comprendida, en cuanto a número de átomos de carbono se refiere, entre las longitudes de cadena propias de los picos pronunciados.

Los valores de sus entalpías de fusión para cada uno de los picos leídos por el equipo son: -21.35, -37.82 y -156.21 Jg⁻¹ respectivamente, lo que hace un total de entalpía de fusión de -215.43 Jg⁻¹ encontrándose todos estos valores normalizados respecto a la cantidad de muestra con que se llevó a cabo el ensayo.

- La estructura molecular de esta muestra antigua, está compuesta por dos longitudes de cadena diferentes, de acuerdo a lo reflejado en la tabla 1;
1) De acuerdo a los resultados de temperaturas de fusión obtenidas en los ensayos de DSC presentaría cadenas de 18, 22 y/o 23 átomos de carbono, es decir: C₁₈H₃₈, C₂₂H₄₆, C₂₃H₄₈ sería los alcanos que aparentemente conforman la Parafina RT44HC antigua. 2) De acuerdo a los resultados obtenidos en rayos X presentaría cadenas conformadas por 22 átomos de carbono. Sin embargo, podríamos afirmar que pese al hecho de que la mayor semejanza se presentaba con esta longitud de cadena, recurriendo paralelamente al resultado del ensayo anteriormente citado, se comprobaba la existencia de dos longitudes de cadena y una tercera (mezcla de las otras dos), por lo que, sí “debemos” escoger de rayos X dos soluciones, entonces la muestra estará formada por cadenas de 22 y 24 átomos de carbono, siendo los patrones con los que mayor parecido guardaba, así como una tercera que tendría porciones de ambas cadenas.

Ya que no se disponen, por la situación actual, de más ensayos (para la misma muestra y condiciones) no se puede ofrecer una veraz y única conclusión a las longitudes de cadena presentes en la muestra. Sin embargo, sí se puede afirmar que las longitudes de cadena, sería una de ellas la conformada por 22 átomos de carbono (por ser solución común de ambos ensayos), mientras que la segunda longitud de cadena estaría formada, de acuerdo con los resultados obtenidos, por: 18, 23 o 24 átomos de carbono.

- Los ensayos reológicos practicados sobre la muestra caracterizan a esta como un fluido de tipo Newtoniano. En el que se ha comprobado la inversa proporcionalidad entre viscosidad y temperatura, así como la directa proporción entre: Esfuerzo frente y velocidad de cizalla, y viscosidad y velocidad de cizalla. Sin embargo, los ensayos realizados en reología necesitan de una mayor precisión, habiendo esta sido imposible de alcanzar como consecuencia del ya mencionado y conocido Estado de Alarma decretado durante el presente curso 2019/2020.

Los futuros ensayos reológicos, a fin de una la consecución de una mejor caracterización del Material Cambio de Fase RT44HC, deberán llevarse a cabo en la siguiente condición: Región de amplitud con un valor del 1%strain, siendo esta la región donde la muestra presentaba un comportamiento de viscoelasticidad de tipo lineal, es decir, es la región donde muestra es estable. Así como, deberían llevarse a cabo con una geometría de tipo cono, la cual es capaz de registrar valores menores que la geometría tipo placa, que ha sido la empleada en este Trabajo Fin de Estudio.

5.2. CONCLUSIONES REFERENTES A LA PARAFINA RT44HC NUEVA

- Se trata de un hidrocarburo alifático de cadena abierta de tipo alcano, con muy baja presencia de compuestos de tipo volátil.
- La solidificación se lleva a cabo en un rango de temperaturas comprendido entre 44 y 34°C. En este, se presentan valores pico de temperatura 42.41, siendo este el valor dominante y 36.42°C. El valor de su entalpía de solidificación se encuentra comprendido entre valores de 234-237 Jg⁻¹, estando estos valores normalizados respecto a la cantidad de muestra con que se llevó a cabo el ensayo.
- La fusión de la muestra se produce en un rango de temperaturas comprendido entre 41 y 48°C. Con dos valores pico bastante próximos, 44 y 45.5°C. Siendo este valor el empleado para la caracterización “aproximada” de la longitud de cadena de la muestra; como consecuencia de no contar, para el caso de la muestra nueva con ensayos de difracción de rayos X, que son los que dan información veraz sobre las fases cristalinas de la muestra.

El valor de su entalpía de solidificación es: -240 Jg^{-1} , estando este valor normalizado respecto a la cantidad de muestra con que se llevó a cabo el ensayo.

- En cuanto a longitud o longitudes de cadena de la muestra nueva se refiere, no se puede aportar una solución totalmente veraz, como consecuencia de la ausencia de unos resultados de rayos X. Sin embargo, se puede realizar una estimación de esta haciendo uso de los valores pico hallados en la fusión y de la tabla 1, donde se relacionan longitudes de cadena según temperaturas de fusión.
- Se procede a continuación a la comprobación de la veracidad de las propiedades aportadas por la hoja de especificaciones de la muestra cuestión, la cual se muestra a continuación:

The most important data:	Typical Values	
Melting area	41-44	[°C]
	main peak: 43	
Congeeing area	44-40	[°C]
	main peak: 43	
Heat storage capacity $\pm 7,5\%$	250	[kJ/kg]*
Combination of latent and sensible heat in a temperatur range of 35°C to 50°C.	70	[Wh/kg]*
Specific heat capacity	2	[kJ/kg·K]
Density solid at 25 °C	0,8	[kg/l]
Density liquid at 80 °C	0,7	[kg/l]
Heat conductivity (both phases)	0,2	[W/(m·K)]
Volume expansion	12,5	[%]
Flash point	>180	[°C]
Max. operation temperature	70	[°C]

Figura 23. Propiedades termofísicas aportadas por fabricante por medio de la hoja de especificaciones de la Parafina RT44HC.

En base a estas propiedades y a las aportadas por los ensayos experimentales llevados a cabo en el SIT, se puede afirmar que: 1) Los intervalos, tanto de solidificación como de fusión, aportados por el fabricante no se corresponden con los observados experimentalmente. Siendo el de fusión 4°C mayor respecto del aportado por fabricante, e igualmente mayor el intervalo de solidificación hallado experimentalmente respecto al estipulado en la hoja de especificaciones, en este caso 6°C mayor. 2) La entalpía de fusión, pese a ser algo menor, guarda una gran similitud con la aportada igualmente por la hoja de especificaciones de la Parafina RT44HC, tal y como puede comprobarse en la tabla adjunta.

PROPIEDAD	HOJA DE ESPECIFICACIONES	RESULTADOS EXPERIMENTALES
Intervalo de fusión	41-44°C	41-48°C
Intervalo de solidificación	44-40°C	44-34°C
Entalpía de fusión	250 KJ/Kg	240 KJ/Kg

Tabla 11. Comparativa entre propiedades térmicas del fabricante y las halladas experimentalmente.

- Los ensayos reológicos practicados sobre la muestra caracterizan a esta como un fluido de tipo Newtoniano. En el que se ha comprobado la inversa proporcionalidad entre viscosidad y temperatura, así como la directa proporción entre: Esfuerzo frente y velocidad de cizalla, y viscosidad y velocidad de cizalla.

Igual que en el caso de la muestra antigua, los futuros ensayos reológicos llevados a cabo sobre esta muestra, deberán llevarse a cabo en la siguiente condición: Región de amplitud con un valor del 1% strain, siendo igualmente este, el porcentaje de onda de amplitud que hace que el material se encuentre en su región lineal de viscoelasticidad. Del mismo modo, la geometría idónea para llevar a cabo los ensayos reológicos sería una geometría de tipo cono.

5.3. CONCLUSIONES REFERENTES A LA PARAFINA RT44HC NUEVA-DEGRADADA

- Se trata de un hidrocarburo alifático de cadena abierta de tipo alcano, con muy baja presencia de compuestos de tipo volátil.
- El cambio de fase líquido-sólido, se lleva a cabo a un intervalo de temperatura comprendida entre 44.8 y 31°C. Con dos valores picos destacados a 41 y 36°C, siendo el primero de estos el dominante. La entalpía de solidificación propia de la muestra está comprendida entre valores 234 y 244 Jg⁻¹.
- La fusión llevada a cabo por esta muestra, toma un intervalo de temperaturas desde 38 hasta 53°C. Con únicamente un valor pico a temperatura de 46.5°C. La entalpía de fusión para la muestra degradada comprende valores de -239,82 hasta -240,89 Jg⁻¹.

- La longitud de cadena característica de la muestra RT44HC, de acuerdo únicamente a los resultados aportados por el Calorímetro Diferencial de Barrido, será caracterizada por una longitud de cadena que lleve a cabo su cambio de fase sólido-líquido a una temperatura 46.5°C; temperatura de fusión a partir de la cual y en apoyo de la tabla 1, se puede estimar una longitud de cadena de entre 22 y 23 átomos, como consecuencia de la no pertenencia concreta de esta temperatura resultado a ninguno de los valores encontrados en la tabla.
- De acuerdo al proceso de degradación por efecto de los ciclos de carga-descarga, realizado sobre esta muestra nueva; se puede observar la clara inexistencia de una degradación térmica, por efecto del citado proceso de degradación, en la muestra nueva. Ya que, como puede observarse, los distintos valores de: entalpías de fusión y cristalización y las temperaturas a las que se llevan a cabo los diferentes cambios de fase, permanecen constantes. Por tanto, puede afirmarse que no hay presencia de una degradación en las propiedades térmicas de la muestra de Parafina RT44HC, o al menos, para los 175 ciclos de carga-descarga estudiados.

6. ANEXO

6.1. TABLA RESULTADOS ENSAYO DE FLUJO.

RT44HC ANTIGUA ($T^a = 45^{\circ}\text{C}$)

Stress	Shear rate	Viscosity	Step time	Temperature	Normal stress
MPa	1/s	Pa.s	s	°C	MPa
7,46E-09	0,100012	0,0745496	61,4393	45,01	-7,84E-06
1,53E-08	0,125889	0,121654	122,575	45	-8,65E-06
2,16E-08	0,158493	0,13638	183,719	45,04	-9,69E-06
2,32E-08	0,199535	0,116425	244,803	45,02	-1,03E-05

1,21E-08	0,251212	0,0483538	305,886	44,99	-1,05E-05
-5,39E-09	0,316238	- 0,0170342	366,987	44,99	-1,11E-05
-5,67E-09	0,398104	-0,014237	428,066	44,97	-1,07E-05
2,26E-08	0,501171	0,0451616	489,129	44,99	-1,19E-05
1,31E-08	0,631011	0,0207859	550,191	44,98	-1,16E-05
1,06E-08	0,794303	0,0133819	611,255	44,97	-1,23E-05
1,80E-08	1,00003	0,0179618	672,328	44,97	-1,25E-05
2,76E-08	1,25897	0,0218968	733,398	45,01	-1,27E-05
2,76E-08	1,58495	0,0174157	794,457	45,02	-1,29E-05
3,01E-08	1,99531	0,0150614	855,503	44,99	-1,28E-05
4,38E-08	2,5119	0,0174305	916,539	44,96	-1,29E-05
4,95E-08	3,16233	0,0156537	977,605	45,02	-1,32E-05
5,86E-08	3,98114	0,0147105	1038,7	45,03	-1,27E-05
7,39E-08	5,0119	0,0147478	1099,76	45,01	-1,28E-05
8,99E-08	6,30964	0,0142556	1160,85	45	-1,35E-05
1,10E-07	7,9435	0,0138217	1221,9	44,97	-1,28E-05
1,37E-07	10,0002	0,0137464	1283	45,04	-1,33E-05
1,68E-07	12,5894	0,0133137	1344,11	45,01	-1,36E-05
2,02E-07	15,849	0,0127764	1405,18	44,98	-1,38E-05
2,44E-07	19,9529	0,0122507	1466,26	45,02	-1,42E-05
2,45E-07	20,0004	0,0122381	1527,35	45,02	-1,46E-05

6.2. TABLA RESULTADOS ENSAYO DE FLUJO

RT44HC ANTIGUA ($T^a = 65^{\circ}\text{C}$)

Stress	Shear rate	Viscosity	Step time	Temperature	Normal stress
MPa	1/s	Pa.s	s	°C	MPa
1,11E-09	0,0999966	0,0110846	62,0262	65	-1,11E-05
1,26E-09	0,125884	0,0100264	123,218	65	-1,12E-05
1,63E-09	0,158481	0,0102774	184,394	65	-1,13E-05
1,63E-09	0,199552	8,14E-03	245,534	64,99	-1,13E-05
1,70E-09	0,251165	6,77E-03	306,668	65,01	-1,10E-05
1,91E-09	0,316372	6,02E-03	367,869	65	-1,23E-05
1,90E-09	0,398089	4,76E-03	428,972	64,98	-1,22E-05
1,59E-09	0,501203	3,17E-03	490,028	65,02	-1,24E-05
1,45E-09	0,63094	2,29E-03	551,088	65	-1,29E-05
1,74E-09	0,794355	2,19E-03	612,182	65,02	-1,42E-05
2,76E-09	0,999989	2,76E-03	673,305	65	-1,44E-05
4,71E-09	1,25897	3,74E-03	734,4	65,03	-1,64E-05
5,87E-09	1,58482	3,70E-03	795,471	65,04	-1,63E-05
6,00E-09	1,99526	3,01E-03	856,523	65	-1,80E-05
8,75E-09	2,51173	3,48E-03	917,576	64,97	-1,83E-05
1,02E-08	3,16225	3,22E-03	978,648	65	-1,89E-05

1,36E-08	3,98107	3,43E-03	1039,76	65	-2,02E-05
1,69E-08	5,01177	3,36E-03	1100,86	64,99	-2,13E-05
2,11E-08	6,30947	3,35E-03	1161,92	65	-2,28E-05
2,67E-08	7,94328	3,36E-03	1222,98	65,01	-2,32E-05
3,36E-08	9,99987	3,36E-03	1284,06	65	-2,40E-05
4,24E-08	12,589	3,37E-03	1345,18	64,99	-2,49E-05
5,33E-08	15,8481	3,36E-03	1406,28	64,96	-2,57E-05
6,71E-08	19,9512	3,36E-03	1467,34	65,03	-2,74E-05
6,76E-08	19,9994	3,38E-03	1528,42	64,98	-2,69E-05

6.3. TABLA RESULTADOS ENSAYO DE FLUJO
RT4HC NUEVA (T^a = 45°C)

Stress	Shear rate	Viscosity	Step time	Temperature	Normal stress
MPa	1/s	Pa.s	s	°C	MPa
4,02E-08	0,0999967	0,402403	62,554	45,01	-3,37E-05
4,28E-08	0,112197	0,381055	123,738	45	-3,39E-05
3,76E-08	0,125893	0,298811	184,789	45,02	-3,37E-05
2,13E-08	0,14126	0,150612	245,871	45	-3,37E-05
-2,58E-09	0,158515	-	306,934	44,99	-3,34E-05
-2,58E-08	0,177828	-0,144838	368,032	45	-3,39E-05

-3,75E-08	0,199517	-0,187781	429,092	44,99	-3,43E-05
-2,15E-08	0,223849	0,0959975	490,174	45	-3,40E-05
1,53E-08	0,251172	0,0609082	551,24	45	-3,41E-05
4,15E-08	0,281832	0,147102	612,299	45,01	-3,48E-05
2,46E-08	0,316257	0,0776412	673,36	45,01	-3,49E-05
-1,98E-08	0,354809	-0,055927	734,445	45,01	-3,51E-05
-1,80E-08	0,398046	0,0452432	795,601	45	-3,61E-05
3,46E-08	0,446684	0,0775619	856,708	44,98	-3,68E-05
1,71E-08	0,501222	0,0342057	917,756	44,99	-3,72E-05
-2,11E-08	0,562284	0,0374849	978,837	45,01	-3,76E-05
3,77E-08	0,630963	0,0596854	1039,92	44,97	-3,76E-05
-6,64E-09	0,707952	-9,38E-03	1101,01	45,01	-3,86E-05
2,83E-08	0,794354	0,0355912	1162,09	44,99	-3,90E-05
-3,21E-09	0,891192	-3,61E-03	1223,15	45,01	-3,98E-05
3,33E-08	1,00005	0,0333014	1284,28	45,01	-3,96E-05
1,37E-08	1,12193	0,0122411	1345,41	45,01	-4,05E-05
1,13E-08	1,25877	8,95E-03	1406,58	45,01	-4,09E-05
1,96E-08	1,41247	0,0138626	1467,76	44,98	-4,13E-05
2,45E-08	1,58483	0,0154405	1528,94	44,99	-4,21E-05
3,08E-08	1,77813	0,0173336	1590,09	44,98	-4,22E-05

3,46E-08	1,99515	0,0173252	1651,17	45	-4,31E-05
2,51E-08	2,23876	0,0111908	1712,24	44,97	-4,33E-05
4,42E-08	2,51177	0,0175788	1773,3	45,01	-4,32E-05
4,13E-08	2,81837	0,0146659	1834,39	44,97	-4,38E-05
4,53E-08	3,16229	0,0143245	1895,47	44,99	-4,46E-05
4,71E-08	3,54815	0,0132688	1956,54	44,97	-4,50E-05
5,67E-08	3,98106	0,0142517	2017,6	44,99	-4,54E-05
5,86E-08	4,46662	0,0131138	2078,67	45,01	-4,59E-05
6,91E-08	5,01174	0,01379	2139,81	45,03	-4,70E-05
7,12E-08	5,62326	0,0126653	2200,9	45,02	-4,72E-05
8,22E-08	6,30948	0,0130213	2261,96	45,02	-4,75E-05
8,97E-08	7,07949	0,0126639	2323,04	44,98	-4,94E-05
9,92E-08	7,9433	0,0124844	2384,12	44,97	-4,92E-05
1,12E-07	8,91236	0,0125372	2445,2	45,02	-5,03E-05
1,25E-07	9,9999	0,01254	2506,26	44,98	-4,93E-05
1,39E-07	11,2199	0,0123715	2567,33	45,01	-4,99E-05
1,53E-07	12,5892	0,0121352	2628,39	44,98	-5,07E-05
1,69E-07	14,1252	0,0119697	2689,49	45,01	-5,08E-05
1,88E-07	15,8485	0,0118579	2750,57	44,99	-5,11E-05
2,10E-07	17,7827	0,0118256	2811,64	44,98	-5,14E-05
2,33E-07	19,9521	0,0116753	2872,72	45,01	-5,23E-05

2,32E-07	19,9997	0,0116054	2933,79	45,02	-5,24E-05
----------	---------	-----------	---------	-------	-----------

6.4. TABLA RESULTADOS ENSAYO DE FLUJO

RT44HC NUEVA (T^a=65°C)

Stress	Shear rate	Viscosity	Step time	Temperature	Normal stress
MPa	1/s	Pa.s	s	°C	MPa
3,01E-08	0,0999945	0,301159	61,3532	65	3,90E-04
3,26E-08	0,112198	0,290362	122,556	65,02	3,73E-04
3,35E-08	0,125887	0,266398	183,67	64,96	3,62E-04
3,18E-08	0,141257	0,225004	244,777	65	3,60E-04
2,62E-08	0,158486	0,165514	305,846	65,02	3,61E-04
1,66E-08	0,177835	0,0932095	366,919	65	3,60E-04
3,40E-09	0,199578	0,0170244	428,021	64,96	3,60E-04
-1,18E-08	0,223876	- 0,0526148	489,102	64,96	3,64E-04
-2,52E-08	0,251187	-0,100181	550,157	65	3,67E-04
-3,16E-08	0,281834	-0,112204	611,239	65	3,70E-04
-2,56E-08	0,316206	- 0,0809004	672,305	64,98	3,68E-04
-4,62E-09	0,354747	- 0,0130294	733,382	64,96	3,64E-04
2,05E-08	0,398097	0,0515642	794,456	64,98	3,63E-04

3,34E-08	0,446672	0,0746835	855,511	65,04	3,63E-04
1,68E-08	0,501247	0,0334381	916,582	64,99	3,58E-04
-1,80E-08	0,562329	- 0,0320658	977,656	65,01	3,53E-04
-2,51E-08	0,630908	- 0,0398468	1038,75	65	3,53E-04
1,38E-08	0,707865	0,0195399	1099,82	64,99	3,53E-04
2,82E-08	0,79438	0,0355399	1160,92	65,01	3,47E-04
-1,75E-08	0,891266	- 0,0196002	1222,01	65,01	3,44E-04
-2,00E-09	0,99988	-2,00E-03	1283,08	65	3,45E-04
2,47E-08	1,12209	0,0219973	1344,18	64,99	3,37E-04
-1,90E-08	1,2588	- 0,0150571	1405,24	65,01	3,36E-04
2,59E-08	1,41262	0,0183659	1466,32	65,02	3,25E-04
-1,29E-08	1,58475	-8,17E-03	1527,4	65,03	3,12E-04
1,68E-08	1,77842	9,45E-03	1588,46	65	3,13E-04
1,07E-08	1,9952	5,35E-03	1649,52	64,97	3,07E-04
-2,78E-10	2,23848	-1,24E-04	1710,58	65,02	2,96E-04
5,08E-09	2,51161	2,02E-03	1771,66	64,98	2,97E-04
9,34E-09	2,81811	3,32E-03	1832,75	65,03	2,94E-04
1,37E-08	3,16204	4,33E-03	1893,86	65	2,88E-04
1,66E-08	3,54796	4,67E-03	1955,07	65	2,83E-04

6,60E-09	3,98129	1,66E-03	2016,24	65,01	2,80E-04
2,17E-08	4,46656	4,85E-03	2077,38	64,97	2,70E-04
1,47E-08	5,01175	2,94E-03	2138,53	65	2,65E-04
1,88E-08	5,62325	3,34E-03	2199,73	64,97	2,66E-04
2,28E-08	6,30952	3,62E-03	2260,81	65	2,63E-04
2,02E-08	7,07905	2,85E-03	2321,86	64,99	2,57E-04
2,71E-08	7,94321	3,41E-03	2382,96	64,99	2,50E-04
3,01E-08	8,91217	3,38E-03	2444,11	64,97	2,43E-04
3,59E-08	9,99959	3,59E-03	2505,18	65,04	2,37E-04
3,84E-08	11,2201	3,42E-03	2566,25	65,03	2,29E-04
4,11E-08	12,5892	3,26E-03	2627,34	65,03	2,28E-04
4,75E-08	14,1251	3,36E-03	2688,41	65,02	2,20E-04
5,38E-08	15,8489	3,39E-03	2749,48	65	2,06E-04
6,01E-08	17,7828	3,38E-03	2810,56	65,02	2,03E-04
6,73E-08	19,952	3,37E-03	2871,65	65	2,01E-04
6,78E-08	19,9999	3,39E-03	2932,72	65,03	2,05E-04

7. BIBLIOGRAFÍA

[1]: Murat Kenisarin, Khamid Mahkamov.: "Solar energy storage using phase change materials".

[2]: Laia Miró, Camila Barreneche, Gerard Ferrer, Aran Solé, Ingrid Martorell, Luisa F. Cabeza: *Thermochimica Acta*.: "Health hazard, cycling and thermal stability as key parameters when selecting a suitable phase change material (PCM)".

[3]: Cristina Prieto, Luisa F.Cabeza.: "Thermal energy storage (TES) with phase change materials (PCM) in solar power plants (CSP) Concept and plant performance".

[4]: Yunus A. Çengel, Afshin J. Ghajar. 4ªedición: "Transferencia de calor y masa"

[5]: A. Oliver, F. J. Neila, A. García-Santos.: "PCM choosing and classification according to their characteristics for their application for thermal energy storage system".

[6]: M. Fatih Demirbas.: "Thermal Energy Storage and Phase Change Materials"

[7]: F. Bruno, M. Belusko, M Liu, N.H.S. Tay.: "Using solid-liquid phase change materials (PCMs) in thermal energy storage systems"

[8]: Mabel Moscoso. Trabajo Final de Máster. Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Barcelona. (2016).: "APLICACIÓN DE LOS MATERIALES DE CAMBIO DE FASE EN EL MOBILIARIO INTERIOR COMO REGULADORES DE TEMPERATURA".

[9]: S. Kalaiselvam R. Parameshwaran. 1st Edition (2014).: "Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability"

[10]: Memoria presentada para optar al grado de Doctor por Jesús Sánchez Cada (2003). "PURIFICACIÓN DE PARAFINAS DE PETRÓLEO POR HIDROGENACIÓN CATALÍTICA".

[11]: Goldberg, David E. (1988). (1st edición).: "Solved Problems in Chemistry".

[12]: Theodore, Louis, ed. (1999). Pollution Prevention: "The Waste Management Approach to the 21st Century".

[13]: Karl Griesbaum, Arno Behr, Dieter Biedenkapp, Heinz-Werner Voges, Dorothea Garbe, Christian Paetz, Gerd Collin, Dieter Mayer Hartmut Höke.: "Hydrocarbons" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH, Weinheim

[14]: Vollhardt Schore. Ed:Omega.: "Química orgánica. Estructura y función".

[15]: McMURRY. Química Orgánica. Tomo I. Tercer capítulo.: "Naturaleza de los Compuestos Orgánicos: Alcanos y Cicloalcanos".

[16]: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (1994).: *“Compendium of Chemical Terminology”*.

[17]: Dr. M. Zouheir Jandali, Bielefeld.: *“Collected Applications Thermal Analysis THERMOPLASTICS”*.

[18]: Servicio de Instrumentación Tecnológica (SIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena. Recursos. [Online]: <https://www.upct.es/sait/es/sit/recursos>

[19]: Beatriz Adriana Rivera Escoto. LINAN. Difractómetro de Rayos-X.: *“Principio básico de la técnica”*.

[20]: Universidad Politécnica de Cartagena. Resistencia de Materiales. Tema3: *“Viscoelasticidad”*.

[21]: Dña. Esther Pascual Gutiérrez (2016).: *“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE UN FLUIDO REO-ESPESANTE”*.

[22]: Sara Gimeno Ortiz (2018).: *“CARACTERIZACIÓN MEDIANTE REOLOGÍA OSCILATORIA DEL COMPORTAMIENTO DE FLUIDOS DILATANTES”*

[23]: T. G. Mezger; The Rheology Handbook; 3ª 9ed, 201

[24]: Jorge Luis Palomo Aparicio. Trabajo Fin de Grado. Univerdidad Politécnica de Cartagena. (2015).: *“Estudio Reológico de Dispersiones de Nanotubos de Carbono en Tosilato de 1-etil-3metilimidazolio”*

[25]: Jaume Gasia, Laia Miró, Luisa F.Cabeza.: *“Materiales y requisitos de sistemas de los sistemas de almacenamiento de energía térmica”*