

## EVALUACIÓN Y ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE PCMs (PHASE CHANGE MATERIALS) UTILIZADOS EN EL TRANSPORTE DE SUSTANCIAS

M. C. Olguín\* - M. A. Medina† - M.C. Sanziel† - D. A. Tarzia††

\* Depto. de Matemática, FCE, Univ. Austral, Paraguay 1950,  
(S2000FZF) Rosario, Argentina  
& Depto. Matemática, Fac. de Cs. Exactas, Ing. y Agrimensura, Univ. Nac. de Rosario,  
Av. Pellegrini 250, (S2000BTP) Rosario, Argentina.  
mcolguin@fceia.unr.edu.ar

† Consejo de Investigaciones, Univ. Nac. de Rosario  
& Fac. de Cs. Exactas, Ing. y Agrimensura, Univ. Nac. de Rosario,  
Av. Pellegrini 250, (S2000BTP) Rosario, Argentina  
mmedina@fceia.unr.edu.ar  
sanziel@fceia.unr.edu.ar

†† Depto. de Matemática - CONICET, FCE, Univ. Austral,  
Paraguay 1950, (S2000FZF) Rosario, Argentina  
domingo.tarzia@fce.austral.edu.ar

**Palabras clave:** Materiales de cambio de fase, Problema de Stefan, Fusión, Tiempo de fusión

**Resumen** *Las sustancias con adecuada temperatura de cambio de fase (PCM, phase change materials) son usadas para moderar las oscilaciones de temperatura y almacenar energía. En el caso del transporte de sustancias biológicas que respiran, con generación de calor interno, es importante conocer la evolución de la temperatura en el borde del PCM en contacto con la sustancia biológica, a los efectos de que la misma no supere un determinado valor al cabo del correspondiente período de transporte.*

*En el presente trabajo se analizan tres PCM existentes en el mercado a través de simulaciones numéricas. Se utilizan métodos aproximados (balance integral de Goodman, variacional de Biot y cuasi-estacionario) y diferencias finitas implícitas con grilla variable en el tiempo para resolver el problema de Stefan a una fase que modela la situación física. Se estudia la influencia de los coeficientes térmicos en la penetración del frente de fusión, en la temperatura en el borde de contacto y en el perfil final de la temperatura.*

*Se establece que el calor latente de fusión y la densidad de masa resultan ser los más influyentes. En cambio la conductividad térmica tiene gran importancia sólo en la determinación de la temperatura de borde, siendo deseable un valor elevado de dicho coeficiente. La variación del calor específico no es significativa. Se concluye cuál de los PCM considerados es el más conveniente tecnológicamente.*

## 1 INTRODUCCION

Las sustancias con adecuada temperatura de cambio de fase (*PCM*, phase change material) son usadas para moderar las oscilaciones de temperatura y almacenar energía. Las aplicaciones de los *PCM* son vastas, desde acondicionamiento de edificios hasta almacenamiento de energía en satélites y vestimentas. El almacenamiento de calor por *PCM* es preferible al almacenamiento por calor sensible en aplicaciones que involucran pequeños cambios de temperatura dado que es casi isotérmico.

Cuando ocurre un salto de temperatura, el *PCM* absorbe la energía excesiva cambiando de fase y luego la devuelve en un tiempo posterior. El almacenamiento puede ser dimensionado en tal forma que la temperatura es mantenida en un rango específico mientras que, al mismo tiempo el exceso de energía es absorbido.

Actualmente son motivo de activo estudio los *PCMs* y sus propiedades. Los más comúnmente usados son ácidos grasos, parafinas, sales y sales hidratadas. Aunque muchas sustancias han sido estudiadas como potenciales *PCMs*, solamente unas pocas son comercializadas como tales.

Los dos grupos más comunes de *PCMs* son los que tienen componentes orgánicos e inorgánicos. Los compuestos orgánicos, en general, son no corrosivos y químicamente estables, no presentan sobreenfriamiento, son compatibles con la mayoría de los materiales y tienen un alto calor latente por unidad de volumen y una baja presión de vapor. Sus desventajas son la baja conductividad térmica, altos cambios de volumen en el cambio de fase e inflamabilidad.

Los compuestos inorgánicos tienen un alto calor latente por unidad de volumen y una alta conductividad térmica, no son inflamables, y son de bajo costo comparados con los orgánicos. Sin embargo, son corrosivos para la mayoría de los metales y presentan problemas de descomposición y sobreenfriamiento, que pueden afectar sus propiedades de cambio de fase. La aplicación de *PCM* inorgánicos requiere el uso de agentes nucleantes y espesantes para minimizar los problemas de sobreenfriamiento y de segregación<sup>7,13</sup>.

Normalmente, la elección tecnológica del *PCM* se realiza en las aplicaciones por la temperatura de cambio de fase. Cuando hay varios productos que están en el rango indicado, es útil saber cuál es el más conveniente y qué parámetros físicos hacen que pueda tener un comportamiento óptimo.

### 1.1 Embalaje para productos biológicos con absorción del calor de respiración a través de *PCMs*

En el caso de aplicación de *PCMs* al transporte de sustancias biológicas que respiran, con generación de calor interno, es importante conocer la evolución de la temperatura en el borde del *PCM* en contacto con la sustancia biológica. Todos los productos biológicos (frutas, legumbres, etc.) respiran. En la respiración, un azúcar, usualmente glucosa, se combina con el oxígeno, en un proceso en el que intervienen enzimas. Los elementos resultantes son  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y energía en forma de calor, que debe ser tenida en cuenta cuando se los almacena. De la

misma forma que en las reacciones químicas, la temperatura es importante en la tasa de respiración. Un aumento de 10°C en la temperatura de almacenamiento causa aumentos de dos a tres veces la tasa de respiración en el rango entre 0°C y 30 °C. Temperaturas más altas usualmente retardan la respiración.

Frutas, verduras, flores, bulbos son productos con significativa generación de calor por respiración, mientras que semillas y nueces tienen bajas tasas de generación de calor. Tejidos en crecimiento como los que se encuentran en los espárragos, brócoli y espinaca tienen altas tasas de respiración. En las tablas ASHRAE<sup>2</sup> se dan valores máximos y mínimos de calor de respiración para una temperatura dada. La mayoría de los vegetales, tienen una tasa alta de respiración en los dos primeros días posteriores a la cosecha. Poco después descienden a una tasa de equilibrio. Tal es el caso de los espárragos: el primer día el calor de respiración es de 0.238 J/kg, a los tres días es de 0.117 J/kg. Se debe utilizar el mayor valor para calcular el valor total de calor producido en los primeros días en el preenfriado o en el transporte de corta distancia. Por el contrario, se utilizará el menor valor de equilibrio cuando se calcule el almacenamiento a largo plazo.

## 1.2 Dimensionamiento del embalaje

El dimensionamiento del embalaje consiste en encontrar el espesor de la capa de *PCM*, que absorberá el calor de respiración. La transferencia de calor con cambio de fase en dicha capa es un fenómeno transitorio, no lineal con una interfase móvil, generalmente conocido como problema de frontera libre. La no linealidad es la fuente de dificultades en los problemas de frontera libre, las soluciones analíticas son conocidas para pocas situaciones con geometría y condiciones de contorno simples. Generalmente, no es posible contar con la solución exacta, aunque se tiene un soporte matemático que asegura su existencia y unicidad, bajo ciertas restricciones sobre los datos del problema (ver una extensa bibliografía sobre el tema en Tarzia<sup>12</sup>).

En Medina et al.<sup>11</sup> se muestra un ejemplo de transporte de espárragos durante 36 horas donde un espesor mínimo de 0.015 m de sustancia de cambio de fase es capaz de absorber el calor interno generado por respiración. Se verifica que la temperatura de los espárragos no supere la óptima de almacenamiento en focos de calor. Como los espárragos, de alto valor comercial poseen una de las más altas tasas de respiración, este espesor sería apto para transportar muchos otros productos como cerezas, frutillas, arándanos, repollitos de Bruselas, etc. El cálculo realizado muestra la posibilidad de otra alternativa de embalaje, como sería disponer el producto en capas de 0.15 m alternando con capas de la sustancia de cambio de fase.

Para el cálculo de los embalajes, se considera que las dimensiones de los embalajes (ancho, longitud y altura) son suficientemente grandes en comparación con el espesor de pared, por lo que la transferencia de calor se realiza en una sola dirección. Se considera además, que la condición inicial es de temperatura constante e igual a la temperatura de cambio de fase ya que el producto y la sustancia de cambio de fase han sido preenfriados. Esta última condición hace situar el problema como un problema de Stefan a una fase.

### 1.3 Análisis de los *PCMs*

En el presente trabajo se analiza el comportamiento de diferentes sustancias de cambio de fase que se encuentran en el mercado. Para ello, se estudia analítica (a través de varios métodos teóricos aproximados: balance integral, variacional y cuasi-estacionario) y numéricamente (por diferencias finitas) la influencia de los parámetros físicos como el calor latente, calor específico, conductividad térmica y densidad de masa en la performance térmica de esta aplicación.

Con el objetivo de poder seleccionar, dentro del mismo rango de temperatura de cambio de fase, el material que sea tecnológicamente mejor, se determinarán la frontera de cambio de fase, la temperatura del material y en particular la temperatura en el borde de contacto de la sustancia biológica con el embalaje.

Se considerará más adecuado aquel material en el que la temperatura en el borde de contacto no supere, durante las 36 horas de transporte, una temperatura prefijada.

La respiración de la sustancia biológica origina un flujo de calor sobre el borde de contacto, que se considerará constante en el tiempo. Bajo estas condiciones, el problema de Stefan resultante carece de solución analítica, por ello la importancia del cálculo aproximado y numérico. En un trabajo anterior<sup>4</sup> se realizó un estudio numérico estimándose el tiempo de fusión total para varios *PCMs* de sustancias orgánicas grasas con una condición de temperatura en el borde de contacto.

### 1.4 Planteo matemático del problema de fusión

Durante el tiempo de transporte de una determinada sustancia biológica, se produce una cantidad de energía calórica que debe ser absorbida para evitar el aumento excesivo de temperatura, por ende la degradación temprana, de dicha sustancia. Esta energía producida es captada por el *PCM* produciéndose en él un cambio de fase. Si se supone que éste se encuentra inicialmente a su temperatura de cambio de fase ( $T_{cf}$ ), el material comenzará a fundirse. Desde el punto de vista matemático, puede pensarse en un problema de Stefan unidimensional a una fase (fusión) cuyo planteo es el siguiente: Hallar la función  $s(t)$  (frontera libre ó interfase sólida-líquida que se encuentra a temperatura constante) definida para  $t \in [0, t_f]$ , y la temperatura

$$T(x, t) = \begin{array}{ll} T(x, t) & \text{si } 0 \leq x < s(t), \quad t \in [0, t_f]; \\ T_{cf} & \text{si } s(t) \leq x \leq E, \quad t \in [0, t_f] \end{array} \quad (1)$$

de manera que se satisfagan el siguiente conjunto de ecuaciones y condiciones :

$$\begin{aligned}
 T_t &= \alpha T_{xx} & 0 < x < s(t), & & 0 < t < t_f, \\
 k T_x(0, t) &= -K & & & 0 < t < t_f, \\
 T(s(t), t) &= T_{cf} & & & 0 < t < t_f, \\
 k T_x(s(t), t) &= -\rho \ell s'(t) & & & 0 < t < t_f, \\
 s(0) &= 0 & & & 
 \end{aligned} \tag{2}$$

donde  $K$  es el flujo de calor constante dado sobre el borde fijo  $x = 0$ ;  $\alpha = \frac{k}{\rho c}$ ,  $k$ ,  $\rho$ ,  $c$ ,  $\ell$  son la difusividad térmica, conductividad térmica, densidad de masa, calor específico de la fase líquida y calor latente respectivamente del *PCM*.  $T_{cf}$  es el valor de la temperatura de cambio de fase del *PCM*,  $E$  es el espesor de la región donde se aloja el *PCM* y  $t_f$  es el tiempo en el cual el material se funde totalmente, es decir cuando  $s(t_f) = E$ . Se define con

$$\Omega = \left\{ (x, t) / 0 < x < s(t), 0 < t < t_f \right\} \tag{3}$$

al dominio de la temperatura correspondiente a la fase líquida.

En la Sección 2 se obtienen soluciones aproximadas del problema planteado utilizando el método del balance integral de Goodman, el método variacional de Biot y el método cuasi-estacionario. En la Sección 3, a través de un método implícito de diferencias finitas con grilla variable en el tiempo, muestra el comportamiento de un material *PCM* con respecto a cambios en alguno de sus coeficientes térmicos. En la Sección 4 se estudian tres *PCM* existentes en el mercado, adecuados por sus propiedades físicas, se analizan sus reacciones a los cambios mencionados en alguno de sus coeficientes térmicos. Finalmente en la Sección 5 se exponen las conclusiones.

## 2 CÁLCULO DE LA SOLUCIÓN DEL PROBLEMA (2) A TRAVÉS DE MÉTODOS APROXIMADOS

### 2.1 Método del balance integral

El método del balance integral<sup>9</sup>, en forma análoga al método del momento integral usado en la teoría de las capas límites de la mecánica de los flúidos, se basa en el concepto físico de "profundidad de penetración térmica". Es decir, el efecto de la excitación en el borde  $x = 0$ , no se propaga inmediatamente a toda la superficie, sino que su efecto se nota en un intervalo acotado  $[0, \delta(t)]$  fuera del cual, la temperatura continúa igual a la temperatura inicial. Para problemas a una fase, esta capa térmica coincide con la frontera libre  $s(t)$ .

La solución del problema (2) puede ser obtenida como:

$$T(x, t) = u(x, t) + T_{cf}, \tag{4}$$

donde  $u(x, t)$  satisface el mismo problema (2) pero con temperatura de cambio de fase nula, es decir:

$$\begin{aligned}
 u_t &= \alpha u_{xx} & 0 < x < s(t), & & 0 < t < t_f, \\
 k u_x(0, t) &= -K & & & 0 < t < t_f, \\
 u(s(t), t) &= 0 & & & 0 < t < t_f, \\
 k u_x(s(t), t) &= -\rho \ell s'(t) & & & 0 < t < t_f, \\
 s(0) &= 0 & & & 
 \end{aligned} \tag{5}$$

Utilizando el método del balance integral el problema (5) se aproxima por el siguiente conjunto de ecuaciones y condiciones:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \int_0^{s(t)} u(x, t) dx &= \frac{1}{\rho c} [K - \rho \ell s'(t)], 0 < t < t_f, \\
 u_x^2(s(t), t) &= \frac{l}{c} u_{xx}(s(t), t), 0 < t < t_f, \\
 u(s(t), t) &= 0, 0 < t < t_f, \\
 k u_x(0, t) &= -K, 0 < t < t_f, \\
 s(0) &= 0
 \end{aligned} \tag{6}$$

Si se supone una distribución cuadrática para la temperatura de la forma

$$u(x, t) = A(t) \left(1 - \frac{x}{s(t)}\right) + B(t) \left(1 - \frac{x}{s(t)}\right)^2 \tag{7}$$

donde  $A(t)$ ,  $B(t)$  y  $s(t)$  son funciones a determinar, entonces se obtiene el siguiente resultado:

**Propiedad 1:** La solución del problema (6) obtenida a través del método del balance integral viene dada por:

$$\begin{aligned}
 T(x, t) &= T_{cf} + \frac{l}{c} \left[ \phi(t) + \frac{1}{2} \phi^2(t) - \frac{cK}{kl} x + \frac{1}{2} \left( \frac{xKc}{kl(1+\phi(t))} \right)^2 \right] \\
 s(t) &= \frac{kl}{cK} \phi(t) [1 + \phi(t)]
 \end{aligned} \tag{8}$$

$$T(0, t) = T_{cf} + \frac{l}{c} \phi(t) [1 + \frac{1}{2} \phi(t)]$$

donde la función  $\phi = \phi(t)$  es la única solución del siguiente problema de Cauchy:

$$\phi'(t) = \frac{cK^2}{k\rho l^2} \frac{1}{1+3\phi(t)+2\phi^2(t)+\frac{2}{3}\phi^3(t)} \quad t > 0, \quad \phi(0) = 0 \tag{9}$$

la cual está definida implícitamente por la ecuación evolutiva de 4<sup>to</sup> grado de la forma

$$\phi(t) \left[ \frac{1}{6} \phi^3(t) + \frac{2}{3} \phi^2(t) + \frac{3}{2} \phi(t) + 1 \right] = \frac{cK^2}{k\rho l^2} t \tag{10}$$

Más aún, el tiempo de fusión total viene dado como

$$t_f = \phi^{-1}(x_2) \quad (11)$$

donde  $x_2$  es la única raíz positiva de la ecuación cuadrática

$$x^2 + x - \frac{E c K}{k l} = 0. \quad (12)$$

Demostración: sustituyendo la expresión (7) en el problema (6) se obtiene que  $B(t)$  y  $s(t)$  vienen dadas, en función de  $A(t)$ , de la siguiente manera:

$$B(t) = \frac{c}{2l} A^2(t), \quad s(t) = \frac{k}{K(t)} [A(t) + \frac{c}{2l} A^2(t)]. \quad (13)$$

Definiendo la función adimensional  $\phi(t) = \frac{c}{l} A(t)$ , ésta debe satisfacer el problema de Cauchy (9) cuya solución viene dada implícitamente por (10).

Por otro lado, como el tiempo de fusión total  $t_f$  está caracterizado por la condición  $s(t_f) = E$  y teniendo en cuenta la expresión (8) se deduce que  $x = \phi(t_f)$  satisface la ecuación de segundo grado (12), la cual posee dos soluciones reales  $x_1 < 0$  y  $x_2 > 0$ . Como la función  $\phi(t)$  debe ser positiva resulta que  $\phi(t_f) = x_2 > 0$  y por lo tanto  $t_f = \phi^{-1}(x_2)$ .

## 2.2 Método variacional de Biot

El método variacional de Biot<sup>3,8</sup> se basa en argumentos termodinámicos irreversibles que se aplican a un problema físico. Se introduce un campo vectorial  $H$  llamado "desplazamiento de calor", función de las coordenadas espaciales y del tiempo, obteniéndose un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para un conjunto de coordenadas generalizadas adecuadamente elegidas para el sistema. La solución del problema (2) puede pensarse de la forma (4) con  $u(x, t)$  solución del problema (5). Este último problema, utilizando el método variacional de Biot se aproxima por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial s} + \frac{\partial D}{\partial s'} &= Q_s, & \frac{\partial H}{\partial x} &= -\rho c u \\ \frac{\partial H}{\partial t} &= \rho l s'(t), & u(s(t), t) &= 0, \\ k u_x(0, t) &= -K, & s(0) &= 0 \end{aligned} \quad (14)$$

donde  $H=H(x, t, s)$  considerando a la variable  $s$  como una variable generalizada; se definen las funciones  $V$ ,  $D$  y  $Q_s$  por las siguientes expresiones:

$$V = \frac{1}{2} \int_0^{s(t)} \rho c u^2 dx, \quad D = \frac{1}{2} \int_0^{s(t)} \frac{1}{k} \left( \frac{\partial H}{\partial t} \right)^2 dx, \quad Q_s = -u \left. \frac{\partial H}{\partial s} \right|_{x=0}^{x=s(t)}. \quad (15)$$

Si se propone una función cuadrática de la temperatura  $u$  en la variable espacial  $x$  de la forma siguiente:

$$u(x, t) = A(t) \left( 1 - \frac{x}{s(t)} \right)^2 \quad (16)$$

entonces se obtiene la siguiente propiedad:

**Propiedad 2:** La solución del problema (2) calculada a través del método variacional de Biot (14) está dada por la expresión

$$T(x, t) = T_{cf} + u(x, t) = T_{cf} + k \xi_0(t) \left( \frac{k}{\rho c} t \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{x}{s(t)} \right)^2 \quad (17)$$

$$s(t) = 2 \xi_0(t) \left( \frac{k}{\rho c} t \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

donde el escalar  $\xi_0(t)$  es la raíz positiva de la ecuación de tercer grado (en la variable  $x$ ) siguiente:

$$52 (c K)^2 t x^3 + 420 \ell c K (k \rho c t)^{\frac{1}{2}} x^2 + \left[ (1260 \ell^2 k \rho c) - (147 c^2 K^2 t) \right] x - 630 \ell c (k \rho c t)^{\frac{1}{2}} K = 0. \quad (19)$$

Más aún el tiempo necesario para la fusión total del material está dado implícitamente por la expresión

$$E = 2 \xi_0(t_f) \left( \frac{k}{\rho c} t_f \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (20)$$

Demostración: Integrando la ecuación  $\frac{\partial H}{\partial x} = -\rho c u$  con respecto a la variable espacial  $x$  se tiene que

$$H(x, s, t) = \frac{\rho c s(t) A(t)}{3} \left( 1 - \frac{x}{s(t)} \right)^3 + cte(s). \quad (21)$$

Teniendo en cuenta la condición de Stefan  $\frac{\partial H}{\partial t} = \rho l s'(t)$  se deduce que

$$H(x, t) = \frac{\rho c s(t) A(t)}{3} \left( 1 - \frac{x}{s(t)} \right)^3 + \rho l s(t) \quad (22)$$

Evaluando las funciones  $V$ ,  $D$  y  $Q_s$  se tienen

$$\begin{aligned}\frac{\partial V}{\partial s} &= \frac{\rho c A(t)^2}{10} \\ \frac{\partial D}{\partial s'} &= \frac{(\rho c)^2 s(t)}{k} \left( \frac{13}{315} A(t)^2 s'(t) + \frac{1}{3} \frac{\ell}{c} A(t) s'(t) + s'(t) \frac{\ell^2}{c^2} \right) \\ Q_s &= \frac{\rho c}{3} A(t)^2 + \rho \ell A(t)\end{aligned}\tag{23}$$

obteniéndose para  $s(t)$  el siguiente problema diferencial ordinario a variables separables:

$$2 s(t) s'(t) = \frac{k}{\rho c} \frac{630 \ell c A(t) + 147 c^2 A(t)^2}{13 c^2 A(t)^2 + 105 \ell c A(t) + 315 \ell^2}, \quad s(0) = 0\tag{24}$$

cuya solución está dada por (18) con

$$2 \xi_0(t) = \left( \frac{630 \ell c A(t) + 147 c^2 A(t)^2}{13 c^2 A(t)^2 + 105 \ell c A(t) + 315 \ell^2} \right)^{\frac{1}{2}}.\tag{25}$$

Utilizando la condición de flujo de calor en el borde  $x = 0$  se tiene que  $A(t)$  viene dado por:

$$A(t) = K \xi_0(t) \left( \frac{t}{k \rho c} \right)^{\frac{1}{2}}\tag{26}$$

y reemplazando esta expresión de  $A(t)$  en (16) se tiene para la temperatura  $T(x, t)$  la expresión (17) donde  $\xi_0(t)$  es la solución positiva de la ecuación (19) lo cual concluye la prueba.

### 2.3 Método Cuasi-estacionario

El método cuasi-estacionario modeliza procesos físicos que se desarrollan muy lentamente ( $u_t \sim 0$ ). En estos procesos el calor latente de fusión  $\ell \rightarrow \infty$  y en consecuencia el número de Stefan  $Ste = \frac{c T_{cf}}{\ell} \rightarrow 0$ . Es una aproximación analítica al problema (2) y se obtiene planteando el problema asociado<sup>10</sup>

$$\begin{aligned}u_{xx} &= 0 & 0 < x < s(t), & & 0 < t < t_f, \\ k u_x(0, t) &= -K & & & 0 < t < t_f, \\ u(s(t), t) &= 0 & & & 0 < t < t_f, \\ k u_x(s(t), t) &= -\rho \ell s'(t) & & & 0 < t < t_f, \\ s(0) &= 0 & & & \end{aligned}\tag{27}$$

La solución  $u(x, t)$  del problema (27) es de la forma

$$u(x, t) = a(t)x + b(t) \quad (28)$$

donde  $a(t)$ ,  $b(t)$  y  $s(t)$  son funciones a determinar. Se tiene el siguiente resultado:

**Propiedad 3:** La solución del problema (2) a través del método cuasi-estacionario (27), está dada por:

$$T(x, t) = T_{cf} + \frac{K}{k} \left( \frac{1}{\rho \ell} K t - x \right), \quad s(t) = \frac{1}{\rho \ell} K t. \quad (29)$$

Más aún el tiempo de fusión total  $t_f$  viene dado por:

$$t_f = \frac{\rho \ell E}{K}. \quad (30)$$

Demostración: Reemplazando la expresión (28) en (27) se tiene fácilmente que:

$$a(t) = -\frac{K}{k}, \quad b(t) = \frac{K}{k} s(t) \quad (31)$$

donde  $s(t)$ , utilizando la condición de Stefan, viene dada por la expresión (29). Más aún, el instante  $t_f$  en el cual se ha producido la fusión total del material ( $s(t_f) = E$ ) viene dado por (30).

### 3 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LA SOLUCIÓN DEL PROBLEMA (2) EN FUNCIÓN DE LOS COEFICIENTES TÉRMICOS, A TRAVÉS DEL MÉTODO DE DIFERENCIAS FINITAS

Dado que la solución al problema (2) es un par de funciones  $\{T(x, t), s(t)\}$  suficientemente regulares en su dominio de definición  $\Omega$  (3), pueden utilizarse diferencias finitas para aproximar cada una de las ecuaciones diferenciales que aparecen. Se utilizará un esquema en diferencias finitas implícito con paso espacial fijo y paso temporal variable<sup>6,14</sup>. Se realiza una discretización en el espacio con paso espacial de longitud  $\Delta x = \frac{E}{N}$  y se designa con  $x_i = (i - 1) \Delta x$ ,  $i = 1, \dots, N + 1$ . La ecuación del calor en el problema (2) se transforma entonces en

$$\frac{dT_i}{dt} \simeq \alpha \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{\Delta x^2} \quad (32)$$

donde  $T_i = T(x_i, t)$ .

El intervalo temporal  $[0, t_f]$  se divide en  $N$  subintervalos de amplitud variable  $\Delta t_j$  con  $j = 1, \dots, N$ , siendo elegido cada uno de estos pasos temporales de manera que

$$s(t_{j+1}) = j \Delta x, \quad \text{con } t_{j+1} = t_j + \Delta t_j. \quad (33)$$

es decir, que el par  $(s(t_{j+1}), t_{j+1})$  sea un nodo de la grilla que se define en  $\Omega$ .

Para la determinación del paso  $\Delta t_j$  se tendrá en cuenta que la condición de Stefan en (2) es equivalente a la ecuación integral <sup>5</sup>

$$s(t) \left( \frac{l}{c} - T_{cf} \right) = \frac{K}{\rho c} t - \int_0^{s(t)} T(x, t) dx \quad (34)$$

la cual relaciona en forma integral la frontera libre con la temperatura. A partir de (33) y (34), considerando  $t = t_{j+1}$ , resulta

$$j \Delta x \left( \frac{l}{c} - T_{cf} \right) = \frac{K}{\rho c} (t_j + \Delta t_j) - \int_0^{j \Delta x} T(x, t_{j+1}) dx. \quad (35)$$

Si se aproxima

$$\int_0^{j \Delta x} T(x, t_{j+1}) dx \simeq \sum_{i=2}^{j+1} \Delta x T(x_i, t_{j+1})$$

y para cada  $j = 1, \dots, N$  se suponen conocidos  $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_{j-1}$  y  $T(x_i, t_d)$  para  $d = 1, \dots, j; i = 1, \dots, d$ , se obtiene la siguiente expresión iterativa para el cálculo aproximado del paso  $\Delta t_j$

$$\Delta^{(m+1)} t_j = \Delta x \frac{\rho c}{K} \left[ j \left( \frac{l}{c} - T_{cf} \right) + \sum_{i=2}^{j+1} T_{i,j+1}^{(m)} \right] - t_j \quad m \geq 0 \quad (36)$$

donde se nota  $T_{i,j+1}^{(m)} = T^{(m)}(x_i, t_{j+1})$ . El paso inicial  $\Delta^{(0)} t_j$  es elegido arbitrariamente, y se considera  $T_{j+1,j+1}^{(m)} = T_{cf}$  para  $m \geq 0$  siendo  $m$  la iteración  $m$ -ésima.

Para determinar los valores de  $T_{i,j+1}^{(m)}$  para  $i = 1, \dots, j$ , se discretiza la derivada temporal en (32) y la condición de contorno de flujo de calor en  $x = 0$  en (2), y se resuelve el sistema lineal

$$\frac{T_{i,j+1}^{(m)} - T_{i,j}^{(m)}}{\Delta^{(m)} t_j} = \alpha \frac{T_{i+1,j+1}^{(m)} - 2 T_{i,j+1}^{(m)} + T_{i-1,j+1}^{(m)}}{\Delta x^2} \quad i = 2, \dots, j; \quad (37)$$

$$T_{1,j+1}^{(m)} = T_{2,j+1}^{(m)} + \frac{K \Delta x}{k}$$

cuya expresión matricial es  $Av = b$ , con  $v = (T_{i,j+1}^{(m)})_{i=1,\dots,j}$ ,

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -r & 1+2r & -r & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \dots & \dots & -r & 1+2r & -r & \\ 0 & \dots & & 0 & -r & 1+2r & \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} \Delta x \frac{K}{k} \\ T_{2,j} \\ \vdots \\ T_{j-1,j} \\ (1+r)T_{cf} \end{pmatrix},$$

$r = \alpha \frac{\Delta t_j^{(m)}}{\Delta x^2}$ . La matriz  $A \in \mathbb{R}^{j \times j}$  es una matriz tridiagonal y se demuestra que es no singular, con lo cual el sistema (36) tiene única solución.

La iteración se realiza hasta alcanzar una tolerancia previamente fijada. Una vez obtenido el valor aproximado del paso de tiempo  $\Delta t_j = \Delta t_j^{(m^*)}$ , para algún  $m^*$  adecuado, el vector de temperaturas  $(T_{i,j+1})_{i=1,\dots,j+1}$  queda estimado por el vector  $(T_{i,j+1}^{m^*})_{i=1,\dots,j+1}$ .

En este punto, cabe destacar que, si bien debe resolverse en cada instante un sistema de ecuaciones lineales, no hay restricciones en cuanto a la convergencia por tratarse de un esquema implícito<sup>14</sup>.

A continuación se analizará si el par  $\{T(x, t), s(t)\}$  solución del problema (2) tiene una dependencia monótona respecto de los coeficientes térmicos  $\rho, c, k, \ell$  del material *PCM*. Se obtienen los siguientes resultados numéricos, a través del método de diferencias finitas recién presentado:

**Propiedad 4:**

(i) Comportamiento monótono decreciente respecto del calor latente  $\ell$  (Fig. 1):

Sea  $T(x, t, \ell_i), s(t, \ell_i)$  la solución de (2) para los datos  $\ell_i (i = 1, 2)$ . Si  $\ell_1 < \ell_2$  entonces se tiene que

$$s(t, \ell_2) < s(t, \ell_1), \quad t > 0$$

$$T(x, t, \ell_2) \leq T(x, t, \ell_1), \quad 0 \leq x \leq s(t, \ell_2), \quad t > 0$$

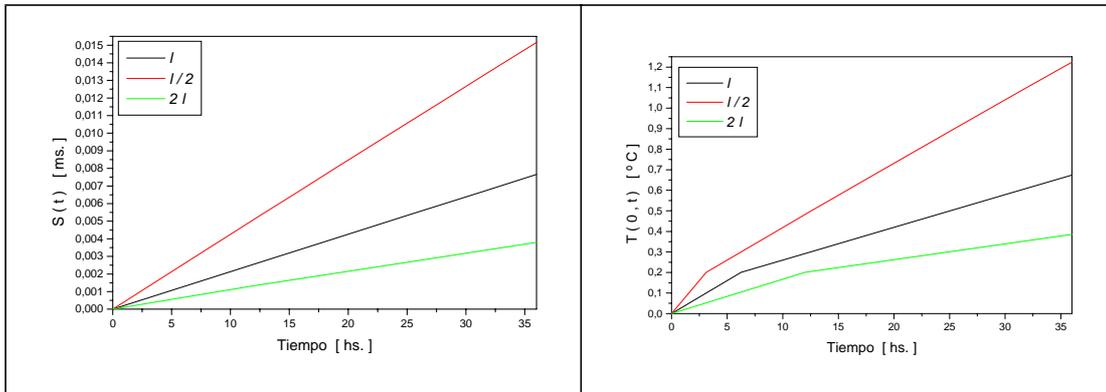


Fig. 1: Análisis de sensibilidad del frente de fusión y la temperatura en el borde de contacto vs.  $t$  con respecto al calor latente de fusión.

(ii) Comportamiento monótono decreciente respecto de la densidad de masa  $\rho$  (Fig. 2):  
 Sea  $T(x, t, \rho_i)$ ,  $s(t, \rho_i)$  la solución de (2) para los datos  $\rho_i$  ( $i = 1, 2$ ). Si  $\rho_1 < \rho_2$  entonces se tiene que

$$s(t, \rho_2) < s(t, \rho_1), \quad t > 0$$

$$T(x, t, \rho_2) \leq T(x, t, \rho_1), \quad 0 \leq x \leq s(t, \rho_2), \quad t > 0$$

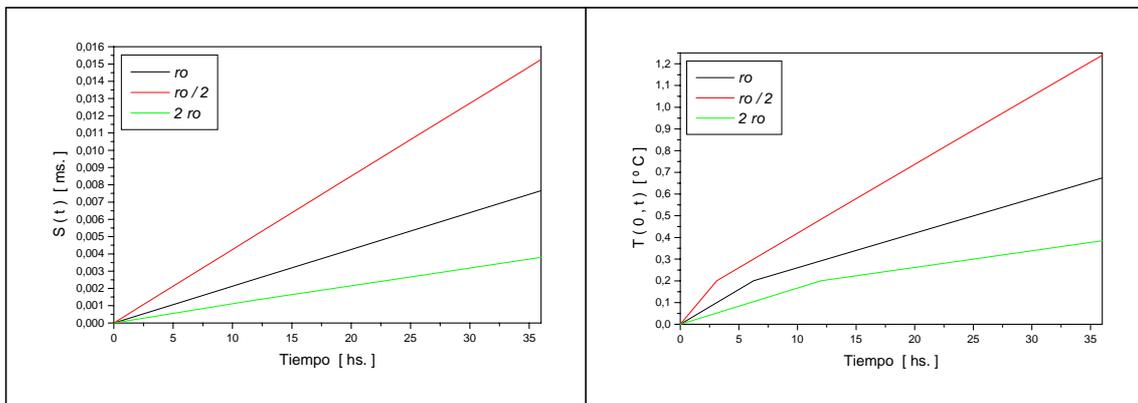


Fig. 2: Análisis de sensibilidad del frente de fusión y la temperatura en el borde de contacto vs.  $t$  con respecto a la densidad de masa.

(iii) Comportamiento monótono decreciente respecto de la conductividad térmica (Fig. 3):  
 Sea  $T(x, t, k_i)$ ,  $s(t, k_i)$  la solución de (2) para los datos  $k_i$  ( $i = 1, 2$ ). Si  $k_1 < k_2$  entonces se tiene que

$$T(0, t, k_2) \leq T(0, t, k_1), \quad 0 \leq x \leq s(t, k_2), \quad 0 < t < t_f,$$

$$T(x, t_f, k_2) \leq T(x, t_f, k_1), \quad 0 \leq x \leq s(t, k_2),$$

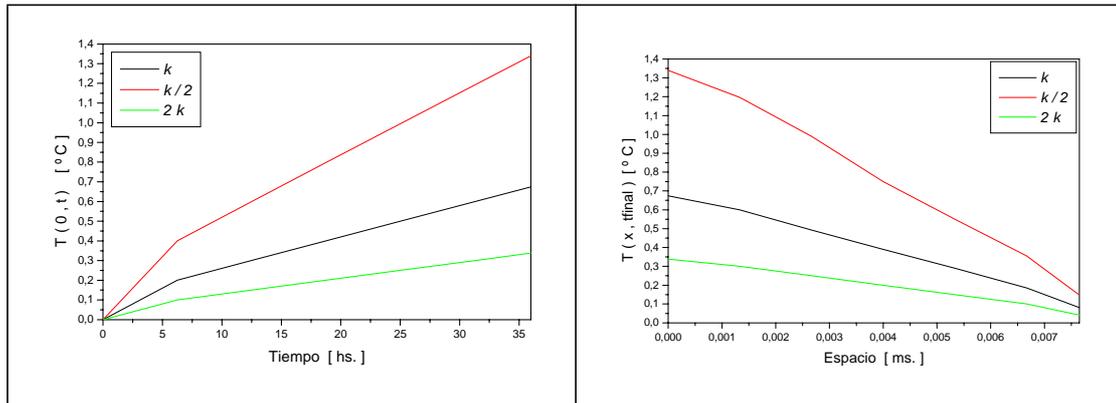


Fig. 3 : Análisis de sensibilidad de la temperatura de borde y del perfil final de temperatura en función de la conductividad térmica

Observación: con respecto al coeficiente térmico  $c$ , no es posible apreciar en las gráficas obtenidas variaciones para el frente de fusión ni para la distribución de temperatura. Este hecho está justificado en la Sección 4.

#### 4 SIMULACIONES NUMÉRICAS EN *PCM*s COMERCIALES

Para la aplicación relatada en la introducción, de transporte de una sustancia biológica que respira con desprendimiento de calor, se han considerado los *PCM*s comerciales que se muestran en la Tabla 1, con los respectivos valores de sus parámetros físicos. Estos materiales cumplen con las condiciones de no ser tóxicos, ni inflamables, ni corrosivos.

	Marca comercial	$k$ [ $\frac{W}{m^{\circ}C}$ ]	$\rho$ [ $\frac{kg}{m^3}$ ]	$c$ [ $\frac{J}{kg^{\circ}C}$ ]	$\ell$ [ $\frac{J}{kg}$ ]	$T_{cf}$ [ $^{\circ}C$ ]
Gel	Va-q-gel	0.2**	720	4200	330000	0
Sal hidratada	TEAP	0.2**	770**	5400	433000	0
Parafina	Rubitherm	0.2	770	2100	214000	2

**Tabla 1:** Sustancias utilizadas en la simulación numérica.

Los valores con \*\* no están explicitados por el fabricante, se adopta un valor.

A continuación se muestran los resultados de las simulaciones numéricas realizadas para analizar el comportamiento de los *PCM* de la Tabla 1 para el caso del almacenamiento de

espárragos durante 36 horas. Se adopta como flujo de calor de respiración el que figura en las tablas ASHRAE<sup>2</sup>, tomándose los valores máximos de calor de respiración para el rango de temperaturas de cambio de fase. En el caso de los espárragos este valor es de 0.238 W/kg. Considerando un embalaje de 0.15 m de altura, el flujo sobre la sustancia de cambio de fase es 15 W/m<sup>2</sup>.

Por medio de estas simulaciones, se analizará el comportamiento de la solución con respecto a la variación de coeficientes térmicos, el que ya fue tratado teóricamente en la Sección 3.

El calor total por unidad de superficie  $Q = \int_0^{t_f} K dt$ , es absorbido por la pared de *PCM* a través del calor latente de fusión y del calor sensible según la siguiente expresión<sup>1</sup>

$$Q = s(t_f) \rho \left[ \ell + \frac{1}{2} c ( T(0, t_f) - T_{cf} ) \right], \quad (38)$$

por lo tanto son los coeficientes  $\rho$  y  $\ell$  los que afectan directamente al frente de solidificación. De acuerdo con los valores calculados en las simulaciones numéricas realizadas el primer término de (38) representa el 99,5% del calor absorbido, en tanto que la influencia del calor sensible resulta despreciable.

En la figura 4, se muestran los resultados de simulaciones con variaciones del coeficiente  $p$ , el cual representa indistintamente a los coeficientes  $\ell$  ó  $\rho$ . Tanto la gráfica del frente de solidificación como el perfil de temperatura son inversamente proporcionales a las variaciones de los coeficientes.

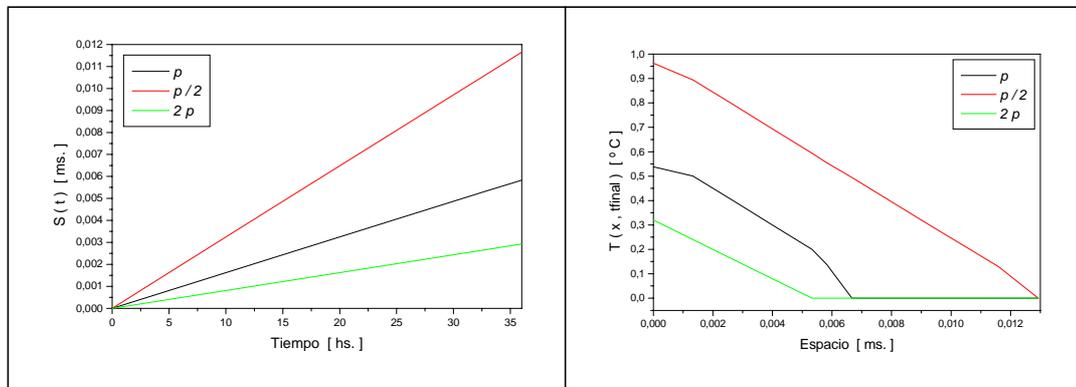


Fig. 4 : Gráfica del frente de solidificación y perfiles de temperatura versus el coeficiente  $p$

Las pruebas numéricas dan como resultado que no hay variación en la localización del frente de fusión ni en la distribución de temperaturas con la variación del coeficiente  $c$ . Esto es debido a la casi nula colaboración en la absorción del calor total  $Q$  a través de calor sensible, como se dijo anteriormente.

En el caso del coeficiente de conductividad térmica  $k$ , su variación no produce efectos en la localización del frente de fusión al no colaborar en la absorción del calor total  $Q$ , tal como se observa en (38). Sin embargo, la variación de  $k$  produce efectos muy importantes en el perfil de temperatura como se puede apreciar en la figura 5, donde el incremento de la temperatura es inversamente proporcional al incremento del coeficiente. En el problema de almacenamiento de sustancias biológicas, el incremento de la temperatura en el borde incide desfavorablemente porque implica un incremento en el calor producido por la respiración del producto, por lo que es deseable que la sustancia  $PCM$  posea un elevado valor de  $k$ .

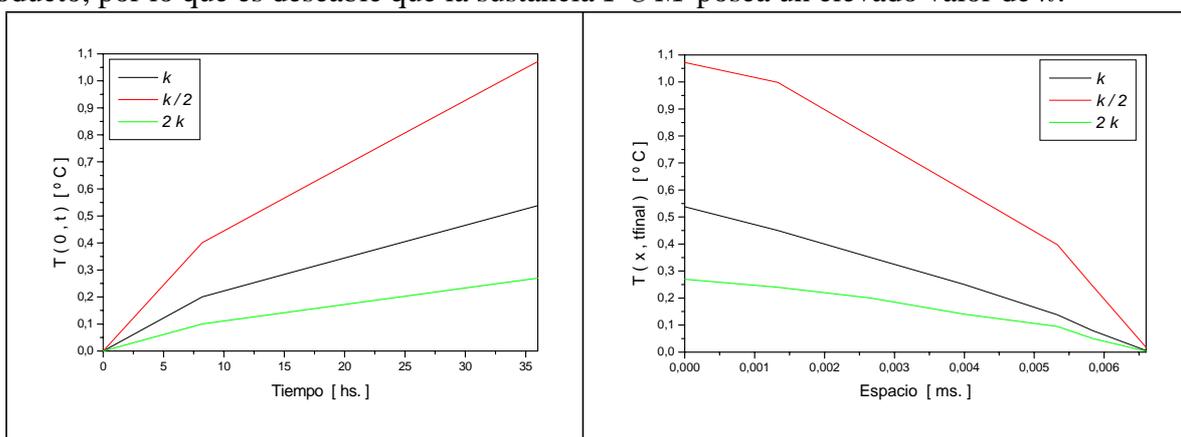


Fig. 5: Evolución de la temperatura en el borde y perfil final de temperatura en función del coeficiente  $k$ .

Las simulaciones numéricas se han efectuado utilizando los métodos analíticos aproximados mencionados en la Sección 2, método del balance integral (MBI), método cuasi-estacionario (MCE), método de Biot (MBi), y el método de diferencias finitas (MDF) de la Sección 3.

En la Tabla 2 se presenta un resumen de los resultados, pudiendo observarse los valores de la temperatura en el borde de contacto del  $PCM$  con el producto biológico en el tiempo final de almacenamiento ( $T(0, t_f)$ ), calculados a través de los diferentes métodos. La profundidad de penetración del frente de fusión obtenida por los diferentes métodos resulta ser la misma para cada sustancia. De la lectura de estos resultados puede concluirse que el material más adecuado tecnológicamente es la sal hidratada.

Sustancia	$T(0, t_f)$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]				Frente de Fusión [m] para todos los métodos
	MDF	MBI	MCE	MBi	
Gel	0.69	0.58	0.55	0.29	0.0076
Sal hidratada	0.55	0.45	0.44	0.22	0.0058
Parafina	2.99	2.89	2.44	2.43	0.0120

Tabla 2: Resultados de las simulaciones numéricas para los  $PCMs$

En las siguientes figuras se muestran las gráficas de los valores calculados a través de los distintos métodos, para el frente de fusión en función del tiempo, la evolución de la temperatura en el borde de contacto y el perfil de temperatura en el tiempo final, para cada una de las sustancias. Se observa que las gráficas del frente de fusión son coincidentes en todos los métodos.

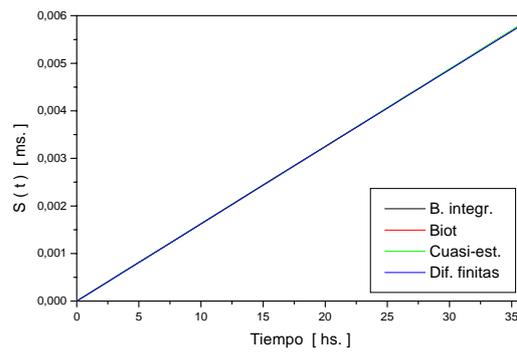


Fig.6 : Frente de fusión vs. el tiempo para la sal hidratada

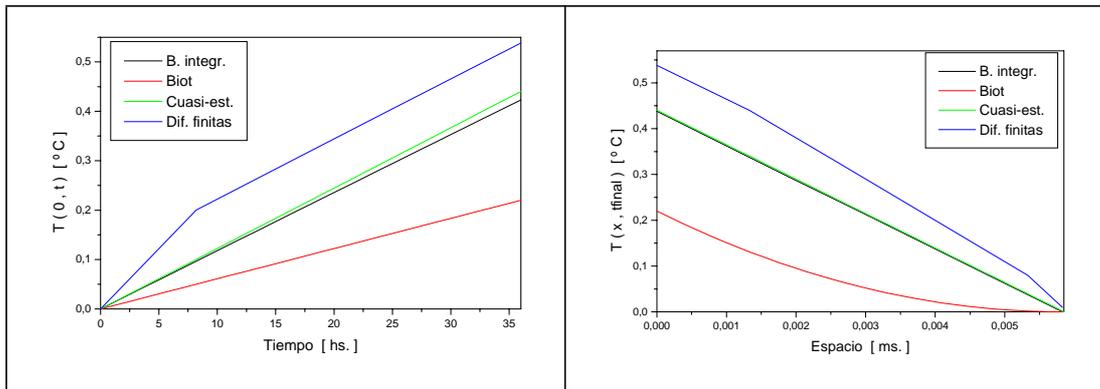


Fig. 7 : Evolución de la temperatura en el borde y perfil final de temperatura para la sal hidratada

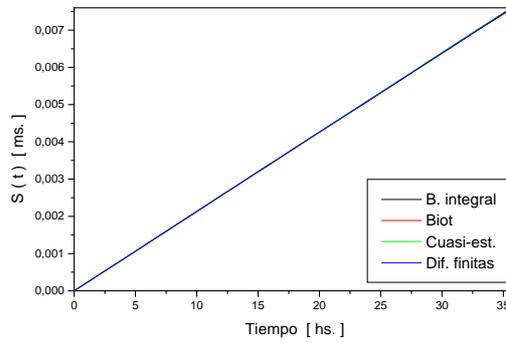


Fig.8 : Fronte de fusión vs. el tiempo para el gel

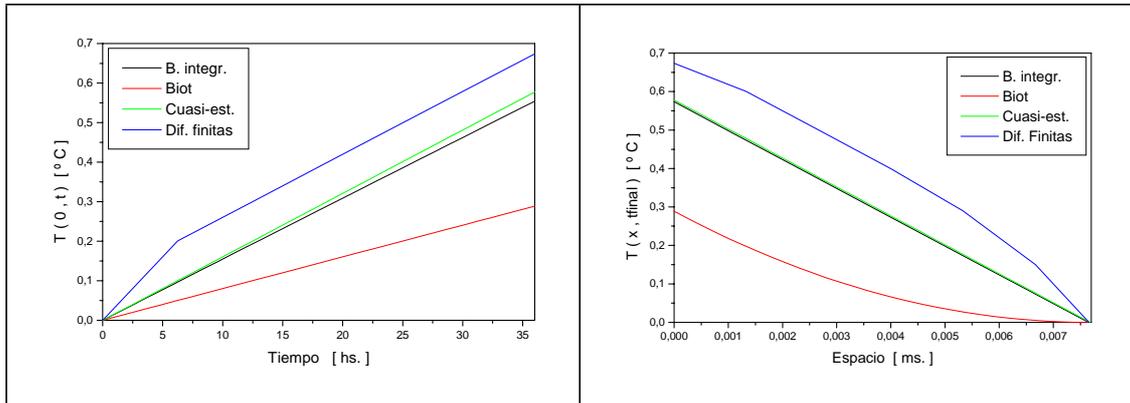


Fig. 9 : Evolución de la temperatura en el borde y perfil final de temperatura para el gel

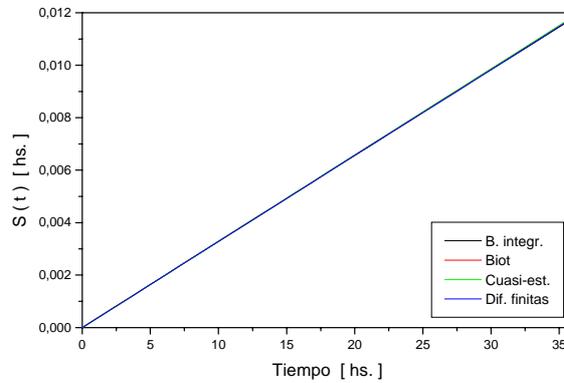


Fig.10 : Frente de fusión vs. el tiempo para la parafina

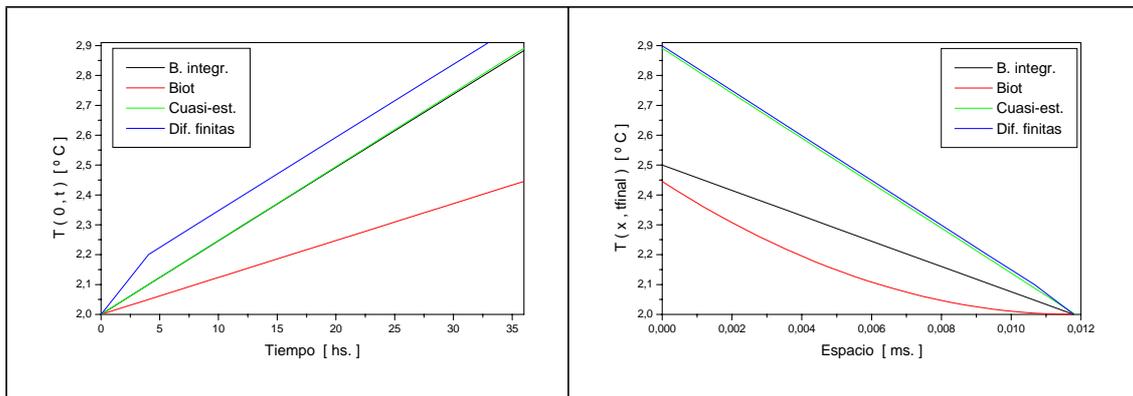


Fig. 11 : Evolución de la temperatura en el borde y perfil final de temperatura para la parafina

## 5 CONCLUSIONES

Se analizaron tres *PCMs* disponibles en el mercado, adecuados por su temperatura de cambio de fase. Se realizaron simulaciones numéricas de la evolución del frente de fusión, la temperatura en el borde de contacto y el perfil final de temperatura, utilizando métodos aproximados (balance integral de Goodman, variacional de Biot y cuasi-estacionario) y diferencias finitas. Los cálculos fueron hechos con los datos correspondientes al almacenamiento de espárragos, por tratarse de la sustancia biológica con una de las mayores tasas de respiración.

Fue estudiada la influencia de los coeficientes térmicos tanto en la penetración del frente de fusión como en la distribución de temperatura. El coeficiente de calor latente y la densidad resultaron ser los más influyentes. La conductividad térmica tiene gran importancia sólo en la determinación de la temperatura de borde, siendo deseable un valor elevado. La variación del coeficiente de calor específico no es significativa. Se estableció cuál de los *PCMs* considerados es el más conveniente tecnológicamente.

## 6 REFERENCIAS

- [1] V. Alexiades, A. Solomon, *Mathematical modeling of melting and freezing processes*, Hemisphere publishing corporation, Washington (1993)
- [2] ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning), *Handbook, Fundamentals SI Editions*, Chapter 30 (1989).
- [3] M.A. Biot, *Variational principles in heat transfer*, Clarendon Press (1970).
- [4] A. C. Boucíguez, L.T. Villa and M.A. Lara, "Análisis de sustancias de cambio de fase para su utilización en el envasado y transporte de productos alimenticios", *Actas CIAR 2001, VI Congreso Iberoamericano de aire acondicionado y refrigeración*, (9 pgs. en CD-Rom).
- [5] J.R. Cannon, *The one-dimensional heat equation*, Addison-Wesley (1984).
- [6] J. Douglas and T.M. Gallie, "On the numerical integration of a parabolic differential equation subject to a moving boundary condition", *Duke Math. J.*, **22**, 557-571 (1955).
- [7] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack and S. Al-Hallaj, "A review on phase change energy storage: materials and applications", *Energy Conversion and Management*, **45**, 1597-1615 (2004).
- [8] G.G. Garguichevich and M.C. Sanziel, "Una introducción general a la resolución aproximada del problema de Stefan unidimensional", *Cuadern. Inst. Mat. Beppo Levi*, **11**, 169-179 (1984).
- [9] T. R. Goodman, "The heat-balance integral and its applications to problems involving a change of phase", *Trans. of the ASME*, **80**, 335 – 342 (1958).
- [10] V.J. Lunardini, *Heat transfer with freezing and thawing*, Elsevier (1991)
- [11] M. Medina, A. Boucíguez and M. Lara, "Diseño de un embalaje para productos biológicos con absorción del calor de respiración a través de un material con cambio de fase", *ERMA. Energías Renovables y Medio Ambiente*, **14**, 39-44 (2004).
- [12] D. A. Tarzia, *A bibliography on moving - free boundary problems for the heat diffusion equation. The Stefan problem*, MAT - Serie A, **2** (2000), with 5869 titles on the subject, 300 pages. See [www.austral.edu.ar/MAT-SerieA/2\(2000\)/](http://www.austral.edu.ar/MAT-SerieA/2(2000)/)
- [13] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza and H. Mehling, "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications", *Applied Thermal Engineering*, **23**, 251-283 (2003).
- [14] M. Zerroukat and C. R. Chatwin, *Computational moving boundary problems*, John Wiley & Sons (1994).