

**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO**  
**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ**

**INFORME TÉCNICO DE RESIDENCIA PROFESIONAL**

**“Desarrollo de Materiales de Cambio de Fase  
de Estructura Estabilizada para el Almacenamiento  
de Energía Térmica Solar”**

PRESENTADO POR:  
**DIANA DE LA ROSA GÓMEZ**

ASESORES  
**Ing. Roberto David Vázquez Solís**  
**Dr. José Manuel Mata Padilla**

REVISORES:  
**Ing. José Luis Escobar Villagrán**  
**Dr. Samuel Enciso Sáenz**

AGOSTO-DICIEMBRE 2018

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Centro de Investigación en Química Aplicada por darme la oportunidad de trabajar y desarrollar este proyecto en sus instalaciones.

Agradezco el apoyo brindado en los diferentes laboratorios en los que trabaje, por parte de; la LCQ. Janett Anaid Valdéz Garza y el Dr. Yasser Ruíz Martínez en el BL1 *Laboratorio de Cristales Líquidos/ Nanocompuestos*, Lic. Bertha Puente Urbina y Héctor Iván Meléndez Ortiz en el BL2 *Laboratorio de Síntesis de Nanomateriales*, la Dra. Griselda Castruita de León y el Dr. Germán en *Planta Piloto 2*.

A la LCQ. Guadalupe Méndez por su apoyo con la realización de las pruebas de DSC y TGA.

Al Dr. José Manuel Mata Padilla por su asesoramiento en el desarrollo de todo el proyecto, resolviendo mis dudas, aportándome el conocimiento y las herramientas necesarias para cada una de las etapas del trabajo.

Al Ing. Roberto David Vázquez Solís por ayudarme a resolver las dudas surgidas durante el proceso de residencia y por su apoyo en la finalización de la misma.

## RESUMEN

En este trabajo, un compuesto de Material de Cambio de Fase de Forma Estable (MCF-FE) se preparó por la incorporación de la Cera Candelilla (CW por sus siglas en inglés) nanocompuesta con Nitruro de Boro Hexagonal (h-BN) (mediante mezclado ultrasónico) en Sílice modificada con VinilTriMetoxiSilano (S-VTMS) por medio de impregnación al vacío. En el material compuesto, la cera de candelilla se utilizó como material de almacenamiento de energía térmica, y la sílice sirvió como material de apoyo. Según los resultados de calorimetría diferencial de barrido, la muestra CW/2%h-BN en peso fundé a 65°C con un calor latente de 159.15 J/g y solidificación en 60.8°C con un calor latente de 158.58 J/g. La muestra S-VTMS/80%CW en peso fundé a 61°C con un calor latente de 21.91 J/g y solidificación en 40°C con un calor latente de 25.83 J/g. Las mediciones de ciclación térmica indicaron que MCF-FE presenta una estabilidad adecuada. Por lo tanto, CW-hBN/S-VTMS es un material que puede almacenar energía térmica, proveniente del calor latente presente en su proceso de cambio de fase, de forma eficaz.

# ÍNDICE

RESUMEN .....	2
1. INTRODUCCIÓN .....	5
2. DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA .....	5
2.1 EMPRESA .....	5
2.2 ESTUDIANTE .....	6
3. PROBLEMAS A RESOLVER .....	6
4. OBJETIVOS .....	7
4.1 Objetivo general .....	7
4.2 Objetivos específicos .....	7
5. JUSTIFICACIÓN .....	8
6. MARCO TEORICO .....	9
6.1 Materiales de cambio de fase .....	9
6.1.1 Tipos de materiales de cambio de fase .....	10
6.1.1.1 Orgánicos .....	12
6.1.1.1.1 Cera de candelilla .....	12
6.2 Nanopartículas con alta conductividad térmica .....	13
6.2.1 Sílice .....	15
6.2.2 Nitruro de boro hexagonal .....	16
6.2.2.1 Uso como aditivo .....	16
6.3 Materiales de cambio de fase con forma estabilizada .....	17
6.3.1 Materiales de soporte para MCF-FE foto-térmicos .....	19
7. MATERIALES Y MÉTODOS .....	21
1. MATERIALES .....	21
2. SUSTANCIAS QUÍMICAS .....	21
3. EQUIPOS DE LABORATORIO .....	21
4. MÉTODOS DE TRABAJO .....	21
4.1 SINTETIZACIÓN DEL NANOCOMPUESTO (MCF-N) .....	22
4.2 DISOLUCIÓN DEL MCF-N .....	23
4.3 ESTABILIZACIÓN DEL MCF-N .....	23
4.3.1 SÍNTESIS DE LA SÍLICE .....	23
4.3.2 FUNCIONALIZACIÓN DE SÍLICE CON VTMS .....	24

4.3.3 IMPREGANCIÓN DEL MCF-N EN S-VTMS.....	25
5. DISEÑO EXPERIMENTAL .....	26
5.1 Tipo de experimento .....	26
5.2 Diseño experimental .....	27
6. DESCRIPCIÓN DE ACTIVIDADES REALIZADAS.....	27
8. RESULTADOS .....	28
8.1 Efecto de la concentración de h-BN sobre el comportamiento térmico de la Cera Candelilla. .....	28
8.1.1 Análisis de Fusión y cristalización mediante DSC.....	28
8.1.2 Efecto sobre la contribución de las transiciones de fase .....	30
8.1.2.1 Cristalización.....	30
8.1.2.2 Fusión .....	31
8.1.3 Análisis de la estabilidad térmica de la cera candelilla .....	33
8.2 Análisis térmico de sistemas impregnados con Cera Candelilla. Optimización de la metodología de purificación. ....	34
8.2.1 Resultados de TGA con los diferentes números de lavados. ....	34
8.3 Comportamiento térmico de los MCF de forma estabilizada. ....	36
8.3.1 Cera de Candelilla nanocompuesta (sistema con cuatro lavados) .....	36
9. CONCLUSIONES .....	37
9.1 CONCLUSIONES DEL PROYECTO .....	37
9.2 RECOMENDACIONES.....	38
9.2.1 Para trabajar en laboratorio.....	38
9.2.2 Para trabajar el proyecto.....	38
9.3 EXPERIENCIA PROFESIONAL .....	39
9.4 COMPETENCIAS DESARROLLADAS .....	39
10. FUENTES DE INFORMACIÓN.....	40
11. ANEXOS .....	41
11.1 Hoja técnica de la Candelilla REAL .....	41

## **1. INTRODUCCIÓN**

En los últimos años, la conservación de la energía y la protección del medio ambiente se han convertido en temas de gran relevancia. Los Materiales de Cambio de Fase (MCF) para el almacenamiento de energía térmica pueden resolver los problemas de energía y medio ambiente en cierta medida, ya que los MCF pueden aumentar la eficiencia y la sostenibilidad de la energía. Los MCF aprovechan el calor latente de cambio de fase para luego disponer de esa energía de acuerdo a la necesidad o demanda, gracias a que puede retener ese calor a diferencia de otros sistemas de almacenamiento. Estos son capaces de almacenar o liberar grandes cantidades de energía, hasta 100 veces más que si se emplea el calor sensible, ya que durante el cambio de fase la temperatura se mantiene constante mientras que el material va absorbiendo o liberando energía.

Para este trabajo se empleó cera candelilla como material de cambio de fase y se mezcló mediante un proceso de fundición asistida con ultrasonido para dispersar las nanopartículas de Nitruro de Boro hexagonal (h-BN), con el objetivo de mejorar las propiedades termofísicas del MCF. Adicionalmente, se llevó a cabo la impregnación de los MCF en espumas de sílice modificadas con el objetivo de nanoconfinar los MCF y generar MCF de forma estabilizada para poder ser empleados directamente en sistemas de almacenamiento y aprovechamiento de energía térmica solar. De manera particular en este trabajo se reporta el comportamiento térmico de las formulaciones de la cera de candelilla nanocompuesta con el h-BN, así como de los sistemas de MCF de forma estabilizada.

## **2. DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA**

### **2.1 EMPRESA**

El **Centro de Investigación en Química Aplicada** es un organismo descentralizado, perteneciente al Sistema de Centros Públicos de Investigación

del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** que tiene por objetivo realizar actividades de investigación científica básica y aplicada, desarrollo experimental, innovación tecnológica y formación especializada de capital humano de alto nivel en los campos de la química, los polímeros, los materiales avanzados, la biotecnología, el medio ambiente, los recursos naturales y demás disciplinas afines. Estratégicamente ubicado en la ciudad de Saltillo (Blvd. Enrique Reyna 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila CP25294), el CIQA se constituye como el centro más integrado y avanzado del país, que provee a diferentes sectores e industrias.

## **2.2 ESTUDIANTE**

El puesto desempeñado fue de Residente-becario en el proyecto interno del centro de investigación que lleva el siguiente título “Desarrollo de Materiales de Cambio de Fase de Estructura Estabilizada para el Almacenamiento de Energía Térmica Solar”. El área de trabajo fue el Departamento de Procesos de Transformación de Plásticos del CIQA.

## **3. PROBLEMAS A RESOLVER**

Actualmente los MCF utilizan principalmente el calor sensible como fuente de almacenamiento de energía, desperdiciando la cantidad de calor latente que contienen, por lo que los MCF que trabajan con este calor latente pueden ser más eficaces, para lo cual habrá que hacer las pruebas correspondientes.

La cera de candelilla presenta las siguientes propiedades:

- Punto de fusión dentro del intervalo de temperatura adecuado para trabajarse como MCF.
- No experimenta superenfriamiento.<sup>(1)</sup>
- Químicamente estable.

---

<sup>1</sup> Superenfriamiento: es un fenómeno en el que un compuesto líquido por debajo de su temperatura de fusión no solidifica.

- No tóxico.
- Disponible a bajo costo.

Tomando en consideración esto, es posible que funcione como MCF utilizando su calor latente, para lo cual habría que:

1. Mejorar las propiedades del MCF mediante nanopartículas de h-BN.
2. Estabilizar el MCF nanocompuesto por medio de su confinación en espumas de sílice.
3. Trabajar el desarrollo del material de cambio de fase (MCF), para almacenamiento de energía térmica solar.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 Objetivo general**

- Desarrollar un material de cambio de fase natural (de origen vegetal) estabilizado, el cual confinado en espumas de sílice pueda servir para almacenar eficazmente energía térmica solar.

### **4.2 Objetivos específicos**

- Formular los nanocompuestos del MCF a base de cera de candelilla, con 0.1, 0.5, 1.0 y 2.0% en peso de h-BN a través de un proceso de mezclado en fundición asistida con ultrasonido de frecuencia variable.
- Estudiar el efecto del uso de la incorporación de las nanopartículas sobre las propiedades termofísicas de los MCF nanocompuestos (MCF-NC).
- Estabilizar los MCF-N a través de la impregnación dentro de estructuras de espumas de sílice mesocelulares (ESM) para obtener los MCF-FE
- Estudiar el efecto de la incorporación de las nanopartículas y de la confinación de los MCF-N dentro de las espumas de sílice sobre su comportamiento termofísico.



## 5. JUSTIFICACIÓN

En los últimos años, la conservación de la energía y la protección del medio ambiente se han convertido en temas de gran relevancia. Los materiales de cambio de fase (PCM) para el almacenamiento de energía térmica pueden resolver los problemas de energía y medio ambiente en cierta medida, ya que los PCM pueden aumentar la eficiencia y la sostenibilidad de la energía. Los PCM aprovechan el calor latente de cambio de fase para luego disponer de esa energía de acuerdo a la necesidad o demanda, gracias a que puede retener ese calor a diferencia de otros sistemas de almacenamiento. Estos son capaces de almacenar o liberar grandes cantidades de energía, hasta 100 veces más que si se emplea el calor sensible, ya que durante el cambio de fase la temperatura se mantiene constante mientras que el material va absorbiendo o liberando energía. El almacenaje de calor mediante calor latente presenta marcadas ventajas sobre el que emplea el calor sensible, debido a que tienen superior la densidad de almacenaje de calor y pueden liberar o almacenar calor a temperatura constante.

Dentro del campo de la energía renovable, estos materiales tienen varias aplicaciones; se usan para mejorar la eficiencia del almacenamiento en sistemas termosolares, geotérmicos, eólicos y biomasa. Ayudan a mejorar la eficiencia energética en edificaciones, ya que los PCM son aplicados como estrategias pasivas de confort térmico y son usados en combinación con la energía solar para ampliar la eficiencia de la calefacción y la refrigeración.

La Cera de Candelilla es un MCF de tipo sólido-líquido; los cuales son ampliamente utilizados para almacenamiento de energía térmica debido a las grandes capacidades de almacenamiento, pequeño cambio de volumen (alrededor del 10% de expansión volumétrica durante una transición), es orgánico por lo cual tiene un intervalo de punto de fusión adecuado de 0-150°C.<sup>(2)</sup> Además no es tóxico, no experimenta superenfriamiento, es estable químicamente, posee la propiedad de histéresis<sup>(3)</sup> y de cristalización adecuada estrechamente asociada con la fracción de

---

<sup>2</sup> Tahan S., Sadrameli S. (2018). Carbon based material included-shaped stabilized phase change materials for sunlight-driven energy conversion and storage: An extensive review. En Solar Energy. Iran: Elsevier.

<sup>3</sup> Histéresis: es la tendencia de un material a conservar una propiedad en ausencia del estímulo que la genera.

n-alcano que la constituye, ya que su composición es 47.31% n-alcanos, 28.42% alcoholes triterpénicos y 16.59 ácidos.<sup>(4)</sup> Cabe mencionar que la cera de candelilla es un material que no se ha estudiado ni trabajado como MCF, sin embargo, con base en las propiedades que posee y a estudios realizados con otras ceras orgánicas, como la cera de: abeja, carnauba y soja, se esperan resultados exitosos.

Tanto el problema a resolver como los objetivos del presente proyecto y la justificación para realizarlo, son factibles técnicamente de llevar a cabo por un ingeniero químico, cuya formación académica le permite contar con las competencias necesarias para desarrollarlo.

## **6. MARCO TEORICO**

### **6.1 Materiales de cambio de fase**

Los materiales de cambio de fase (MCF) han ganado cada vez más popularidad para capturar y almacenar energía térmica a corto o largo plazo para ser utilizada posteriormente en sistemas avanzados de generación de energía. Entre todo tipo de nuevas fuentes de energía, la energía solar es una forma de energía verde que tiene mucha superioridad, que incluye una gran cantidad de recursos, accesibilidad y falta de contaminación ambiental.

Sin embargo, la energía solar puede ser discreta y discontinua. Por lo tanto, el avance de nuevos materiales de almacenamiento de energía para almacenar energía solar para mejorar la eficiencia operativa se ha convertido en un tema de investigación importante en los últimos años. Particularmente, se postula que el desarrollo de materiales de cambio de fase compuestos estables en la forma para absorber y almacenar energía solar térmica tiene aplicaciones muy prometedoras debido a su alto calor de fase de cambio latente.

---

<sup>4</sup> Toro J., Pérez R. (2013). Physical properties of organogels and water in oil emulsions structured by mixtures of candelilla wax and monoglycerides. En Food Research International. Mexico: Elsevier.

### 6.1.1 Tipos de materiales de cambio de fase

Los materiales de cambio de fase (MCF) se conocen como varios tipos de componentes que son capaces de almacenar y liberar una gran cantidad de energía térmica en forma de calor residual ( $\Delta H$ ) durante la transición de fase en intervalos de temperatura pequeños. En función del estado de cambio de fase o rango de temperatura adecuado a los que se aplica el cambio de fase, los MCF se pueden clasificar en: sistemas gas-líquido, sólido-sólido, sólido-líquido y sólido-sólido o baja, media y alta temperatura de cambio de fase, respectivamente los MCF con transiciones de fase sólido-líquido se utilizan ampliamente para el almacenamiento de energía térmica debido a las altas capacidades de almacenamiento, pequeños cambios de volumen alrededor del 10% de la expansión volumétrica durante una transición y el amplio rango de temperaturas adecuado para una amplia gama de aplicaciones. Los MCF sólidos-líquidos pueden clasificarse en tres grupos principales en función de sus componentes que se presentan en la figura 1.

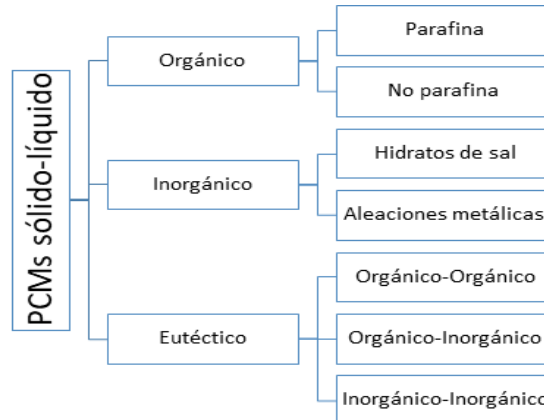


Fig. 1 Clasificación de PCMs Sólido-líquido.

Fuente: Tahan S., Sadrameli S. (2018). Carbon based material included-shaped stabilized phase change materials for sunlight-driven energy conversion and storage: An extensive review. En Solar Energy. Iran: Elsevier.

En los MCF sólidos-líquidos, al aumentar la temperatura, los MCF pueden almacenar energía a través de las fases de transición de sólido a líquido. Una vez que la temperatura comienza a disminuir, esta energía almacenada puede liberarse mediante el proceso inverso.

Entre los diferentes tipos de MCF sólido-líquido, los orgánicos, que incluyen parafina (o n-alcanos), no parafina (ácidos grasos y sus derivados, alcoholes y glicoles) y sus mezclas binarias y ternarias, recibieron atención para aplicaciones termosolares debido a su adecuada temperatura de transición de fase (en el rango de 0°C-150°C), alto calor latente, estabilidad térmica y química deseables, puntos de fusión agudos, precios bajos, naturaleza no tóxica y no corrosiva que son extremadamente favorables en las tecnologías solares. Debido a la gran capacidad de los MCF, se aplican potencialmente en el aspecto de conservación de energía en una gama de aplicaciones como la utilización de energía solar, recuperación de calor de residuos industriales, energía de construcción, baterías de iones de litio, invernaderos, electrónica, fibras inteligentes y textiles. El dominio masivo de las aplicaciones de almacenamiento de energía solar MCF se puede especificar para la calefacción de agua y aire, secado, sistemas de cocción solar y plantas de energía solar térmica.

(5)

No todos los MCF se pueden utilizar en la aplicación práctica. La selección de los MCF tiene los siguientes requisitos:

1. Temperatura de transición de fase está dentro de la gama de funcionamiento práctico.
2. La capacidad de almacenamiento de calor latente alta.
3. De alta conductividad térmica.
4. Propiedades térmicas química estable.
5. No-tóxico, no-corrosivo e inofensivo para el medio ambiente.
6. Bajo costo y fácilmente disponibles.
7. El cambio pequeño volumen.
8. No o poco sobreenfriamiento.

Siempre hay pocos defectos, como el sobreenfriamiento, la separación de fases, la tasa de transferencia de calor bajo, las fugas en el estado fundido, la inestabilidad del rendimiento. Sin embargo, excepto los MCF a base de metal, todos los otros tipos de MCF puros tienen un defecto común de baja conductividad térmica. MCF orgánicos tienen la conductividad térmica más baja y conductividad térmica de los

---

<sup>5</sup> Tahan, *óp. cit.*

MCF inorgánico es ligeramente mayor que la de los MCF orgánicos. Por lo tanto, la mejora de la conductividad térmica es uno de los focos del campo de los MCF. <sup>(6)</sup>

#### **6.1.1.1 Orgánicos**

Los MCF orgánicos como las parafinas y los ácidos grasos son favorables para el almacenamiento de energía solar debido a su rango de punto de fusión apropiado de 0-150°C. Del mismo modo, los inorgánicos se utilizan principalmente en aplicaciones solares de alta temperatura, pero la utilización de MCF inorgánicos se limita de acuerdo con sus desafíos de mantenimiento. Por lo tanto, los orgánicos se emplean principalmente en aplicaciones solares en estudios previos. Mientras tanto, la baja conductividad térmica (entre 0.15 y 0.3 W/mK para MCF orgánicos y entre 0.4 y 0.7 W/mK para hidratos de sales inorgánicas), fugas de los MCF fundidos y la capacidad de foto absorción débil inhibe la utilización directa de MCF en aplicaciones solares prácticas. La encapsulación es una de las técnicas para la prevención de fugas de MCF en el sistema. <sup>(7)</sup>

##### **6.1.1.1.1 Cera de candelilla**

La cera de Candelilla (CW) es extraída de una planta nativa (*Euphorbia antisiphilitica*) del desierto desde el suroeste de Texas hasta las regiones de Zacatecas del Altiplano Mexicano. Esta cera es empleada en muchos productos alimenticios, por lo que es reconocida a nivel mundial como: aditivo en biopolímeros, como referencia de propiedades organolépticas para la evaluación de aceites de canola, para el uso como propiedad barrera y de tensión en películas, para recubrimiento, entre otras aplicaciones en la industria de los cosméticos y en pinturas. <sup>(8)</sup>

---

<sup>6</sup> Yang J. (2018). Photodriven Shape-Stabilized Phase Change Materials with Optimized Thermal Conductivity. En ACS Sustainable. China: ACS.

<sup>7</sup> Tahan S., Sadrameli S. (2018). Carbon based material included-shaped stabilized phase change materials for sunlight-driven energy conversion and storage: An extensive review. En Solar Energy. Iran: Elsevier.

<sup>8</sup> Becerrila M., Marangonic A., Perea-Flores M. (2018). Characterization of the micro and nanostructure of the candelilla wax organogels crystal networks. En Food Structure. México: Elsevier.

**Tabla 1. Composición química de la Cera de Candelilla determinado por cromatografía de gases acoplada con espectrofotometría de masas.**

No. Carbonos	n-Alcanos (%)	Alcoholes (%)	Ácidos (%)
26	-	-	00.21 (0.04)
27	-	-	-
28	-	00.30 (0.03)	-
29	03.48 (0.03)	-	-
30	01.01 (0.05)	02.16 (0.05)	07.75 (0.30)
31	35.50 (1.50)	-	-
32	01.29 (0.09)	00.96 (0.05)	07.66 (0.48)
33	06.03 (0.12)	-	00.11 (0.02)
34	-	00.19 (0.03)	00.57 (0.10)
Alcoholes triterpénicos		24.81 (1.25)	
Total (%)	47.31 (1.79)	28.42 (1.41)	16.59 (0.97)

Fuente: Toro J., Pérez R. (2013). Physical properties of organogels and water in oil emulsions structured by mixtures of candelilla wax and monoglycerides. En Food Research International. Mexico: Elsevier.

La composición de la Cera de Candelilla de la tabla anterior es bastante similar a los resultados informados por Tulloch (1973) y Alvarez-Mitre et al. (2012). Los componentes principales de CW son n-alcanos con un número impar de carbono de C<sub>29</sub> a C<sub>33</sub> (47.3%) y n-hentriacontano (C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>, 35.5%) como el constituyente principal. Otros componentes incluyen alcoholes triterpénicos (24.8%), ácidos grasos con un número par de carbono de C<sub>26</sub> a C<sub>34</sub> (16.6%) con titriacontanoico (C<sub>30</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub>, 7.8%) y ácido dotriacontanoico (C<sub>32</sub>H<sub>64</sub>O<sub>2</sub>, 7.7%) como los componentes principales, alcoholes grasos con un número par de carbono de C<sub>28</sub> a C<sub>34</sub> (3,61%), y C<sub>39</sub> a C<sub>64</sub> ésteres (5,83%).<sup>(9)</sup>

## 6.2 Nanopartículas con alta conductividad térmica

MCF y líquidos son medios de almacenamiento comunes en los sistemas TES (almacenamiento de energía térmica, por sus siglas en inglés) solares. Todos los

<sup>9</sup> Toro, *óp.cit.*

esfuerzos se centran en la mejora de los procesos de transferencia de calor. Para mejorar la conductividad hermética de los materiales TES y, en consecuencia, la mejora de las tasas de carga y descarga, se han desarrollado varios métodos; superficies extendidas, agitación de burbujas, inserción de anillos de metal y matrices metálicas, encapsulación, nanoaditivos, etc. La dispersión de nanomateriales en fluidos o en los PCM se conoce como nanofluidos y nanocompuestos, respectivamente. Se espera que los nanomateriales encuentren aplicaciones en una variedad de campos de ingeniería. Están ampliamente bajo investigación en proyectos de TES para calefacción y refrigeración, para calentamiento de agua solar, trajes fríos, almacenamiento en frío, estanques solares, etc.

Los nanomateriales se clasifican en orgánicos e inorgánicos, como se puede ver en la figura 2.

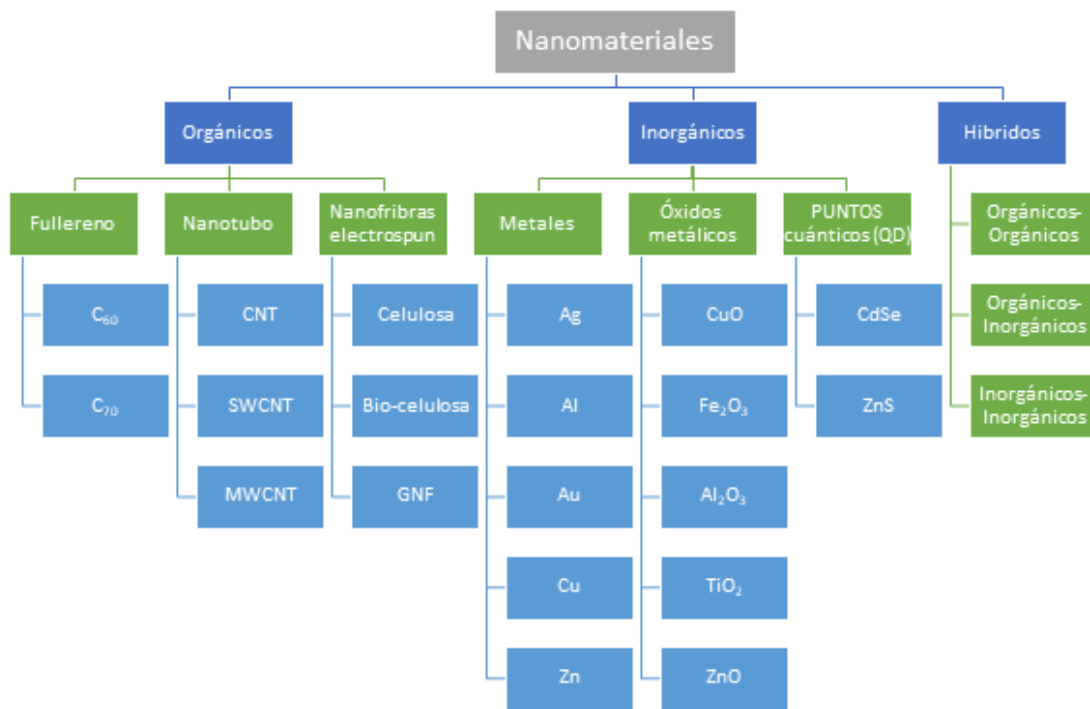


Figura 2. Clasificación de nanomateriales.

Fuente: Tahan S., Sadrameli S. (2018). Carbon based material included-shaped stabilized phase change materials for sunlight-driven energy conversion and storage: An extensive review. En Solar Energy. Iran: Elsevier.

La mayoría de los nanomateriales orgánicos son materiales basados en carbono. Estos nanomateriales principales pueden combinarse de diferentes maneras y

formar nanomateriales híbridos. Los nanofluidos a menudo son mezclas a base de agua y los otros fluidos, etilenglicol, propilenglicol y aceite también se usan como el líquido base; mientras que los nanocompuestos existen en tipos de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Cada uno de estos grupos tiene sus ventajas e inconvenientes y será útil para una aplicación particular. Los nanofluidos se sintetizan y preparan por dos metodologías principales, es decir, evaporación directa en un paso y en dos pasos. Los nanocompuestos están formados por la dispersión de nanopartículas en materiales poliméricos. De esta forma, se pueden preparar tres nanocompuestos, es decir, polímero, metal y cerámica, que podrían haber mejorado las propiedades del material.

En la última década, los estudios de investigación han investigado las características de nanoMCFs. Son ampliamente explotados para las aplicaciones en edificios, dispositivos fotovoltaicos y dispositivos de división solar de agua, y aplicaciones de almacenamiento térmico solar. <sup>(10)</sup>

### **6.2.1 Sílice**

El cuarzo  $\text{SiO}_2$  es el principal constituyente de las arenas de sílice y procede de rocas ricas en sílice, tanto intrusivas como extrusivas y de sedimentarias como las areniscas. Es por causa de su estabilidad química y física el mineral detrítico más abundante, y entre todos los minerales casi el único que constituye un compuesto químico puro, ya que su composición suele ser 100% de  $\text{SiO}_2$  (46.7% de Si y 53.3% de  $\text{O}_2$ ).

El cuarzo o bióxido de silicio  $\text{SiO}_2$  cristaliza en el sistema trigonal, tiene una dureza de 7 en escala de Mohs; peso específico de 2.65; índice de refracción de 1.548, carece de exfoliación evidente; tiene propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas. Sus usos son en la industria del vidrio y cerámica, metalúrgica y fundición, construcción, abrasivos, arena de filtración, entre otros.

---

<sup>10</sup> Tahan, *óp. cit.*



## 6.2.2 Nitruro de boro hexagonal

Es un material extremadamente duro (el segundo tras el diamante, lo que le permite una aplicación como abrasivo para herramientas industriales) con propiedades de aislante eléctrico, muy impermeable y excelente conductor del calor. Tiene una estructura tridimensional en la que alternan átomos de boro y nitrógeno unidos químicamente, y puede adoptar dos formas que imitan a las del carbono puro (grafito y diamante).

El BN similar al grafito, conocido como BN hexagonal, es un buen lubricante y se emplea en condiciones de elevada temperatura, como el prensado y el mecanizado en caliente. También se usa en aislantes y cristales, e incluso para fabricar los composites que se utilizan en las ventanas de los hornos microondas.

### 6.2.2.1 Uso como aditivo

Algunos aditivos como el nitruro de boro y la sílice se emplean para mejorar también la conductividad térmica de los MCF. En el trabajo de Lin Y., Jia Y., Alva G., Fang G. *“Revisión de la mejora de la conductividad térmica, propiedades térmicas y aplicaciones de materiales de cambio de fase en el almacenamiento de energía térmica”* el nitruro de boro hexagonal (HBN) se empleó para promover la conductividad térmica de n-octadecano y eutéctica del ácido esteárico MCF. Los resultados de las mediciones revelaron que HBN mejora la conductividad térmica de los eutécticos. Al analizar los resultados, el MCF compuesto con 10% en peso de HBN se identificó como el óptimo y la conductividad térmica de la PCM compuesta fue de 0.3220 W/mK en estado sólido y 0.1764 W/mK estado líquido. Es decir, en comparación con los eutécticos prístinos (0.2982 y 0.1512 W/mK en estado sólido y líquido respectivamente), la termoconductividad se incrementa en un 8.0% y un 16.7% en estado sólido y líquido, respectivamente. Esto revela que la HBN es más efectiva para mejorar la conductividad térmica del estado fundido.

Fang preparó un MCF compuesto de parafina/nanocapas nitruro de boro hexagonal (h-BN), donde las nanocapas de h-BN se usaron como cargas con cargas de 0,1, 2, 5 y 10% en peso. Puede determinarse por los resultados experimentales que la

temperatura tiene un efecto significativo sobre la conductividad térmica en estado sólido y tiene poco efecto sobre eso en estado líquido. Cuanto más h-BN se agregue, mayor será la conductividad térmica alcanzada, y la mejora de la optimización del tiempo será aproximadamente del 60% cuando el MCF compuesto contenga la mayor carga de nanoplaquetas de h-BN del 10% en peso. Y el valor de la conductividad térmica más alta de MCF compuesto con cargas del 10% en peso es de 0.53 W/mK a 50°C. Además, la tasa de transición de fase se acelera debido a la mejora de la conductividad térmica.

Motahar dispersó la sílice mesoporosa (MPSiO<sub>2</sub>) en n-octadecano, con el objetivo de formular una especie de MCF-compuesto nuevo, cuyo contenido de MS102 es 1% en peso, 3% en peso y 5% en peso, respectivamente. Tanto en estado de solidificación como de fusión, la conductividad térmica del MCF compuesto se determinó mediante una técnica de fuente de plano transitorio entre 5-55 ° C. En un estado de tan-lidificación, la conductividad térmica del MCF compuesto cae de 5 a 20°C, y la conductividad térmica aumenta en 5.1% a 5°C en comparación con el PCM puro cuando la carga de MPSiO<sub>2</sub> es del 3% en peso. En estado de fusión, la conductividad térmica es inversamente proporcional a la temperatura y es proporcional al contenido de MPSiO<sub>2</sub>, además, a 55°C y carga MPSiO<sub>2</sub> del 5% en peso, la conductividad térmica mejora en un 5.5%.<sup>(11)</sup>

### **6.3 Materiales de cambio de fase con forma estabilizada**

El almacenamiento de energía térmica emergente de MCF estimula un enfoque inteligente, factible e inspirado por la atención para un mayor almacenamiento y utilización de la energía en virtud de su densidad de energía volumétrica alta inherente y pequeña variación de temperatura durante la liberación y recuperación de calor latente.

Actualmente, los MCF se utilizan predominantemente en el sistema de gestión de energía térmica debido a su menor variación de volumen y menor pérdida de

---

<sup>11</sup> Lin Y., Jia Y., Alva G., Fang G. (2018). Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage. En *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. China: Elsevier.

energía. Sin embargo, el problema de fuga y la baja conductividad térmica de los MCF puros limitan tremendamente la eficiencia de almacenamiento de energía y la capacidad de carga y descarga, dificultando así su utilización práctica a gran escala. Convencionalmente, se emplean soportes porosos para preparar MCF compuestos de forma estabilizada, lo que garantiza una gran capacidad de almacenamiento de energía térmica y, simultáneamente, soluciona la fuga de MCF puros. Los informes preliminares han certificado que el tamaño medio de poro de los soportes es extremadamente esencial para las propiedades térmicas de los MCF compuestos de forma estabilizada. En resumen, si el tamaño medio de poro es demasiado pequeño, el movimiento molecular de MCF podría estar obstruido; por el contrario, si es demasiado grande, la fuerza capilar no es suficiente para empaquetar los MCF líquidos. Por ejemplo, Wang y Li han informado que las macromoléculas PEG no están adecuadamente infiltradas en algunos soportes microporosos y mesoporosos con entalpía muy baja o incluso cero debido a un efecto de confinamiento relativamente fuerte sobre el movimiento de la molécula. Por lo tanto, los soportes prometedores se explotan ansiosamente más para infiltrar PEG con gran capacidad de almacenamiento térmico y superior capacidad de carga-descarga. Excepto por el problema de la fuga, otra barrera importante de los MCF puros es su baja conductividad térmica inherente, que inicia la histéresis de respuesta térmica. La adición de aditivos de alta conductividad térmica es un método sencillo y directo para mejorar la conductividad térmica, incluidos el metal, el nanotubo de carbono, la nanofibra de carbono y el grafeno. Sin embargo, los aditivos inadecuados solo obtienen una mejora limitada de la conductividad térmica debido a las grandes resistencias térmicas en las regiones interfaciales. Una gran cantidad de aditivos promueve significativamente la conductividad térmica con la consecuencia de obviamente socavar la densidad de almacenamiento de energía. Además, algunos aditivos dispersos podrían ser inestables debido al efecto de interfaz durante la transición de fase. Además, la funcionalización de la superficie del aditivo está dedicada a reducir la resistencia térmica interfacial y promover la compatibilidad entre el soporte y el aditivo. Sin embargo, el efecto de mejora sigue siendo insuficiente debido a la funcionalización inadecuada. A continuación, en la figura 3

puede observarse los tipos de materiales de almacenamiento de energía térmica de forma estabilizada.

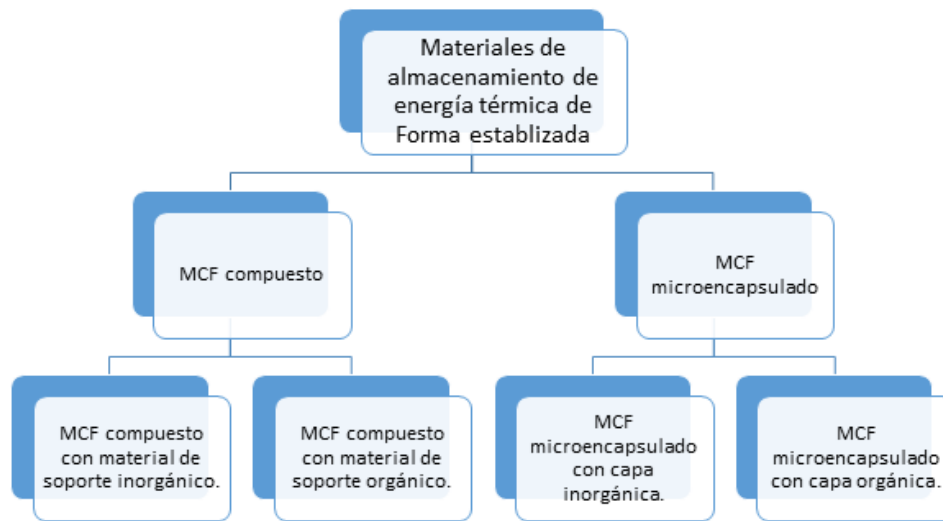


Figura 3. Tipos de materiales de almacenamiento de energía térmica de forma estabilizada. Fuente: Tahan S., Sadrameli S. (2018). Carbon based material included-shaped stabilized phase change materials for sunlight-driven energy conversion and storage: An extensive review. En Solar Energy. Iran: Elsevier.

El carbón de red grafitado tridimensional es prometedor candidato de soporte para acceder a alta conductividad térmica, que puede proporcionar rutas interconectadas superiores para la propagación de fonones. Sin embargo, las deficiencias inherentes, incluida la preparación tediosa, bajo rendimiento y alto costo, obstruyen extremadamente su aplicación intensiva en almacenamiento de energía térmica. Por lo tanto, sigue siendo un tremendo desafío preparar directamente dicho carbono de red graficado en 3D.<sup>(12)</sup>

### 6.3.1 Materiales de soporte para MCF-FE foto-térmicos

Los materiales de soporte juegan un papel importante en el rendimiento y las características de los MCF-FE (Materiales de Cambio de Fase de Forma Estabilizada). Un material de soporte apropiado debería tener una temperatura de fusión más alta que el MCF con un alto calor latente de componente MCF, lo que requiere una fracción de alto peso del MCF en el compuesto, propiedades termo-

<sup>12</sup> Tahan, *óp. cit.*

físicas, cinéticas y químicas deseables en un gran número de ciclos térmicos, sin reacción con los MCF, alta conductividad térmica para permitir el almacenamiento y la liberación de calor de manera eficiente en el MCF y la capacidad de conservar la forma de los MCF en fase fundida.

Por lo tanto, en los MCF-FE foto-térmicos, los materiales de soporte seleccionados no solo deberían tener las propiedades mecánicas y térmicas mencionadas, sino que también deberían tener la absorción y transmisión favorables bajo longitudes de onda específicas. Estos tipos de materiales de soporte proporcionan principalmente una superficie oscura y rutas de transporte dentro de la matriz orgánica, lo que contribuye a una mejora de la transferencia de calor y la extracción de luz dentro de los MCF.

Varios estudios sobre aplicaciones de TES revelaron que los materiales con estructuras y porosidades jerárquicas tienen un potencial significativo para mejorar la conductividad térmica efectiva y aumentar las velocidades de solidificación y fusión de MCF de acuerdo con sus excelentes propiedades, como grandes superficies y volúmenes de poros, y baja densidades por tener una forma flexible. En los materiales de estructura porosa, el MCF derretido que se absorbe en los poros genera una estructura jerárquica porosa con una capa de MCF en las superficies de los poros. Un medio jerárquicamente poroso puede ser el mejor candidato para ser utilizado para formar MCF compuestos para mejorar significativamente la transferencia de calor ya que los materiales porosos pueden ofrecer alta conductividad térmica, alta área de superficie, gran densidad de almacenamiento de calor y suficiente cantidad de MCF. Además, a pesar de que algunos de los materiales de soporte efectivos utilizados, como el nitruro de boro (BN), no tienen las características fototérmicas, pero se pueden aplicar en MCF-FE en combinación con otros tipos de materiales foto-térmicos para aprovechar al máximo todas las propiedades efectivas.<sup>(13)</sup>

---

<sup>13</sup> Yang J., Bao R.-Y., Peng L., Yang M.-B. (2018). Hybridizing graphene aerogel into three-dimensional graphene foam for high-performance composite phase change materials. En *Energy Storage Materials*. China: Elsevier.

## 7. MATERIALES Y MÉTODOS

### 1. MATERIALES

- Espátulas
- Vasos pp de 250 ml
- Agitadores magnéticos

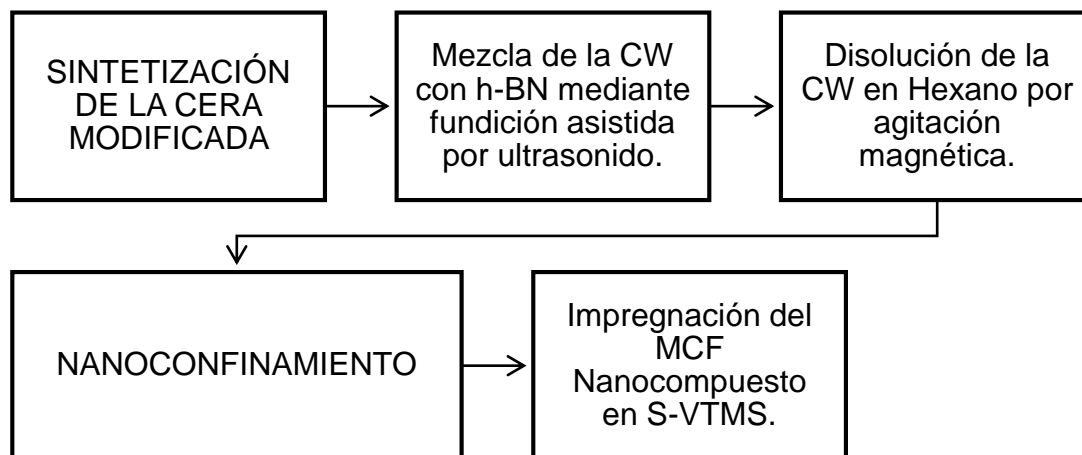
### 2. SUSTANCIAS QUÍMICAS

- Cera de candelilla REAL® Clara-S, en pastillas.
- Nitruro de boro hexagonal nanométrico, modificado con etileno y plasma.
- Hexano
- Sílice mesomolecular; modificado con VTMS

### 3. EQUIPOS DE LABORATORIO

- Parrilla eléctrica Science MED MS-H280-Pro
- Procesador ultrasónico de frecuencia variable
- Estufa HERATHERM Oven
- Baño de ultrasonido BRANSON 2510
- Rotaevaporador digital 410
- Centrifuga ROCA

### 4. MÉTODOS DE TRABAJO



#### 4.1 SINTETIZACIÓN DEL NANOCOMPUESTO (MCF-N)

% hBN	Cera (gr)	hBN (gr)
2.0	98.0	2.0
1.0	99.0	1.0
0.5	99.5	0.5
0.1	99.9	0.1

1.- Se pesó la cera de candelilla y el h-BN, empezando con la mayor concentración de h-BN.

2.- Se fundió la cera con ayuda de una parrilla eléctrica, a 100°C durante 15 minutos.

3.- Una vez fundida la cera, se empezó la agitación moderada; se agregaron las nanopartículas de nitruro de boro hexagonal y se agitó durante 30 minutos, hasta obtener una mezcla homogénea.

4.- Se redujo la velocidad de agitación, y se metió la punta ultrasónica de frecuencia variable durante 15 minutos, bajo las siguientes condiciones:

- Velocidad de onda: 0254
- Rango: 15-50 nHz
- Potencia: 100%

5.- Se retiró la punta ultrasónica y se detuvo la agitación. La solución obtenida se vació en un cristizador (cubierto de papel aluminio para evitar que la solución se adhiera al cristal) y se dejó secar durante 15 minutos aproximadamente.

6.- Se tomó una pequeña muestra del material obtenido y se caracterizó, para observar el efecto de las nanopartículas sobre la cera.

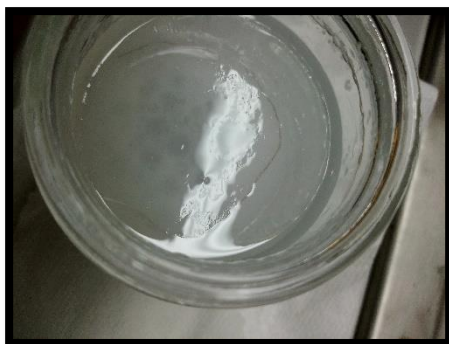
## 4.2 DISOLUCIÓN DEL MCF-N



- 1.- Se trituró la cera de candelilla, hasta obtener un polvo.
- 2.- Se disolvió la cera con 20 ml de Hexano mediante agitación magnética, manteniendo la cantidad de solvente constante para los tres porcentajes de candelilla.

## 4.3 ESTABILIZACIÓN DEL MCF-N

### 4.3.1 SÍNTESIS DE LA SÍLICE



- 1.- Se disolvió 2 gr de Pluronic (o Polietilenglicol-block) en 74 ml de HCl (1.6 M) hasta la completa disolución. Posteriormente,
- 2.- Se agregó 7.6 ml 1,3,5 Trimetilbenceno y 18.5 mg de fluoruro de amonio.
- 3.- La solución se calentó en un baño maría a 40°C durante una hora. Transcurrido ese tiempo,



4.- Se agregó 4 ml de TEOS (TetraEtil OrtoSilicato). Se dejó agitar magnéticamente a 40°C durante 24 horas. Posteriormente,



5.- La solución se dejó en reposo a 90°C por 24 horas.

6.- El precipitado se filtró y lavo con agua y etanol. El sólido se calcinó a 550°C por 6 horas.

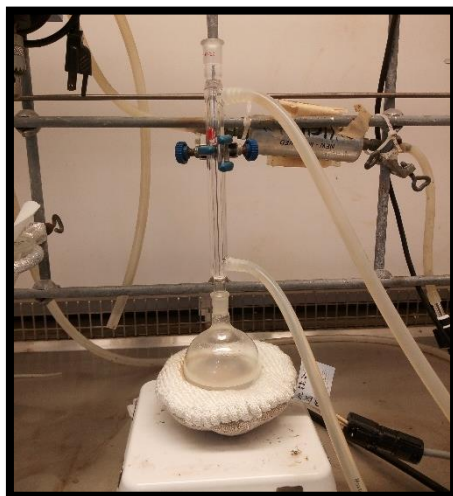
#### 4.3.2 FUNCIONALIZACIÓN DE SÍLICE CON VTMS

1.- Se agregó 4 gr de VTMS (VinilTriMetoxiSilano) en 104 ml de tolueno, se agitó para obtener una solución homogénea.

2.- Se agregó 2 gr de MCF a la solución de VTMS/Tolueno.



3.- Se dispersó con ultrasonido por 5 minutos.



4.- Se puso en reflujo por 15 horas.

5.- Se filtró y se lavó 2 veces con 20 ml de tolueno por 20 minutos, bajo agitación magnética.

#### 4.3.3 IMPREGANCIÓN DEL MCF-N EN S-VTMS



1.- Se puso a secar la sílice antes de usarse, durante 24 horas en una estufa a 80-90°C.

2.- Se hizo una solución con 500 mg de Sílice y 10 ml de Hexano y se llevó a agitación magnética durante 30 minutos, después la solución se llevó al rotavapor para extraer el hexano.

3.- Se impregnaron los poros de sílice con material de cambio de fase nanocompuesto. Se trabajó las siguientes cantidades:

% Candelilla	mg SiO <sub>2</sub>	mg Candelilla
<b>80</b>	500	400
<b>50</b>	500	250
<b>20</b>	500	100

\*Se consideró que los 500 mg son el 100% en peso. La cantidad de sílice se mantiene constante.

Y las condiciones del rotavapor fueron:

Temperatura: temperatura ambiente, aproximadamente 20 °C.

P= 0.080 MPa

Revoluciones: 100 rpm

Tiempo: 30 minutos

4.- Se limpió, para retirar el PCM-N que no penetra los poros de la sílice, mediante 4 lavados por centrifugación, cada lavado se llevó a cabo con 5 ml de hexano, durante 15 minutos.

## **5. DISEÑO EXPERIMENTAL**

### **5.1 Tipo de experimento**

Factorial.

- **VARIABLES DEPENDIENTES**
  - Concentración
  - Lavados
  
- **VARIABLES INDEPENDIENTES**
  - Entalpia
  - Temperatura de fusión
  - Temperatura de cristalización
  - Temperatura de degradación

## 5.2 Diseño experimental

Debido a que la experimentación se llevó a cabo en un laboratorio del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), el experimento factorial fue completamente aleatorio, es decir, bajo condiciones controladas.

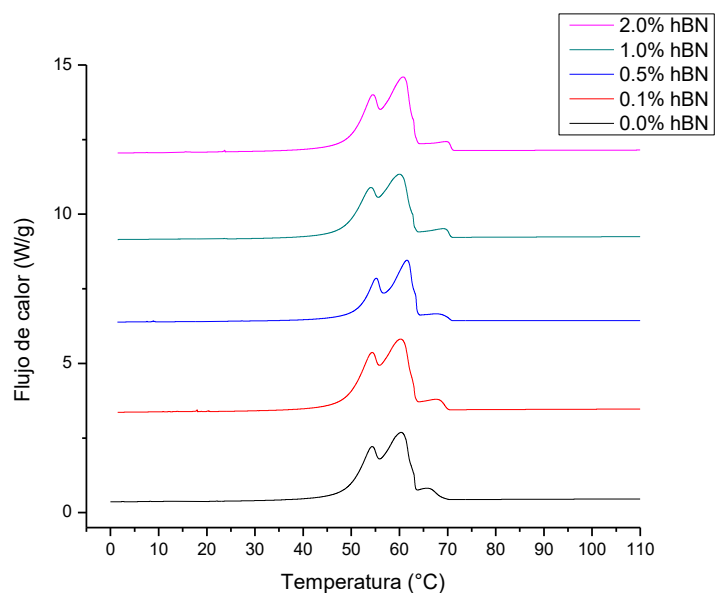
## 6. DESCRIPCIÓN DE ACTIVIDADES REALIZADAS

- Se realizó una revisión del estado del arte de los Materiales de Cambio de Fase Nanocompuestos (MCF-N) y MCF con Forma Estabilizada (MCF-FE).
- Se formularon los MCF-N con 0.1, 0.5, 1.0 y 2.0% en peso de h-BN a través del proceso de mezclado en fundición, asistida con ultrasonido de frecuencia variable.
- Se prepararon los MCF con forma estabilizada (MCF-FE) a través de la impregnación dentro de estructuras de Espumas de Sílice Mesocelulares (ESM) de los MCF-N.
- Se estudió el efecto de la incorporación de las nanopartículas y de la confinación de los MCF-N, dentro de las espumas de sílice sobre su comportamiento termofísico.

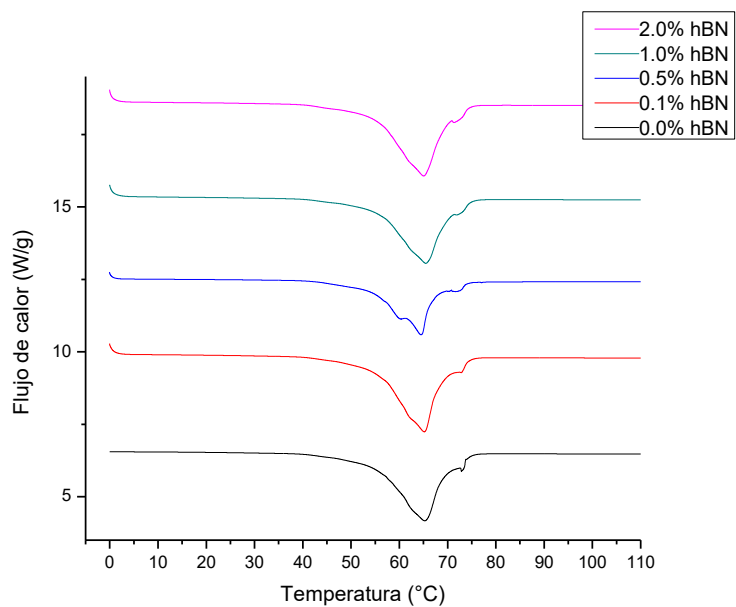
## 8. RESULTADOS

### 8.1 Efecto de la concentración de h-BN sobre el comportamiento térmico de la Cera Candelilla.

#### 8.1.1 Análisis de Fusión y cristalización mediante DSC



*Termogramas de Cristalización de la cera candelilla con diferentes % en peso de h-BN.*



*Termogramas de Fusión de la cera candelilla con diferentes % en peso de h-BN.*

**Tabla 2. Resumen de parámetros de cristalización y fusión de la cera candelilla nanocompuesta con h-BN.**

%h-BN	$\Delta H_c$	$T_{C-1}$	$T_{C-2}$	$T_{C-3}$	$\Delta H_M$	$T_{M-1}$	$T_{M-2}$	$T_{M-3}$
<b>0</b>	149.13	66.0	60.3	54.5	153.30	62.8	65.2	73.0
<b>0.1</b>	161.61	68.0	60.4	54.5	164.52	62.0	65.3	73.0
<b>0.5</b>	114.31	68.0	61.5	55.2	113.38	60.0	64.5	72.0
<b>1.0</b>	144.22	69.5	60.0	54.0	147.74	62.0	65.5	72.0
<b>2.0</b>	158.58	70.0	60.8	54.6	159.15	62.0	65.0	71.5

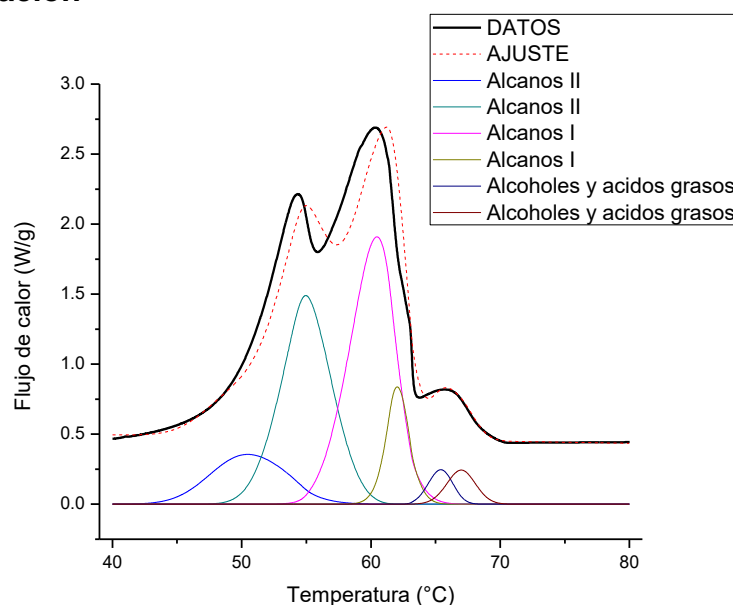
La cera de candelilla, como la mayoría de los MCF orgánicos tiene una desventaja, ya que posee una baja conductividad térmica por lo cual la adición de un material con alta conductividad térmica es una opción para lograr la mejora en sus propiedades, para este fin, en el presente trabajo se empleó h-BN nanométrico modificado con etileno y plasma.

En las gráficas de DSC se aprecia muy poca variación entre las diferentes concentraciones de h-BN, es decir las propiedades de la cera no sufren un cambio notable como se esperaba ya que las  $T_C$  no tienen aumento considerable y el  $\Delta T$  no se ve disminuido, sino que es casi constante como se observa en la tabla 2.

Pero, por otro lado, en la tabla 2 sí se aprecian mejoras ya que la CW (Candelilla Wax) pura tiene una entalpía de cristalización de 149.13 J/g a 60.3°C (tomando el dato de  $T_{C-2}$  ya que este representa la temperatura pico de cristalización) una entalpía de fusión de 153.30 J/g a 65.2°C (temperatura pico  $T_{M-2}$ ) y la CW nanocompuesta con 2%h-BN en peso tiene una entalpía de cristalización de 158.58 J/g a 60.8°C (temperatura pico  $T_{C-2}$ ) una entalpía de fusión de 159.15 J/g a 65.0°C (temperatura pico  $T_{M-2}$ ). Y exceptuando los valores  $\Delta H$  de la muestra CW/0.1%h-BN los otros valores de esta propiedad incrementan en relación con la concentración de h-BN por lo que esta mejora se atribuyó a nanomaterial agregado y se tomó la muestra CW/2%h-BN para trabajar la estabilización del MCF.

## 8.1.2 Efecto sobre la contribución de las transiciones de fase

### 8.1.2.1 Cristalización



*Ejemplo de la deconvolución<sup>(14)</sup> de las exotermas de cristalización realizado mediante Peakfit ®.*

**Tabla 3. Información obtenida mediante las deconvoluciones de la cristalización.**

Transición	MUESTRAS									
	0%h-BN		0.1% hBN		0.5% hBN		1.0% hBN		2.0% hBN	
	% área	$\Delta H_{c_{mod}}$ (J/g)	% área	$\Delta H_{c_{mod}}$ (J/g)	% área	$\Delta H_{c_{mod}}$ (J/g)	% área	$\Delta H_{c_{mod}}$ (J/g)	% área	$\Delta H_{c_{mod}}$ (J/g)
<b>Alcanos II</b>	41.2	61.4	39.4	63.7	38.7	44.2	40.2	58.0	45.2	71.7
<b>Alcanos I</b>	53.0	79.0	54.4	87.9	54.2	62.0	53.3	76.8	48.0	76.1
<b>Alcoholes y ácidos</b>	5.8	8.6	6.2	10.0	7.1	8.1	6.5	9.4	6.8	10.7

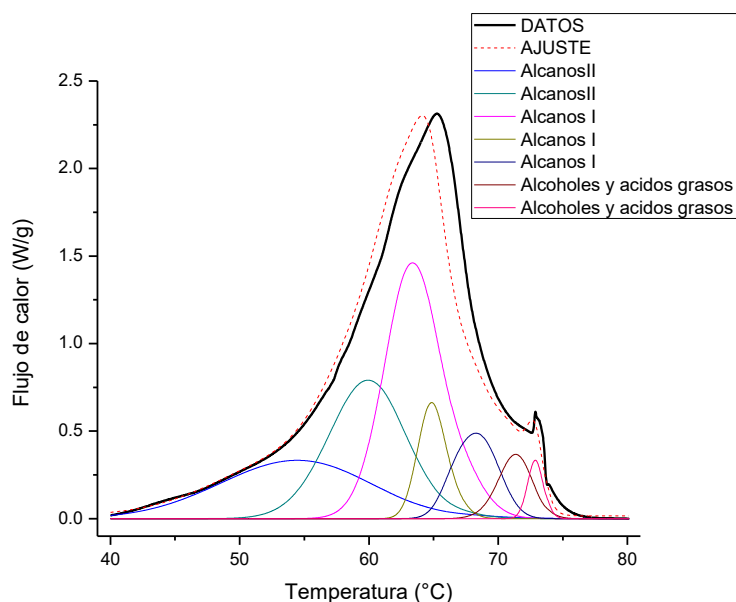
En la gráfica se observan tres picos correspondientes a (de izquierda a derecha); Alcoholes y Ácidos grasos, Alcanos I que son los alcanos que sufren un cambio de fase de líquido a sólido, y los Alcanos II que experimentan un cambio estructural o de cadena según Toro J., Pérez R. en el trabajo *Physical properties of organogels*

<sup>14</sup> Deconvolución: es una operación matemática. Se usa en restauración de señales para recuperar datos que has sido degradados por un proceso físico que puede describirse mediante la operación inversa, una convolución.

and water in oil emulsions structured by mixtures of candelilla wax and monoglycerides.

Las deconvoluciones se realizaron para conocer la contribución de cada grupo funcional, en especial el de los Alcanos II, en las propiedades térmicas. Y en la tabla 3 se observa que los Alcanos II representan un porcentaje considerable de área, que va de 38.7 hasta 45.2%.

### 8.1.2.2 Fusión



*Ejemplo de la deconvolución de las endotermas de fusión realizado mediante Peakfit®.*

**Tabla 4. Información obtenida mediante las deconvoluciones de la fusión.**

MUESTRAS										
Transición	0%h-BN		0.1% Hbn		0.5% hBN		1.0% Hbn		2.0% hBN	
	% área	$\Delta H_{Mmod}$ (J/g)	% área	$\Delta H_{Mmod}$ (J/g)	% área	$\Delta H_{Mmod}$ (J/g)	% área	$\Delta H_{Mmod}$ (J/g)	% área	$\Delta H_{Mmod}$ (J/g)
<b>Alcanos II</b>	44.8	68.7	47.0	77.3	60.1	68.1	43.6	64.4	45.1	71.8
<b>Alcanos I</b>	48.9	75.0	46.2	76.0	31.7	35.9	48.7	71.9	50.3	80.0
<b>Alcoholes y ácidos</b>	6.3	9.6	6.8	11.2	8.2	9.3	7.7	11.4	4.6	7.3



Las deconvoluciones de las endotermas de fusión se realizaron para el mismo fin que las exotermas de cristalización.

En la tabla 4 se observa que el porcentaje de área para los Alcanos II, que va de 43.6 a 60.1% y esto representa una contribución importante en las propiedades de MCF y esto se corrobora con las entalpías de fusión de la misma tabla.

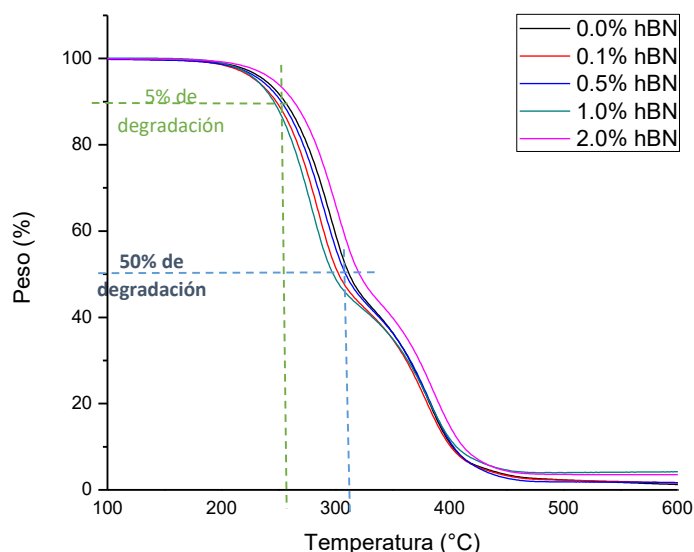
Los resultados de las deconvoluciones tanto de las exotermas como de las endotermas indican que existe la posibilidad de trabajar futuras mejoras en el proceso de almacenamiento de energía de la Cera Candelilla modificando este grupo funcional, ya que además de la transición de fase líquido-sólido, podría estar presente también una transición de estructura sólido-sólido debido a una rotación en la estructura cristalina del MCF, ya que según Palacios et al. <sup>(15)</sup>, a pesar del gran número de componentes, el comportamiento de la fase de la Cera de Candelilla se atribuye casi exclusivamente a las transiciones de fase de C31 (n-hentriacontano) porque tanto la Cera de Candelilla como C31 tienen un empaquetamiento de subceldas ortorrómbicas a temperatura ambiente, y de acuerdo con los datos termodinámicos de Briard et al.<sup>(16)</sup>, las endotermas C31 se asocian con las siguientes transiciones de fase: ortorrómbica → monoclinica (transición  $\gamma$ ;  $T_{\gamma,C31} = 47.89 \pm 0.29^\circ\text{C}$ ), monoclinico → fase del rotor (transición o – d;  $T_{o-d,C31} = 62.16 \pm 0.05^\circ\text{C}$ ), y fase de rotor → líquido (transición de fusión;  $T_{m,C31} = 67.56 \pm 0.11^\circ\text{C}$ ).

---

<sup>15</sup> Serrato-Palacios L., Toro-Vazquez J. (2015). Phase Behavior and Structure of Systems Based on Mixtures of n-Hentriacontane and Melissaic Acid. En Am Oil Chem Soc. México: ORIGINAL PAPER.

<sup>16</sup> Briard A., Bouroukba M., Petitjean D., Hubert N., Dirand M. (2003). Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous n-alkane series (C18 to C38 and C41, C44, C46, C50, C54, and C60). En Chem Eng Data. 48:497–513. doi:10.1021/je0201368

### 8.1.3 Análisis de la estabilidad térmica de la cera candelilla



**Gráfica de %peso (degradación) de la Cera Candelilla a las diferentes concentraciones de h-BN**

**Tabla 5. Resumen de datos obtenidos de las gráficas de TGA.**

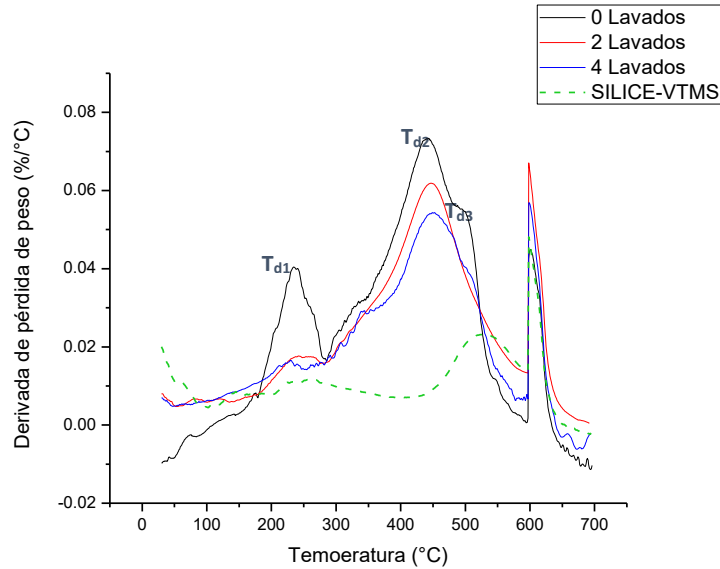
%hBN	T <sub>d1</sub> °C	T <sub>d2</sub> °C	T <sub>d</sub> @5%	T <sub>d</sub> @50%
0	296.77	381.78	237	312
0.1	284.67	380.52	230	303
0.5	289.63	382.69	234	309
1.0	278.81	382.69	231	298
2.0	301.54	385.93	246	321

**NOTA:** T<sub>d</sub> @5% y T<sub>d</sub> @50 se obtuvieron de los datos de Excel proporcionados por el TGA.

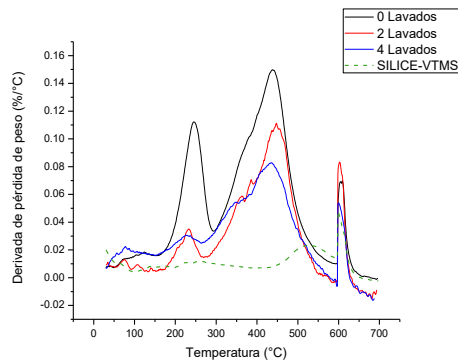
En comparación con la CW pura, el material nanocompuesto CW/h-BN exhibió fiabilidad térmica superior que se aprecia en la tabla 4; a 5% de degradación la T<sub>d</sub> aumenta 3.8% y a 50% de degradación aumenta 2.9%, el aumento de la temperatura de degradación es proporcional al aumento de la concentración de h-BN por lo que en base a este resultado de TGA y del DSC se determinó que la concentración de h-BN a trabajar para la confinación sería 2%.

## 8.2 Análisis térmico de sistemas impregnados con Cera Candelilla. Optimización de la metodología de purificación.

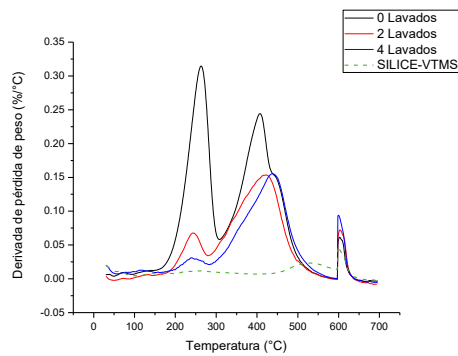
### 8.2.1 Resultados de TGA con los diferentes números de lavados.



**Gráfica con 20% de Cera de Candelilla y diferentes números de lavados.**



**Gráfica con 50% de Cera de Candelilla y diferentes números de lavados.**



**Gráfica con 80% de Cera de Candelilla y diferentes números de lavados.**

**Tabla 6. Resumen de datos obtenidos de las gráficas de TGA.**

MUESTRA % Cera	No. Lavados	T <sub>d1</sub> °C	T <sub>d2</sub> °C	T <sub>d3</sub> °C
0	-	264.75	529.84	598
20	0	236.61	442.20	500
	2	245.27	446.53	519
	4	225.79	448.69	513
50	0	246.35	440.04	531
	2	233.37	447.61	498
	4	225.79	433.54	524
80	0	262.58	407.57	445.45
	2	243.11	420.56	518
	4	238.78	436.79	517

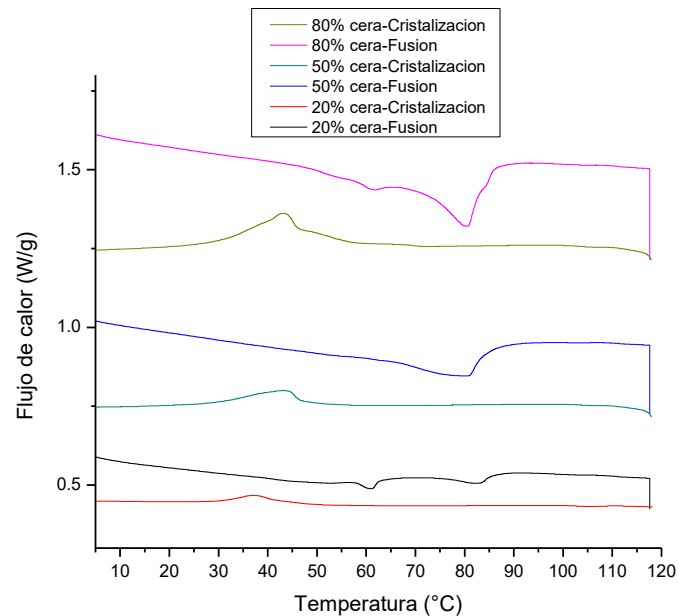
En las gráficas se observa que la cera candelilla sí está penetrando en la sílice mesoporosa y por ende se está estabilizando, además de que las temperaturas de degradación, presentadas en la tabla 6, son mayores que las del MCF-N sin confinar por lo que el MCF-FE tiene mejor estabilidad térmica.

En los TGA's de las diferentes muestras de sílice impregnada con cera de candelilla a diferentes concentraciones, se observa las variaciones que el sistema sufre con los diferentes lavados, ya que en las tres gráficas se observa una disminución muy significativa en el tercer pico (de derecha a izquierda), si atribuimos que el pico corresponde a los alcanos presentes en la cera, entonces se aprecia que estos sufren una degradación con los lavados debido a que se está quedando una parte fuera de la sílice, aunque por otro lado el segundo pico tiene menos variación, lo que indica que los ácidos grasos del MCF están penetrando exitosamente.

Los análisis de TGA sirvieron para determinar el número de lavados necesarios para quitar la cera que no logra confinarse y, por lo observado se determinó trabajar con cuatro lavados para quitar de la superficie el MCF-N que no logra penetrar los poros de la sílice.

### 8.3 Comportamiento térmico de los MCF de forma estabilizada.

#### 8.3.1 Cera de Candelilla nanocompuesta (sistema con cuatro lavados)



**Tabla 7. Resumen de parámetros de cristalización y fusión del MCF-N de forma estabilizada, bajo condiciones controladas.**

MUESTRA % cera	$\Delta H_C$	$T_{C-1}$	$T_{C-2}$	$T_{C-3}$	$\Delta H_M$	$T_{M-1}$	$T_{M-2}$	$T_{M-3}$
20	1.6071	55.0	46.0	37.0	0.1488	53.0	61.0	82.2
50	4.2376	49.0	43.0	38.5	3.1615	62.5	72.0	81.0
80	8.7514	47.0	43.1	39.0	7.7357	61.5	80.5	84.0

El confinamiento se hace para poder una aplicación más fácil al compuesto por ello se trabajó el nanoco-finamiento del MCF-N, esperando obtener temperaturas de fusión y cristalización, así como entalpías aceptables para la aplicación como MCF-FE para almacenamiento de energía térmica.

En las tablas 7 y 8, se observan que las entalpías de cristalización y fusión del MCF-FE son muy bajas debido a que es poca la cantidad de MCF-N que está impregnada

en la espuma de sílice, así que sí son aceptables. Las temperaturas de cristalización disminuyeron y las de fusión aumentaron, pero aún están dentro del rango aceptable de temperatura que se requiere para la aplicación del MCF-FE.<sup>(17)</sup>

## 9 CONCLUSIONES

### 9.1 CONCLUSIONES DEL PROYECTO

Se logró formular el MCF-N empleando cera de candelilla como material de cambio de fase, mezclando mediante un proceso de fundición asistida con ultrasonido para dispersar las nanopartículas de Nitruro de Boro hexagonal (h-BN), mejorando las propiedades termofísicas del MCF.

Se estudió el efecto del uso de la incorporación de las nanopartículas sobre las propiedades termofísicas de los MCF nanocompuestos (MCF-N), y se apreciaron mejoras en las entalpías de cristalización y fusión, además el material nanocompuesto CW/h-BN exhibió fiabilidad térmica superior; a 5% de degradación la  $T_d$  aumenta 3.8% y a 50% de degradación aumenta 2.9%, al usar 2% de h-BN, como se presenta en la tabla 8. Por lo que esta mejora se atribuyó al nanomaterial agregado y se tomó la muestra CW/2%h-BN para trabajar la estabilización del MCF.

**Tabla 8. Resumen de propiedades térmicas del MCF y el MCF-N con 2%h-BN**

	$\Delta H_C$	$\Delta H_M$	$T_{d1}$ °C	$T_{d2}$ °C	$T_d$ @5%	$T_d$ @50%
<b>MCF</b>	149.13	153.30	296.77	381.78	237	312
<b>MCF-N</b>	158.58	159.15	301.54	385.93	246	321

<sup>17</sup> Nota: para todos los análisis térmicos, las condiciones de DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial, por sus siglas en inglés) trabajadas fueron: 0-130°C a 10°C/min, dos ciclos de calentamiento y enfriamiento a 10°C/min y las condiciones de TGA (Análisis TermoGravimétrico, según sus siglas en inglés) fueron: 40-600°C con N<sub>2</sub> y 600-800°C con aire a una velocidad de 10°C/min.

Se logró preparar los MCF-FEa través de la impregnación dentro de estructuras de espumas de sílice mesocelulares (ESM) de los MCF-N, para poder ser empleados directamente en sistemas de almacenamiento y aprovechamiento de energía térmica solar. Este nanoconfinamiento fue exitoso; en las gráficas de TGA se observa que la cera candelilla sí penetra en la sílice mesoporosa y por ende se estabilizó, y adquirió mejor estabilidad térmica.

En conclusión, este trabajo se reporta resultados exitosos el comportamiento térmico de las formulaciones del MCF-N con h-BN, así como de los sistemas de MCF-FE, por lo tanto, el MCF-FE a partir de CW-2%hBN/S-VTMS es un material que puede almacenar energía térmica, proveniente del calor latente presente en su proceso de cambio de fase, de forma eficaz.

## **9.2 RECOMENDACIONES**

### **9.2.1 Para trabajar en laboratorio**

- ✓ Usar la bata y equipo de laboratorio adecuado, según el laboratorio y la experimentación desarrollada (guantes, mascarilla de protección respiratoria, lentes de seguridad, zapatos de seguridad, etc.).
- ✓ No usar el teléfono celular dentro del laboratorio.
- ✓ No dejar pertenencias personales en las mesas de trabajo.
- ✓ Dejar limpia el área de trabajo al finalizar la experimentación.
- ✓ Usar la campana de extracción de gases en caso de trabajar materiales volátiles o tóxicos.
- ✓ Tener conocimiento previo al uso de cualquier equipo de laboratorio, de ser necesario leer el manual correspondiente.

### **9.2.2 Para trabajar el proyecto**

- ✓ Al trabajar la Cera de Candelilla, no rebasar los 100°C al momento de fundir para evitar que el material se degrade.

- ✓ Disolver la cera en el hexano, en frío ya que este solvente es altamente volátil y, si se trabaja con calor la cera sufre degradación y no se logra mantener el estado líquido de la disolución.
- ✓ Para hacer la impregnación del MCF-N en la espuma de sílice, mediante rotavaporación, trabajar sin calor, para evitar la pérdida del hexano presente en el MCF.

### **9.3 EXPERIENCIA PROFESIONAL**

Al trabajar en un centro de investigación como CIQA la experiencia adquirida es enriquecedora profesionalmente, ya que se tiene la oportunidad de trabajar la parte teórica del proyecto mediante la investigación exhaustiva y la parte práctica-experimental, de forma formal y completa, para generar conocimiento y hacer una aportación significativa con el trabajo y dar lugar a la continuación del trabajo o la misma línea de investigación.

El área investigación es tan amplia como el área industrial, ya que en los centros de investigación se desarrollan, analizan o caracterizan muchos de los productos que posteriormente se van a las industrias.

### **9.4 COMPETENCIAS DESARROLLADAS**

El desarrollo de pensamiento y razonamiento crítico, la operación de sistemas, procesos y equipos propias de la Ingeniería Química. La comprensión y aplicación de los principios básicos en que se fundamenta la Ingeniería Química, más concretamente: energía y termodinámica.

Comprensión del rol de la Ingeniería Química en la prevención y solución de problemas medioambientales y energéticos, de acuerdo con los principios del desarrollo sostenible. Aplicación del método científico a sistemas donde se producen transformaciones químicas o físicas, tanto a nivel microscópico como macroscópico.



## 10 FUENTES DE INFORMACIÓN

Tahan S., Sadrameli S. (2018). Carbon based material included-shaped stabilized phase change materials for sunlight-driven energy conversion and storage: An extensive review. En Solar Energy. Iran: Elsevier.

Toro J., Pérez R. (2013). Physical properties of organogels and water in oil emulsions structured by mixtures of candelilla wax and monoglycerides. En Food Research International. Mexico: Elsevier.

Yang J. (2018). Photodriven Shape-Stabilized Phase Change Materials with Optimized Thermal Conductivity. En ACS Sustainable. China: ACS.

Becerrila M., Marangonic A., Perea-Flores M. (2018). Characterization of the micro and nanostructure of the candelilla wax organogels crystal networks. En Food Structure. México: Elsevier.

Lin Y., Jia Y., Alva G., Fang G. (2018). Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage. En Renewable and Sustainable Energy Reviews. China: Elsevier.

Yang J., Bao R.-Y., Peng L., Yang M.-B. (2018). Hybridizing graphene aerogel into three-dimensional graphene foam for high-performance composite phase change materials. En Energy Storage Materials. China: Elsevier

## 11 ANEXOS

### 11.1 Hoja técnica de la Candelilla REAL



*Blending with you*

#### Hoja técnica del producto



78 Candelilla REAL@  
7806 Candelilla REAL@  
Clara-S

#### **I.- Descripción de la familia.**

Candelilla REAL@ es una cera de alta pureza elaborada a partir de la planta silvestre de Candelilla (Euphorbia Cerifera). Su composición química se caracteriza por un alto contenido de hidrocarburos (alrededor del 50%) y una cantidad relativamente baja de ésteres volátiles. Su contenido de resina puede llegar hasta un 9 % en peso, lo cual contribuye a sus propiedades adhesivas. La Candelilla REAL@ además posee propiedades protectoras, plastificantes, alta estabilidad química, punto de fusión elevado, impermeabilidad, propiedades dieléctricas y brillo

#### **II.- Descripción del Producto.**

Candelilla REAL@ Clara-S es una cera de candelilla sometida a un proceso de filtrado y blanqueo, la cual se diferencia de las demás por su presentación en polvo con una distribución de tamaño de partícula promedio tal que el 45% mínimo pase por malla 60. Al igual que la cera de carnauba es altamente reconocida por su alta dureza con resistencia al desgaste pero a diferencia de ésta presenta un mejor desempeño en cuanto a la impartición de barrera contra la humedad, esto debido al alto contenido de hidrocarburos que contiene.

Tiene una composición basada principalmente en: Hidrocarburos (50-57 0/0), Ésteres (28-29 0/0), Alcoholes, ésteres y resinas (12-14 0/0) y Ácidos libres (7-9 0/0). La Candelilla REAL@ Refinada es reconocida por la Administración de Alimentos y Drogas de los Estados Unidos (FDA por sus siglas en Inglés), como una sustancia natural segura - GRAS, Generally Recognized As Safe - para su aplicación en la industria alimenticia, gracias a su procedencia vegetal y a las propiedades únicas, de protección, y consistencia que imparte.

#### **III.- Aplicaciones Principales.**

<b>Campo</b>	<b>Función</b>
Confitería y Goma base	Recubrir, conferir estabilidad al producto a diferentes condiciones externas y otorgar brillo.
Ind. Farmacéutica (píldoras)	Se utiliza como pulimento, para impartir brillo.
Tintas	Impartición de excelente barrera contra la humedad, así como mejora capacidad de deslizamiento.

#### **V.- Compatibilidad.**

Debido a que es compatible con una extensa gama de ceras, puede ser mezclada con: Todas las ceras vegetales y animales. Ceras minerales como la montana, las parafinas y microcristalinas. Acidos grasos y ceras hidrogenadas. Ceras sintéticas como polietilénicas, polietilénicas oxidadas, polipropilénicas, ésteres. Homopolímeros como polietilenos de baja densidad. Copolímeros como etileno-vinilacetatos (EVA). Resinas naturales como breas y goma laca.

#### **V.- Propiedades Fisicoquímicas.**

<b>Análisis</b>	<b>Método</b>	<b>Especificaciones</b>
Punto de Fusión (°c)	USP 741 CLASE 11	69 - 73
Número de Acidez (mg KOH / g)	USP 401	12 - 22
Número de Ester (mg KOH/g)	USP 401	31 - 43
Saponificación (mg KOH/g)	USP 401	43 - 63
Color	Visual	Amarillo
Tamaño de Particula por Tamizado Malla 60 (% peso)	MA-CC8-48	45-60% pasa a través
Penetración (dmm) *Valor Típico O	ASTM D-1321	0-2

#### **VI.- Presentación y Manejo.**

Candelilla REAL@ Clara-S, se encuentra disponible en presentación de polvo en sacos de 25 Kgs. No dejar el material el material sin uso más de 2 meses ya que la tendencia natural es a aglomerarse modificando el tamaño de partícula de la presentación.

#### **VII.- Certificaciones.**

FDA aprobada en CFR 21 175.105, 175.320, 176.180, 184,1976.  
Cumple con el Food Chemicals Codex, 9th Edition (FCC).  
Cumple con el Japan's Specifications and Standards for Food Additives, (JSFA, 7Th Edition)  
El método USP mencionado en las propiedades fisicoquímicas corresponde únicamente al método de análisis llevado a cabo, y no a las especificaciones definidas por Multiceras.

CLAVE

FO-CC8-01

REV

1

Fecha: 25/11/2014

MONTERREY T. 52 (51) 3121 0100 F. 52 (51) 3121 0101

[www.multiceras.com](http://www.multiceras.com)