

Production and Characterization of Nitrates as Phase Change Materials to Evaluate their Energy Storage Ability

Procesado y Caracterización de Nitratos como Materiales de Cambio de Fase para Evaluar su Capacidad de Almacenamiento Energético

M. Orozco¹ J. Martínez^{1,2} A. Chico³ K. Acurio³

¹Instituto de Eficiencia Energética y Energías Renovables
E-mail: marco.orozco@iner.gob.ec

²Universidad Internacional SEK Ecuador; Quito EC170134, Quito, Ecuador
E-mail: javier.martinez@iner.gob.ec

³Departamento de Ingeniería Química, Escuela Politécnica Nacional, Quito, 170517, Ecuador
E-mail: andres.chico@epn.edu.ec;karen.acurio@iner.gob.ec

Abstract

The present investigation focused on the analysis of phase change materials. To perform the study, three nitrate salts were selected. Sodium nitrate, potassium nitrate and finally sodium nitrite.

The characterization techniques used were the differential scanning calorimetry, analysis by thermogravimetry, analysis of infrared spectrometry using the Fourier transform and finally a study of the microstructure of the compounds with the scanning electron microscope.

As a result of the study, the energy storage potential of nitrates for specific applications in energy systems using renewable resources was determined. In addition, the behavior of the analyzed materials was analyzed, working together as binary and ternary compounds.

Therefore, this research aims to contribute to the issue of energy storage with phase change materials, with relevant results. To this end, methodologies tested by researchers worldwide and adequate thermal characterization equipment have been used. The obtained fusion enthalpy results allow us to conclude that these materials are suitable for energy storage systems.

Index terms– Phase change materials, enthalpy, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy, energy storage, latent heat.

Resumen

La presente investigación se enfocó en el análisis de los materiales de cambio de fase. Para realizar el estudio, se seleccionaron tres sales de nitrato. Nitrato de sodio, nitrato de potasio y finalmente nitrito de sodio.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron la calorimetría diferencial de barrido, análisis mediante termogravimetría, análisis de espectrometría infrarroja mediante la transformada de Fourier y finalmente se realizó un estudio de la microestructura de los compuestos con el microscopio electrónico de barrido.

Como resultado del estudio, se llegó a determinar el potencial de almacenamiento energético de los nitratos para aplicaciones específicas en sistemas energéticos que utilizan recursos renovables. Además, se analizó el comportamiento de los materiales analizados trabajando en conjunto como compuestos binarios y ternarios.

Por todo ello, esta investigación pretende aportar a la temática de almacenamiento de energía con materiales de cambio de fase, con resultados relevantes. Para ello, se han utilizado metodologías probadas por investigadores a nivel mundial y equipamiento adecuado de caracterización térmica. Los resultados obtenidos de entalpía de fusión, permiten concluir que estos materiales son adecuados para sistemas de almacenamiento energético.

Palabras clave– Materiales de cambio de fase, entalpía, termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido, microscopía electrónica de barrido, almacenamiento energético, calor latente.

Recibido: 29-11-2017, Aprobado tras revisión: 04-12-2017

Forma sugerida de citación: Orozco M., Martínez-Gómez J., Chico-Proano A., K. Acurio K. (2018). "Procesado y Caracterización de Nitratos como Materiales de Cambio de Fase para Evaluar su Capacidad de Almacenamiento Energético". Revista Técnica "energía". No. 14, Pp.224-235
ISSN 1390-5074.

1. INTRODUCCIÓN

El almacenamiento energético constituye un asunto de vital importancia al momento de solventar la necesidad de energía a la sociedad moderna. La variabilidad del precio del petróleo, el calentamiento global, el surgimiento de sistemas de energía renovable, la creciente demanda de energía y la necesidad de optimizar el uso de los combustibles de origen fósil imponen un desafío al desarrollo de sistemas de almacenamiento energético [1].

Cuando se trata del aprovechamiento de un recurso renovable, es esencial mantener la generación de energía aun cuando el recurso no esté disponible, y la manera de lograr este objetivo es a través de la implementación de soluciones adecuadas para los sistemas de almacenamiento energético, dando estabilidad al sistema [2].

El almacenamiento térmico de energía constituye una alternativa que garantiza la seguridad energética con eficiencia y cuidando el medio ambiente. La eficiencia de estos sistemas disminuye las pérdidas energéticas entre el suministro y la demanda de energía [3]. Puede ser en forma de calor sensible, calor latente o químicamente [4].

Cuando se trata de almacenamiento térmico de energía mediante calor sensible, la energía se almacena cambiando la temperatura del medio de almacenamiento. El desempeño de estos sistemas, dependen principalmente de la densidad y del calor específico del medio de almacenamiento, afectando el volumen del sistema [5]. Siendo de mayor tamaño que los sistemas de almacenamiento mediante calor latente. El medio de almacenamiento puede ser sólido o líquido [1].

Los sistemas de almacenamiento termoquímico, utilizan el calor recolectado para estimular una reacción química endotérmica. Esta reacción tiene la característica de ser reversible, de esta manera el calor almacenado, se puede recuperar [1].

Una alternativa prometedora para el almacenamiento térmico de energía es el uso de materiales de cambio de fase (PCM por sus siglas en inglés), que aprovechan el calor latente de cambio de fase; es decir, la cantidad de energía que absorbe o desprende un cuerpo durante su cambio de estado, para luego disponer de esa energía de acuerdo a la necesidad o demanda [6], [7]. Los criterios que se toman en cuenta para la selección de un PCM son: Tener el punto de fusión dentro del rango de operación del sistema; poseer una alta entalpía de fusión por unidad de masa; alta conductividad térmica; pequeña variación de volumen durante la transición de fase; poseer estabilidad química; no ser venenoso, inflamable o explosivo; disponibilidad en grandes cantidades y a bajo costo [4].

El almacenamiento térmico mediante calor latente presenta una dificultad al momento de elegir el medio de almacenamiento. Investigaciones y aplicaciones previas han demostrado que a bajas temperaturas, las sales se degradan tras varios ciclos de transición de fase [8].

Actualmente, existen principalmente tres tipos de PCMs: orgánicos, inorgánicos y eutécticos. Los orgánicos, pueden ser parafínicos o no parafínicos. Los primeros, presentan las siguientes características: seguros, químicamente inertes, confiables, de bajo costo, no corrosivos, estabilidad dimensional durante el proceso de fundición. Entre las desventajas están, baja conductividad térmica, no son compatibles con contenedores plásticos e inflamables. Los materiales no parafínicos presentan buena estabilidad térmica, son inflamables, inestables a altas temperaturas, baja conductividad térmica y pueden ser corrosivos en algunos casos [1].

Dentro de la categoría de PCMs inorgánicos, entran los metales y las sales hidratadas. Presentan ventajas tales como alta capacidad de almacenamiento por unidad de volumen, sin embargo, ninguna sal hidratada solidifica en su punto de congelación presentando subenfriamiento [6].

Los PCMs eutécticos, están constituidos por una mezcla de diferentes materiales que presentan una temperatura fija de cambio de fase. Los materiales que forman el PCM eutéctico tienen un punto de fusión más elevado que el de la mezcla [9]. Se clasifican en tres grupos; inorgánico-inorgánico, orgánico-orgánico y orgánico-inorgánico [10]. Los componentes del PCM eutéctico se funden y congelan simultáneamente evitando la segregación en el cambio de fase [9].

Estos materiales tienen varias aplicaciones tales como en sistemas solares térmicos, de calentamiento de agua, en sistemas de energía de baja entalpía, en sistemas termorreguladores para la conservación de alimentos, en plantas termoeléctricas, etc. [11]. Dinter [12], presenta el sistema de almacenamiento térmico con nitratos utilizado en la central termosolar "Andasol 3" y manifiesta que tiene una capacidad de almacenamiento de 7,5 horas a plena carga.

El objetivo del análisis de un PCM es lograr establecer la idoneidad del mismo para ser utilizado en un sistema térmico de almacenamiento. Dentro del proceso de diseño de un sistema de almacenamiento térmico de energía, es importante la caracterización adecuada del material de cambio de fase que se va a utilizar, ya que es necesario que el PCM tenga una temperatura de fusión que esté dentro del rango de aplicación del sistema [4]. Para éste propósito son importantes los parámetros entalpía de cambio de fase, conductividad térmica tanto en la fase líquida como en la sólida, viscosidad y densidad en función de la temperatura [13].

Es importante entender que existen ciertos fenómenos que se presentan al momento de caracterizar experimentalmente a un material de cambio de fase tales como el subenfriamiento, problemas de cristalización debido al tamaño de la muestra analizada, amplio rango de fusión, etc. [14].

Agyenim [4], presenta la aplicación de varios PCM de acuerdo al rango de temperatura de operación, Así se tiene que para un intervalo entre 0 a 65°C; es decir, para aplicaciones de confort térmico en edificaciones, protección de dispositivos electrónicos, etc. Son adecuados materiales tales como la parafina, ácido esteárico. Para temperaturas entre 80 y 120 °C presenta al eritritol, RT100, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ como ejemplos de PCM adecuados para aplicaciones de almacenamiento térmico en sistemas de enfriamiento basados en $LiBr/H_2O$. Finalmente, para temperaturas superiores a 150 °C; es decir, para aplicaciones de almacenamiento térmico en sistemas de energía solar concentrada se tienen a materiales tales como $NaNO_3$, KNO_3 , $NaOH$, KOH , $ZnCl_2$.

La metodología de análisis utilizado en el caso particular del eritritol, consistió en analizar una muestra de 19 mg luego de someterla a una repetición de ciclos térmicos utilizando la calorimetría diferencial de barrido para una temperatura entre 20 y 140°C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min [15]. La caracterización del PCM es importante para determinar el rango de temperatura en el cual el material podrá almacenar energía. La investigación desarrollada por Agyenim [15], permitió establecer una comparación entre dos configuraciones de sistemas de almacenamiento con este compuesto.

En sistemas de almacenamiento térmico mediante calor latente, el punto de fusión define la temperatura a la cual el calor es almacenado. El cambio de fase de los materiales analizados en esta investigación, se da a una temperatura adecuada para ser utilizados como materiales en aplicaciones de almacenamiento térmico de sistemas energéticos que se utilizan en sistemas solares térmicos [4].

Estos compuestos se destacan, además, porque la combinación entre su entalpía de fusión y el costo del material hace que sea una opción rentable [16]. Este particular, hace atractiva la idea de investigar a estos materiales.

La mezcla de nitratos presenta algunas ventajas sobre otros PCM tales como los compuestos orgánicos o las sales hidratadas. Los compuestos a base de sales hidratadas pueden presentar subenfriamiento, lo que causa problemas durante los ciclos de carga y descarga. Además pueden afectar al sistema de almacenamiento debido a la incompatibilidad con el aluminio o el acero inoxidable generando corrosión a largo plazo. Un ejemplo es el $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Los compuestos orgánicos, en cambio, usualmente

no presentan ningún problema de compatibilidad química, sin embargo, su volumen de almacenamiento es inferior al de las sales hidratadas. Dentro de un rango de temperatura entre 85 °C y 118 °C el eritritol, puede almacenar sobre el valor de 123 kWh/m³. Sin embargo, presenta un nivel de subenfriamiento, lo que afecta directamente a su estabilidad térmica [17].

Los compuestos a base de nitratos, presentan una elevada capacidad calorífica en función del volumen debido a su alta densidad y buena entalpía de fusión. Investigaciones anteriores realizadas por Bradshaw y Meeker, muestran resultados del análisis de la estabilidad química mostrada por compuestos ternarios sometidos a altas temperaturas. Muestran que la descomposición de los nitratos se origina por la presencia de oxígeno, sin embargo, mezclas entre $LiNO_3$, $NaNO_3$ y KNO_3 , son estables y apropiadas para temperaturas superiores a 550 °C [17].

En la investigación realizada por Bauer [18], se muestra la idoneidad de utilizar al $NaNO_3$ como medio de almacenamiento térmico. Examina la estabilidad térmica mediante ensayos de calentamiento de larga duración y experimentos cinéticos. Determina la difusividad térmica mediante la técnica de “laser-flash”, la conductividad térmica mediante la técnica del “alambre caliente” y la capacidad calorífica mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Roget [19], se enfoca en el análisis de PCMs eutécticos formados por los compuestos KNO_3 - $LiNO_3$ y KNO_3 - $NaNO_3$ - $LiNO_3$. Realiza su análisis mediante DSC y con un calorímetro propio para muestras de mayor tamaño. Las mediciones de la densidad de las sales en estado líquido, determinaron la capacidad volumétrica de almacenamiento.

El análisis DSC y la termogravimetría (TGA), se usaron para la caracterización térmica de acuerdo a las investigaciones realizadas por Gaona [3] y Geong [20] respectivamente. Finalmente, estos análisis se complementaron con el estudio de la espectroscopía usando la transformada de Fourier (FTIR) y la morfología se visualizó con el microscopio electrónico de barrido (SEM).

El análisis mediante espectroscopía infrarroja mediante la transformada de Fourier (FTIR) se usará para establecer la estabilidad química de la muestra. Para la medición de la muestra, el equipo FTIR emite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra, y luego se registra la cantidad de energía absorbida. Este procedimiento se repite en un rango de longitudes de onda que por lo general son de 4000-400 cm^{-1} , en el caso del equipo utilizado en este proyecto, es de 350 – 4000 cm^{-1} para obtener el gráfico [21]. Martínez [22], realiza un estudio cuantitativo de la absorbancia en el número de onda 1.387 cm^{-1} de los nitratos sódico y potásico, en Bromuro de Potasio (KBr) y encuentra que las pendientes son diferentes en

comparación con las de la ley de Lambert-Beer. Por lo que concluye que no se produce disolución sólida de las muestras con KBr.

Un análisis mediante termogravimetría, proporciona información cuantitativa sobre; pérdida de agua, pérdida de agua de cristalización, pérdida de solvente residual, procesos de pirólisis, procesos de oxidación, porcentaje en peso de ceniza, estabilidad termal de sustancias [23]. La investigación presentada por Bauer [24] y Raade [25], muestran que la temperatura máxima o el límite de estabilidad de las muestras se define normalmente de acuerdo a la temperatura a la cual la muestra ha perdido el 3% de su peso inicial. A este punto se lo conoce como T3. La falta de estabilidad térmica de un PCM, ocasiona que la entalpía de fusión disminuya de acuerdo al aumento de los ciclos de carga y descarga [17].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron como materiales al nitrato de potasio (KNO_3), nitrato de sodio (NaNO_3) y nitrito de sodio (NaNO_2). A continuación, se muestran los materiales analizados en este estudio. Se incluyen las mezclas y sus porcentajes en peso. (ver Tabla 1).

Tabla 1: Materiales Analizados

Denominación	Material	Composición
		(%)
A	KNO_3	100
B	NaNO_3	100
C	NaNO_2	100
D	NaNO_3	50
	NaNO_2	50
E	NaNO_3	46.5
	KNO_3	53.5
F	NaNO_3	53.5
	KNO_3	46.5
G	NaNO_3	57
	KNO_3	43
H	NaNO_3	40
	KNO_3	53
	NaNO_2	7
I	NaNO_3	53
	KNO_3	40
	NaNO_2	7
J	KNO_3	40
	NaNO_3	60
K	KNO_3	53
	NaNO_2	40
	NaNO_3	7

2.1. Espectrometría Infrarroja mediante la Transformada de Fourier (FTIR)

Antes de iniciar el procedimiento es importante una preparación previa de la muestra. En este caso, debido a la higroscopicidad inherente a las sales fundidas, es importante un pretratamiento de secado.

Para el secado se depositaron las tres muestras de las sales en crisoles de cerámica, aproximadamente 25 mg de los mismos. Luego, se introdujeron en una estufa para ser calentados desde una temperatura de 21 °C hasta una temperatura de 110 °C. Se verificó el procedimiento mediante la medición periódica de la variación del peso de las muestras cada hora. De esta manera, se aseguró que la muestra no presente humedad.

El material que contenga al compuesto que se va a analizar debe ser transparente a la radiación infrarroja para asegurar la medida de absorción únicamente de la muestra. Las sales halogenadas como por ejemplo el bromuro de potasio (KBr), tienen una excelente transparencia a la radiación infrarroja. Para las muestras sólidas se mezcla una pequeña cantidad de muestra pulverizada con el KBr en un mortero de ágata y posteriormente se hace una pastilla con esta mezcla. Es importante mencionar que el KBr también debe estar exento de humedad por lo que también es previamente secado durante unos 45 minutos a una temperatura de 60 °C.

2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La preparación de la muestra, para el análisis SEM, implica la eliminación de la humedad a través del calentamiento progresivo del compuesto, desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 110 °C en una estufa apropiada, aproximadamente durante una hora. Para verificar la ausencia de humedad en las muestras, se procede a pesar la muestra cada cierto tiempo hasta que se verifique que no existen variaciones entre medidas consecutivas.

Se introduce el material en el porta muestras para ser analizado. Es importante señalar que sobre el porta muestras se coloca una cinta de carbono, para mejorar la conductividad, donde se depositará el material.

Al tratarse de un material no conductor, la superficie a observar debe ser metalizada con oro al vacío, aplicando un tiempo de 60 segundos en el proceso. Finalmente, se procede a ingresar la muestra a la cámara destinada al análisis mediante el SEM.

La morfología y la microestructura de los materiales se observarán utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Son importantes los parámetros, voltaje de aceleración (HV) y distancia de trabajo (WD) ya que están relacionados con la resolución y contraste de la imagen.

Mientras es mayor el HV, la imagen presenta mejor resolución y contraste, sin embargo, esto haría que los electrones penetraran a mayor profundidad en la muestra corriendo el riesgo de dañarla. Lo contrario, es decir, un valor bajo de HV no mostraría las estructuras finas que pueden existir en la superficie de la muestra.

Con respecto a la WD, se regulará para una mayor nitidez de la imagen. Se pueden ver además, las opciones utilizadas, electrones retrodispersos (BSE) o electrones secundarios SE.

2.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizarán mediciones de calor específico de estado sólido y líquido, temperatura de fusión y entalpía de cambio de fase, para lo cual se usará el método de calorimetría diferencial de barrido o DSC.

Para las pruebas de DSC, el Indio y el Zinc se usarán como elementos de referencia ya que se conocen la temperatura de fusión y la entalpía de fusión. Las muestras de material serían de 5 a 7 mg. El calentamiento de la muestra se realizará a una velocidad de 10 ° C / min para lograr una fusión total del material. Finalmente, la mezcla resultante se enfría a 25 ° C para asegurar un buen contacto térmico entre las muestras y los recipientes. De esta manera, se obtiene una composición uniforme.

Un análisis mediante la calorimetría diferencial de barrido, se fundamenta en la medición del flujo de calor debido a cualquier reacción química o al cambio de fase. Con la ayuda del software se determinarán variables como la entalpía de fusión, temperaturas de inicio y finalización del proceso endotérmico, flujo de calor, temperatura de fusión y calor específico.

El análisis DSC, estudia el comportamiento de un material mientras es sometido a un incremento controlado de temperatura. El termograma se puede evaluar de acuerdo a la relación entre el flujo de calor (mW) en función de la temperatura en °C. Además, el sistema de análisis térmico puede relacionar el flujo de calor en función del tiempo empleado en el análisis de la muestra.

Es importante mencionar que el calor específico (C_p), no se presenta durante los procesos endotérmicos. Para el cálculo de este parámetro, se utilizará la ecuación (1).

$$C_p = \frac{\phi}{\beta_s \cdot m} \quad (1)$$

En donde C_p es el calor específico; ϕ es el flujo de calor; β_s es la velocidad de calentamiento y m es la masa del compuesto.

2.4. Termogravimetría (TGA)

La metodología establece que se prepare una muestra de material entre 2 y 4 mg. En un rango de temperatura de entre 25 y 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y bajo una atmósfera protectora de N₂ con un flujo de 20 ml/min.

3. RESULTADOS

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos de la caracterización mediante las técnicas anteriormente descritas. Mediante el análisis FTIR se logra identificar a los grupos funcionales de las moléculas que componen el material analizado, permitiendo conocer la composición de la muestra. La técnica utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético, Con el análisis TGA los resultados encontrados permiten establecer la estabilidad térmica de la muestra para una aplicación particular. Mediante el DSC se encontraron los valores de entalpía de fusión, calor específico, temperaturas de cambio de fase así como también su comportamiento durante la fusión y solidificación de los nitratos. Las imágenes encontradas de acuerdo a la técnica SEM, muestran la morfología de las muestras luego de someterlas a ciclos térmicos.

3.1. Resultados obtenidos del Análisis FTIR

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización del nitrato de sodio, nitrato de potasio y nitrito de sodio según la técnica FTIR. Se presenta la relación entre la absorbancia y el número de onda de cada elemento. Cada pico de las curvas mostradas constituye un modo vibracional de un elemento representativo. De esta manera, se pueden comparar los espectros con la base de datos de la biblioteca interna del equipo obteniendo finalmente la correspondencia del material analizado.

En el siguiente análisis del compuesto, mostrado en la Fig. 1, se puede ver que existen varios valores significativos, sin embargo, el pico que presenta una mayor absorbancia, con un valor de 0,65, ocurre a una frecuencia de 1.271,55 cm⁻¹ Correspondiente a Nitrito de Sodio. Además, se puede observar otros valores característicos de absorbancia y número de onda. Estos valores son captados debido a la presencia de impurezas en el compuesto.

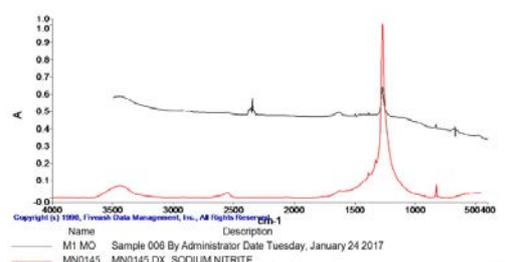


Figura 1: Espectrograma NaNO₂

Para el caso del NaNO_3 y KNO_3 , el estudio cuantitativo de la absorbancia está alrededor de la banda a 1.385 cm^{-1} (presente en los espectros IR de los tres compuestos en Bromuro de potasio). Por lo que se puede afirmar que no se produce disolución sólida entre el KBr y los compuestos analizados.

3.2. Resultados SEM

Las imágenes tomadas mediante un microscopio electrónico de barrido, muestran al detalle la morfología de los compuestos.

A continuación, se presentará las imágenes tomadas del nitrato de potasio y nitrato de sodio por separado y adicionalmente la imagen de la muestra tomada de los dos compuestos formando una mezcla en una proporción de 50 % NaNO_3 y 50 % KNO_3 .

En la Fig. 2, se muestra las imágenes del compuesto KNO_3 . Se puede observar las características morfológicas de un material granulado a nivel microscópico, con tamaños de grano que varían desde 0,1 mm hasta 0,3 mm aproximadamente. No presentan porosidad ni agrietamiento.

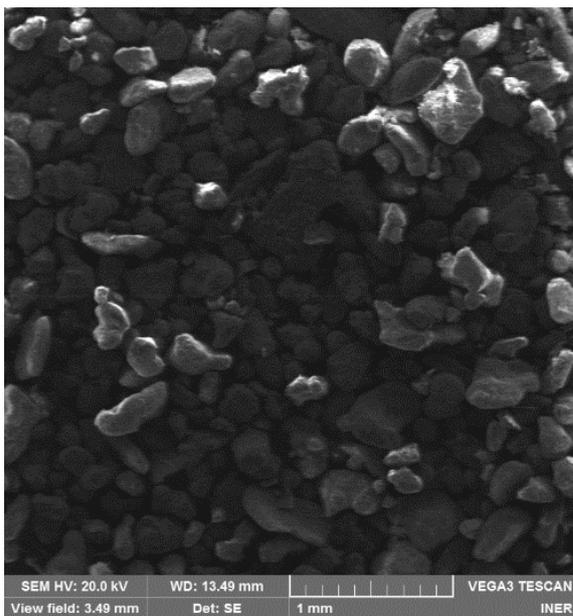


Figura 2: Microscopía KNO_3

En la Fig. 3, se puede observar las características morfológicas de un material granulado a nivel microscópico, con tamaños de grano que varían desde 250 μm hasta 500 μm aproximadamente. No presentan porosidad ni agrietamiento.

Finalmente, en la Fig. 4, se muestra un compuesto formado por la mezcla de 50 % NaNO_3 y 50 % KNO_3 . Se puede observar la diferencia después del ciclo de calentamiento de la mezcla. Se trata de un material

granular con granos de un tamaño no homogéneo que varía desde 50 μm hasta 300 μm . Los dos nitratos originales han formado un tercer compuesto con similares características morfológicas, sin embargo, se puede ver la presencia de porosidad en los granos.

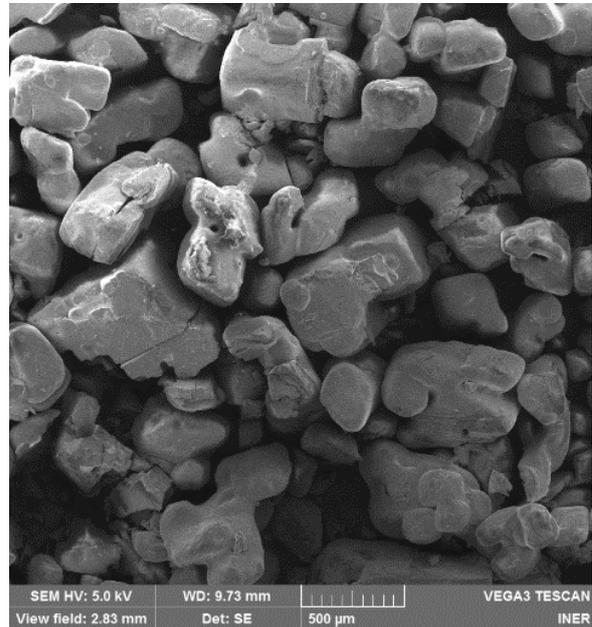


Figura 3: Microscopía NaNO_3

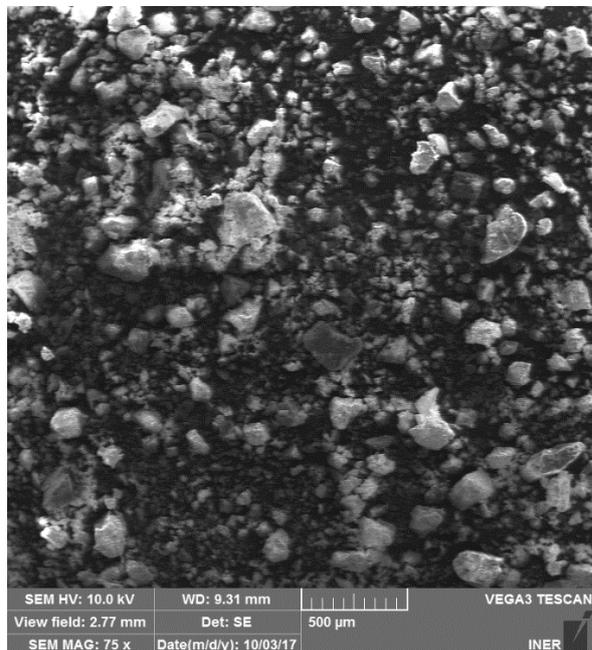


Figura 4: Microscopía 50% KNO_3 , 50% NaNO_3

3.3. Resultados DSC

Para el análisis de las muestras seleccionadas, se utilizó el sistema de análisis térmico “STARe Evaluation Software” desarrollado por la empresa Mettler Toledo, fabricante del equipo utilizado.

El proceso ocurrido es endotérmico; es decir, que absorbe energía. Esta es la razón por la que los termogramas encontrados en cada análisis presentan una concavidad hacia abajo de la línea base.

A continuación, en la Tabla 2, se puede observar valores de propiedades tales como: temperatura de fusión, entalpía de fusión y calor específico de tres nitratos analizados por diferentes investigadores.

Tabla 2: Propiedades de los Materiales Analizados

Propiedad	KNO ₃	NaNO ₃	NaNO ₂
Temperatura de fusión (°C)	333 [26]		
	336 [17]	308 [17]	279,8 [27]
	330 [8]	310 [4]	271,0 [28]
Entalpía de fusión (kJ/kg)	266 [29]	174 [17]	
	116 [17]	199 [29]	199,5 [30]
	266 [4]	172 [4]	
Calor específico (kJ/kgK)	1,22 [4]	1,82 [4]	
	1,29 [31]	1,44 [31]	1,78 [31]

A continuación, en la Fig. 5, se muestra el termograma del compuesto NaNO₃ a manera de ejemplo del análisis DSC.

El ensayo fue realizado utilizando una masa de 6,9 mg, una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un rango de temperatura entre 25 y 350 °C. El termograma de la Fig. 5, obtenido del análisis del compuesto NaNO₃, muestra que existe un proceso endotérmico que inicia a una temperatura de 271 °C y que termina a la temperatura de 277 °C, presentando un punto de inflexión a la temperatura de 276 °C que corresponde al estado de transición sólido-sólido de la muestra.

De igual manera se observa que el proceso endotérmico produce un incremento en el flujo de calor dando lugar a un cambio en la entalpía de 107 kJ/kg. Posteriormente, el aumento en la temperatura da lugar a la generación de un nuevo proceso endotérmico que evidencia el cambio de fase del material de sólido a líquido. Este proceso inicia a la temperatura de 305 °C y termina a la temperatura

de 311 °C. El cambio de fase ocurre a los 306 °C. La entalpía de fusión resultante es 166 kJ/kg.

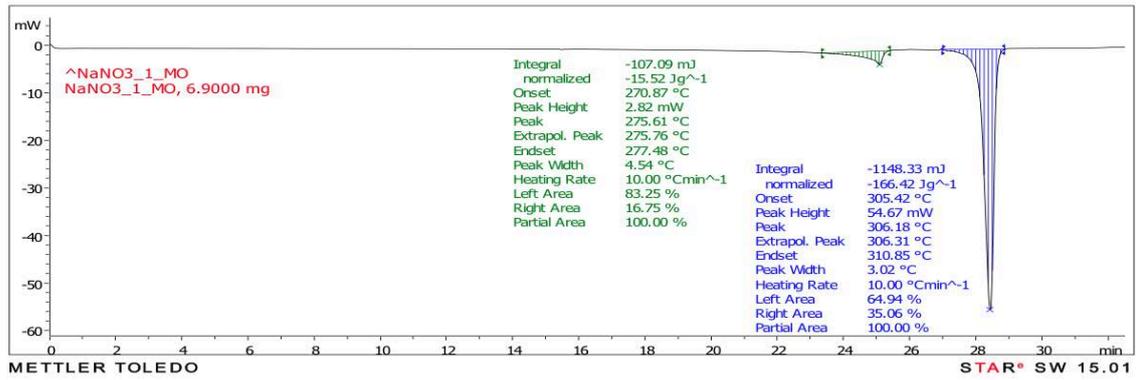
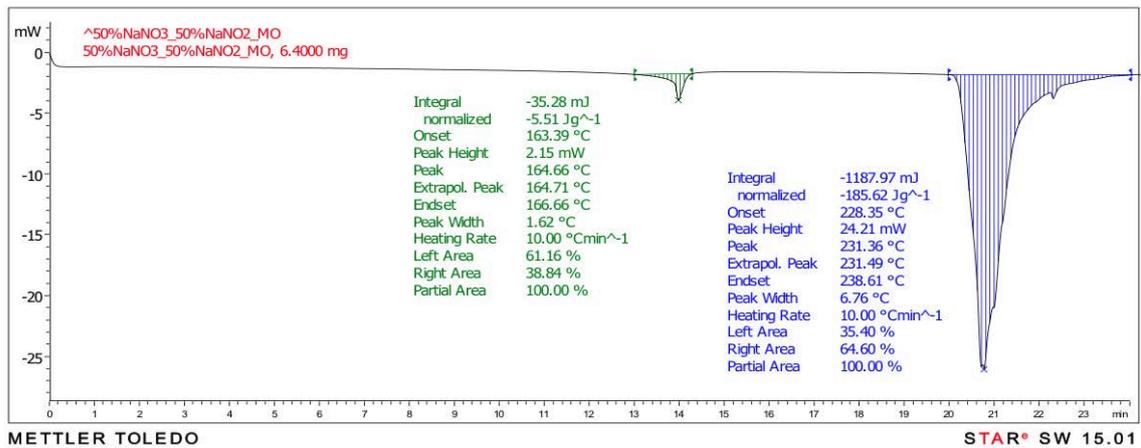
En la Tabla 3, se muestran los valores obtenidos de la totalidad de compuestos analizados mediante DSC. Al igual que en la Tabla 2, se muestran los parámetros, temperatura de fusión, entalpía de fusión y calor específico.

En comparativa con las investigaciones referenciadas en la Tabla 2, no se encuentran variaciones significativas de los valores encontrados; sin embargo, para el caso del calor específico del compuesto KNO₃, existe una variación importante entre los valores planteados en las investigaciones realizadas por Kawakami [31] y Agyenim [4]. Además, en el caso de la entalpía de fusión, se muestra que existe una variación entre las investigaciones realizadas por Zalba [29], Agyenim [4] y Graeter [17]. Estas variaciones obedecen a que no existe un método estandarizado desarrollado para ensayar PCM, haciendo difícil la comparación entre diferentes investigaciones de PCM para aplicaciones específicas [4].

A continuación, en la Fig. 5, se muestra el termograma obtenido a partir del análisis DSC del compuesto NaNO₃. Se puede observar la capacidad de almacenamiento térmico del PCM a partir del valor de la entalpía de cambio de fase ocurrida en el segundo proceso endotérmico.

En la Fig. 6, se muestra un ejemplo de un termograma obtenido del análisis de un compuesto binario, formado por una proporción de 50% de NaNO₃ y 50% NaNO₂. De la misma manera que en la Fig. 5, se puede ver los procesos endotérmicos ocurridos, de los cuales es de particular interés el segundo ya que en éste proceso ocurre el cambio de fase.

Como tercer ejemplo, en la Fig. 7, se presenta al termograma obtenido de un compuesto ternario, formado por una proporción de 40% KNO₃, 57% NaNO₃ y 7% NaNO₂. En este diagrama se observa un comportamiento distinto a los dos anteriores. El flujo de calor presenta variaciones que implican la existencia de procesos endotérmicos o exotérmicos que evidencian un cambio en la entalpía de fusión difícil de determinar con exactitud.

Figura 5: Calorimetría Diferencial de Barrido NaNO₃

Denominación	C _p (kJ/kgK)	Inicio del cambio de fase (S-L) (°C)	Fin del cambio de fase (S-L) (°C)	Entalpía de fusión (kJ/kg)
A	0,507	333,44	338,33	96,50
B	1,321	305,42	310,85	166,42
C	1,848	278,29	285,60	220,72
D	1,629	228,35	238,61	185,62
E	1,198	221,10	226,06	91,55
F	1,542	221,50	235,06	114,22
G	1,191	221,25	239,78	114,82
H	2,597	176,46	205,48	95,13
I	1,499	180,55	219,55	90,24
J	1,330	220,90	253,74	142,33
K	1,110	137,91	148,30	117,20

Tabla 3: Resultados del Análisis DSC

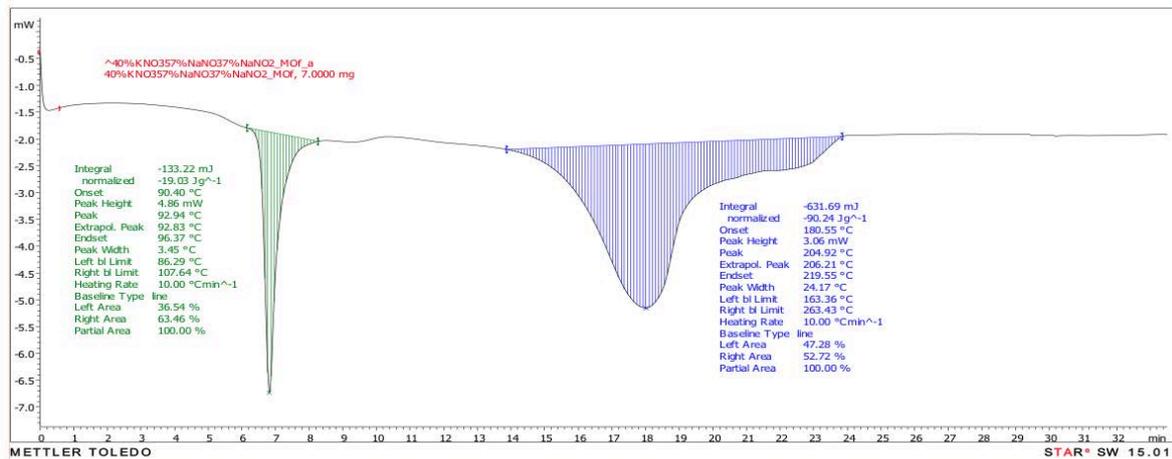


Figura 7: Calorimetría Diferencial de Barrido 40% KNO₃, 57% NaNO₃, 7% NaNO₂

3.4. Resultados TGA

Como se puede ver en la Tabla 4, el punto T3 es superado durante el ensayo realizado al NaNO₃ llegando incluso al 5,250 % de pérdida en peso a los 600 °C.

Tabla 4: Resultados TGA

Parámetros		Muestra		
NaNO ₃		NaNO ₂	KNO ₃	
Masa de la muestra (mg)		3,600	3,740	3,810
Temperatura (°C)	Pérdida de peso			
	%	0,698	1,505	0,470
250	mg	0,025	0,056	0,018
	%	5,250	1,720	4,414
600	mg	0,188	0,064	0,169

El mismo caso se observa para el KNO₃ que presenta una pérdida de peso del 4,414 % a los 600 °C. Superando de igual manera el punto T3. Según las investigaciones realizadas por [32], la temperatura de degradación de la muestra de NaNO₃ empieza a los 400°C, sin embargo, es inferior a la temperatura de descomposición del material, alrededor de los 450°C. Para evitar la inestabilidad del NaNO₂ que aparece por sobre los 330 °C, el primer proceso isotérmico fue disminuido a 300°C, asegurando que no exista pérdida de peso antes del segmento dinámico [33].

4. DISCUSIÓN

En la Tabla 3, se pueden observar los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los compuestos por separado y además formando combinaciones binarias y ternarias.

Estos resultados permiten identificar la capacidad de almacenamiento energético de las muestras analizadas mediante el análisis de la entalpía de cambio de fase.

Un material que presente una elevada entalpía de cambio de fase, puede almacenar una mayor cantidad de energía térmica; sin embargo, es importante considerar la temperatura de operación de un determinado sistema. Para esto, es importante tener en cuenta la temperatura de inicio del cambio de fase. También presente en la Tabla 3.

A partir de este análisis es necesario realizar una termogravimetría del compuesto seleccionado, con la finalidad de verificar la estabilidad térmica del compuesto. En la Fig. 8 se puede observar un análisis TGA realizado a la muestra formada por una proporción de 60% NaNO₃ y 40% KNO₃.

De acuerdo a este análisis, se puede afirmar que el compuesto binario formado con un porcentaje de 60% de NaNO₃ y 40% de KNO₃, presente estabilidad térmica hasta los 650 °C aproximadamente. Esto permite concluir que constituye una opción válida para sistemas que requieran de un sistema de almacenamiento térmico que no supere esta temperatura.

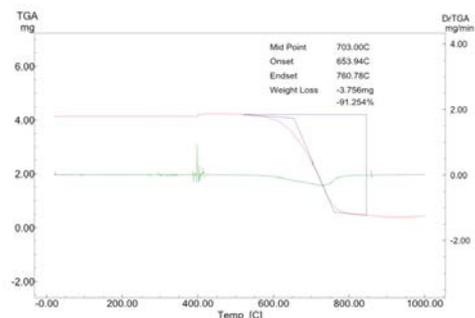


Figura 8: TGA 60% NaNO₃ – 40% KNO₃

5. CONCLUSIONES

El almacenamiento térmico en forma de calor latente tiene su máxima representación en los sistemas basados en la transición sólido-líquido (S-L). La entalpía de fusión en todos los casos es superior a la variación de la entalpía durante la transición (S-S).

Como se observaron en los resultados del análisis TGA, los materiales NaNO_3 y KNO_3 , superan el punto T3 de pérdida de peso en un análisis realizado hasta 600 °C.

En relación a los compuestos analizados, los que poseen un gran potencial de almacenamiento son los compuestos que presentan una mayor entalpía de cambio de fase. Sin embargo es importante tener en cuenta la temperatura de operación requerida.

Es importante que se tome en cuenta en futuras investigaciones a los materiales de cambio de fase encapsulados y proceder utilizando las mismas técnicas para evaluar su potencial térmico.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables, por las facilidades brindadas para el uso de los equipos de los laboratorios de biomasa y caracterización térmica de materiales.

A la Escuela Politécnica Nacional por su colaboración en el uso de sus instalaciones para la realización de este trabajo.

A la Secretaría Nacional de Planificación y Desarrollo por impulsar la creación de laboratorios con tecnología de punta para el desarrollo científico en el Ecuador.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. El Rha, and Y. Zeraoui, "Solar Energy Materials & Solar Cells Energy storage : Applications and challenges," vol. 120, pp. 59–80, 2014.
- [2] J. Forrester, "The value of CSP with thermal energy storage in providing grid stability," *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 1632–1641, 2014.
- [3] D. Gaona, E. Urresta, J. Martínez, and G. Guerrón, "Medium Temperature Phase Change Materials Thermal Characterization by the T-History Method and Differential Scanning Calorimetry," *Exp. Heat Transf.*, vol. 6152, no. January, 2017.
- [4] F. Agyenim, N. Hewitt, P. Eames, and M. Smyth, "A review of materials , heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, pp. 615–626, 2010.
- [5] M. Segarra, I. Martorell, L. F. Cabeza, A. I. Fernandez, and M. Martínez, "Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, pp. 1723–1729, 2010.
- [6] A. Oliver, F. J. Neila, and A. García-Santos, "Clasificación y selección de materiales de cambio de fase según sus características para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía térmica," *Mater. Construcción*, vol. 62, pp. 131–140, 2012.
- [7] D. Juárez Varón, S. Ferrándiz Bou, R. A. Balart Gimeno, and D. García Sanoguera, "Estudio de materiales con cambio de fase (PCM) y análisis SEM de micro PCM," *3c Tecnol.*, vol. 3, pp. 54–77, 2012.
- [8] P. Solar and I. Gmbh, "Survey of Thermal Storage for Parabolic Trough Power Plants Period of Performance : Survey of Thermal Storage for Parabolic Trough Power Plants Period of Performance :," no. September, 2000.
- [9] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 2, pp. 318–345, 2009.
- [10] Hasnain S.M., "Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques," *Energy Convers. Manag.*, vol. 39, no. 11, pp. 1127–1138, 1998.
- [11] Á. Yedra Martínez, "CTC y los materiales con cambio de fase: gestión térmica eficiente," 2012. [Online]. Available: http://www.interempresas.net/Componentes_Mecanicos/Articulos/98083-CTC-y-los-materiales-con-cambio-de-fase-gestion-termica-eficiente.html.
- [12] F. Dinter and D. M. Gonzalez, "Operability , reliability and economic benefits of CSP with thermal energy storage : first year of operation of ANDASOL 3," *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 2472–2481, 2014.
- [13] M. Wagner and G. Widmann, *Thermal Analysis in Practice*. Mettler-Toledo, 2009.
- [14] A. Lazaro, C. Peñalosa, A. Solé, G. Diarce, T. Haussmann, M. Fois, B. Zalba, S. Gshwander, and L. F. Cabeza, "Intercomparative tests on phase change materials characterisation with differential scanning calorimeter," *Appl. Energy*, vol. 109, pp. 415–420, 2013.
- [15] F. Agyenim, P. Eames, and M. Smyth, "A comparison of heat transfer enhancement in a

- medium temperature thermal energy storage heat exchanger using fins,” *Sol. Energy*, vol. 83, no. 9, pp. 1509–1520, 2009.
- [16] N. Pflieger, T. Bauer, C. Martin, M. Eck, and A. Wörner, “Thermal energy storage - overview and specific insight into nitrate salts for sensible and latent heat storage,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 1487–1497, 2015.
- [17] F. Graeter and J. Rheinlander, “Thermische Energiespeicherung mit Phasenwechsel im Bereich von 150 bis 400 ° C,” pp. 65–75, 2001.
- [18] T. Bauer, D. Laing, and R. Tamme, “Characterization of Sodium Nitrate as Phase Change Material,” pp. 91–104, 2012.
- [19] F. Roget, C. Favotto, and J. Rogez, “as phase change materials for thermal storage in a low-temperature solar power plant,” vol. 95, pp. 155–169, 2013.
- [20] S. Jeong, O. Chung, S. Yu, S. Kim, and S. Kim, “Solar Energy Materials & Solar Cells Improvement of the thermal properties of Bio-based PCM using exfoliated graphite nanoplatelets,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 87–92, 2013.
- [21] M. Durán, Y. Rodríguez, and J. Alirio, “Determinación de grupos funcionales mediante laEspectroscopía Infrarroja,” Medellín, 2015.
- [22] S. Martínez, F. Acción, and F. Puertas, “Characterization of alkali-metal and alkaline-earth nitrates by vibrational spectroscopy,” *Mater. Construcción*, vol. 42, no. 227, pp. 25–36, 1992.
- [23] J. I. Chango, “Instrucciones de uso TGA 50 Shimadzu.” Quito, 2015.
- [24] T. Bauer, N. Breidenbach, and M. Eck, “Overview of Molten Salt Storage Systems and Material Development for Solar Thermal Power Plants,” *Wref*, pp. 1–8, 2012.
- [25] J. W. Raade and D. Padowitz, “Development of Molten Salt Heat Transfer Fluid With Low Melting Point and High Thermal Stability,” *Sol. Energy Eng*, vol. 133, 2011.
- [26] U. Herrmann and D. W. Kearney, “Survey of Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants,” *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 124, no. 2, p. 145, 2002.
- [27] R. Svoboda, G. Sadovska, V. Podzemna, A. Kohutova, Ú. Organické, and B. Av, “Heat capacity of NaNO₂,” no. July, 2009.
- [28] National Center for Biotechnology Information, “Pubchem Compound Database,” 2017. [Online]. Available: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_nitrite#section=Taste.
- [29] B. Zalba, “Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, no. 3, pp. 251–283, 2003.
- [30] J. G. Cordaro, A. M. Kruienza, R. Altmaier, M. Sampson, and A. Nissen, “Thermodynamic properties of molten nitrate salts,” vol. 1, no. 925.
- [31] M. Kawakami, K. Suzuki, S. Yokoyama, and T. Takenaka, “Heat capacity measurement of molten NaNO₃-NaNO₂-KNO₃ by drop calorimetry,” pp. 201–208, 2004.
- [32] Y. Hoshino, T. Utsunomiya, and O. Abe, “Thermal Decomposition of Sodium Nitrate and the Effects of Several Oxides on the Decomposition,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 54, no. 5. pp. 1385–1391, 1981.
- [33] P. Gimenez and S. Fereres, “Effect of Heating Rates and Composition on the Thermal Decomposition of Nitrate Based Molten Salts,” *Energy Procedia*, vol. 69, pp. 654–662, 2015.



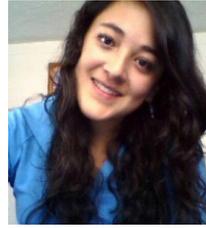
Marco Orozco Salcedo.- Nació en Tulcán y creció en Quito, Ecuador. Realizó sus estudios de pregrado en Ingeniería Automotriz de la Universidad de las Fuerzas Armadas y de posgrado en la Escuela Politécnica Nacional en la Maestría de Diseño, Producción y Automatización Industrial. Actualmente, se desempeña como Analista Técnico del Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables. Tiene experiencia en el desarrollo de proyectos de Eficiencia Energética y Energías Renovables.



Javier Martínez Gómez.- Nació en 1983 y creció en Madrid. Licenciado en Ingeniería Industrial por la Universidad Carlos III de Madrid en 2008. Licenciado en MSc en Ingeniero de Materiales por la Universidad Carlos III de Madrid en

2010. Licenciado en Doctorado en Ingeniería de Materiales por la Universidad Carlos III de Madrid en 2013 Trabajó como investigador de doctorado en el Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables (INER) desde 2016.

de Procesos y Sistemas Ambientales. Actualmente, se desempeña como docente investigador de la Escuela Politécnica Nacional.



Karen Acurio.- Nació en Latacunga y creció en Quito, Ecuador. Culminó sus estudios de pregrado en Ingeniería Química en la Escuela Politécnica Nacional en el año 2017.



Andrés Chico.- Nació en Quito, Ecuador. Realizó sus estudios de pregrado en Ingeniería Química en la Escuela Politécnica Nacional y de posgrado en la Universidad de Surrey-Inglatera, en donde obtuvo la Maestría en Ingeniería