



**XLV** Semana Nacional de  
**Energía Solar**  
MÉXICO, CDMX, DEL 4 AL 8 DE OCTUBRE 2021



## OBTENCIÓN DE UN COMPOSITO VERMICULITA-BACL<sub>2</sub> PARA SU USO EN REFRIGERADOR SOLAR

**Rubén J. Lara Luna, Onésimo Meza Cruz, Cristóbal Patiño Carachure, Iván E. Castro Cisneros, Sergio Martínez Vargas, José E. Flores Chan.**

Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Av. Central S/N esq. con fraccionamiento Mundo Maya, Ciudad del Carmen Campeche, 24327, México. Tel +55 938 3811018 ext. 1702 y 1703. 100104@mail.unacar.mx

**Francisco C. Martínez Tejeda.**

Departamento de Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica del Estado de Guerrero, Taxco de Alarcón, Guerrero, México.

### RESUMEN

El uso de la sal pura en sistemas de refrigeración, presenta problemas de aglomeración y baja conductividad térmica. Algunos autores han trabajado con una mezcla de una matriz con una sal pura, a esto se le conoce como "composito", estos mismos autores han propuesto varios compuestos para la síntesis de un "composito". En el presente trabajo se reporta la obtención de un composito, material hecho a base vermiculita y BaCl<sub>2</sub>. Se realizaron distintas muestras cada una con una variación en su porcentaje de sal, todas se han trabajado con 1gr de vermiculita y variando la cantidad de sal desde 0.6667gr hasta 3gr. Para la obtención del composito se trabajó con la metodología de impregnación en seco. Las muestras se caracterizarán mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), difracción de rayos x (DRX) y BET con esto se obtendrá la morfología y la composición química de cada muestra, con la finalidad de comprobar la impregnación de la sal dentro de los poros de la matriz inerte. Posteriormente se utilizará el composito en un reactor sólido-gas de un refrigerador que deberá funcionar con energía solar. Con la matriz (vermiculita) se busca evitar la aglomeración de la sal e incrementar la conductividad térmica de la misma. Con este composito se obtuvo el incremento de la capacidad de absorción, porosidad y área superficial. Al final del trabajo se propone una metodología para la obtención de compositos para reactores termoquímicos a utilizarse en refrigeradores solares.

### ABSTRACT

The use of pure salt in refrigeration systems presents agglomeration problems and low thermal conductivity. Some authors have worked with a mixture of a matrix with a pure salt, this is known as a "composite", these same authors have proposed several compounds for the synthesis of a "composite". In the present work, the obtaining of a composite, a material made from vermiculite and BaCl<sub>2</sub>, is reported. Different samples were made each one with a variation in its percentage of salt, all have been worked with 1gr of vermiculite and varying the amount of salt from 0.6667gr to 3gr. To obtain the composite, we worked with the dry impregnation methodology. The samples will be characterized by means of the scanning electron microscope (SEM), x-ray diffraction (XRD) and BET. With this, the morphology and chemical composition of each sample will be obtained, in order to verify the impregnation of the salt within the pores of the inert matrix. Subsequently, the composite will be used in a solid-gas reactor of a refrigerator that must work with solar energy. With the matrix (vermiculite) it is sought to avoid the agglomeration of the salt and increase its thermal conductivity. With this composition, an increase in absorption capacity, porosity and surface area was obtained. At the end of the work, a methodology is proposed to obtain composites for thermochemical reactors to be used in solar refrigerators.

Palabras clave: Vermiculita, BaCl<sub>2</sub>, composito, refrigeración, sorción, energía solar.



**XLV** Semana Nacional de  
**Energía Solar**  
MÉXICO, CDMX, DEL 4 AL 8 DE OCTUBRE 2021



## INTRODUCCIÓN

La generación de frío conlleva problemáticas de índole ambiental, económico y técnico. Es por ello por lo que el tema de la generación de frío sigue vigente y por ende se investigan y desarrollan técnicas alternativas a la de refrigeración por compresión. Entre estas alternativas, se encuentra la refrigeración por sorción, y a su vez ésta contiene una técnica denominada refrigeración termoquímica o refrigeración por absorción sólido-gas. Esta es una técnica promisoría debido a que su ciclo termodinámico no utiliza energía eléctrica, esto quiere decir que no utiliza equipos electromecánicos para mover el refrigerante, tales como bombas o compresores. La energía que acciona el ciclo de la refrigeración termoquímica es en forma de calor y ésta puede provenir de alguna fuente de energía renovable.

La sorción sólido-gas o termoquímica se caracteriza por la solubilidad que presentan los gases en estructuras sólidas, con la particularidad de generar una reacción química. En este tipo de reacciones químicas, se utilizan con frecuencia sales metálicas, en particular los halogenuros de metales alcalinos y alcalino-térreos, los cuales, en estado anhidro, pueden absorber grandes cantidades de amoníaco u otros refrigerantes (agua, alcoholes, aminas, etc.). Entre las sales que más se han utilizado, en las últimas dos décadas, están: el cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) [1],  $\text{SrCl}_2\text{-NH}_3$  [2] y el  $\text{BaCl}_2\text{-NH}_3$  [3], pero no son las únicas. Neveu P. y Castaing J. (1993) [4] reportan 36 reacciones sólido-gas, principalmente cloruros que reaccionan con amoníaco. Sin embargo, las sales mencionadas presentan problemáticas después de reaccionar con el amoníaco. La principal problemática de las sales puras es la conductividad térmica ya que es muy baja con valores entre 0.1 y 0.3  $\text{W/mK}$  [5], esto conduce a una baja transferencia de calor. Por otro lado, una vez que la sal ha reaccionado con el amoníaco se presenta la aglomeración, esto disminuye la transferencia de masa al interior de la sal. Con el objetivo de mejorar las condiciones de transferencia de calor y evitar la aglomeración, se han desarrollado materiales compuestos, mezclas entre las sales antes mencionadas y sólidos inertes como grafito expandido [6], vermiculita [7][8], carbón sunit y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8].

## SÍNTESIS DEL COMPOSITO

Se propusieron distintos porcentajes haciendo un barrido del 25 al 75%. Los porcentajes en peso se muestran en la Tabla 1, donde se utilizó 1 gr de vermiculita para todas las muestras variando solamente la composición de la sal ( $\text{BaCl}_2$ ), siendo esta última diluida en 5 ml de agua destilada en las primeras 2 muestras y en 15 ml de agua en el resto.

Tabla 1.- Composición, en peso y porcentual, de cada una de las muestras realizadas.

Muestra	% w (M)	% w (S)	w (gr)
1	60	40	0.667
2	40	60	1.5
3	60	40	0.667
4	50	50	1
5	40	60	1.5
6	25	75	3
7	60	40	0.667
8	50	50	1
9	40	60	1.5

Se utilizó la metodología “impregnación en seco” con la finalidad de obtener un material compuesto de vermiculita y  $\text{BaCl}_2$ , dicha metodología consiste en verter lentamente la sal, la cual fue previamente disuelta en agua creando así una salmuera, sobre las muestras de vermiculita previamente preparadas. Una vez preparadas las muestras se ingresan a un horno de convección y se dejan ahí durante 2 horas a 160 °C. Concluido ese tiempo se retiran del horno y se ingresan a un desecador de vacío para que se enfrien evitando el contacto con el ambiente. Es necesario mencionar que las muestras de vermiculita previamente pasan por el mismo procedimiento al que se someten una vez mezcladas con la salmuera con el objetivo de deshidratarlas, esto se realiza debido a que la vermiculita es un material muy absorbente siendo capaz de absorber el agua de la humedad del aire.

Una vez se obtuvieron las primeras muestras, con los resultados cualitativos se pudo percibir que con 5 ml de agua destilada no se impregnó la salmuera en su totalidad sobre la vermiculita por lo que se aumentó 5 ml de agua destilada en la siguiente prueba, este cambió

no representó una mejora. Finalmente, al trabajar con 15 ml se observó una mejor impregnación por lo que las posteriores muestras se trabajaron con este volumen. En la Figura 1 se puede observar la comparación de sintetizar el compuesto usando 5 ml (a) contra 15 ml (b) de salmuera, en esta última se puede apreciar la sal distribuida uniformemente sobre toda la muestra.



Figura 1.- a) Muestra 1 b) Muestra 7

## CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL

La caracterización química, morfológica y estructural de los composites se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, en las cuales se pudo identificar la diferencia entre las características principales del BaCl<sub>2</sub> y de la vermiculita. A la muestra también se le realizó la técnica BET, esta se aplica a los sistemas de absorción para cuantificar el área de superficie específica. Además de esta variable también se puede medir la distribución del tamaño de los poros. Esta información es útil en la evaluación del rendimiento del compuesto y la consistencia de síntesis, también para determinar la velocidad de absorción y de difusión en los poros del absorbente.

## RESULTADOS

En la Tabla 2 se presenta la medición del área superficial específica de la sal BaCl<sub>2</sub> y el compuesto Vermiculita(60%) + BaCl<sub>2</sub>(40%), utilizando la técnica BET. En esta tabla es posible observar el área superficial específica, el volumen y el radio de poro. Como referencia de trabajos previos de la medición del área superficial de la fase vermiculita natural se presenta en el primer renglón. Se puede notar que esta medición se encuentra aproximadamente alrededor del promedio estadístico de anteriores trabajos [9].

Tabla 2.- Datos de la muestra 6 obtenidos de BET.

Material	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro total (cm <sup>3</sup> /g)	Radio de poro promedio de desorción
Vermiculita [10]	13.70	-	-
BaCl <sub>2</sub>	22.18	0.05286	1.897
Vermiculita+BaCl <sub>2</sub>	12.4975	0.04099	1.8114

En la Figura 2 se muestra una gráfica obtenida de la caracterización del compuesto a través del método BET donde se pueden observar dos isotermas de absorción donde la relación entre la presión y el volumen absorbido de gas por un sólido, a temperatura constante, proporciona la capacidad de absorción. La prueba se le realizó a la sal pura BaCl<sub>2</sub> y al compuesto propuesto (muestra 1), dando como capacidad de absorción un valor máximo aproximado de 6 cm<sup>3</sup>/g y 25 cm<sup>3</sup>/g respectivamente. Con estos valores se puede apreciar que al agregar vermiculita a la sal pura se puede incrementar la cantidad de fluido que se puede absorber por cada gramo de compuesto. El objetivo principal de agregar una matriz porosa a una sal inorgánica es el de evitar que la sal, después de varios ciclos de refrigeración, se conglomere y reduzca su eficiencia de absorción, otro objetivo sería el de mejorar su conductividad térmica y al mejorar sus propiedades de absorción,



**XLV** Semana Nacional de  
**Energía Solar**  
MÉXICO, CDMX, DEL 4 AL 8 DE OCTUBRE 2021



como en este caso, se obtendría un mejor resultado, esta última variable proporcionaría un incremento en el volumen de refrigerante que el compuesto es capaz de absorber/desorber dentro del sistema y de esta forma mejorar el rendimiento del ciclo.

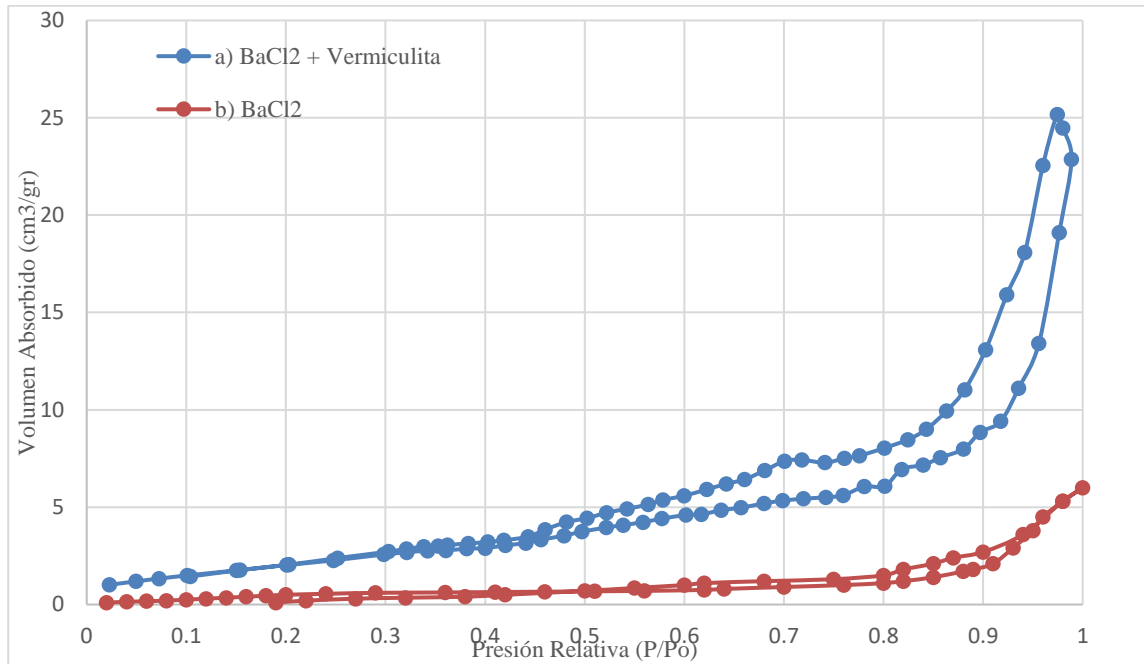


Figura 2.- Isothermas obtenida a través de BET a) BaCl<sub>2</sub> [11] b) Compósito

La Figura 3 muestra los patrones de DRX de las diferentes muestras sometidas al método de impregnación. Los patrones a) y b) corresponden a las muestras de partida, de las cuales se pueden apreciar los picos característicos de las fases vermiculita y sal de BaCl<sub>2</sub>. Con respecto a lo obtenido en las muestras de partida se obtuvieron resultados semejantes a los obtenidos por otros autores [12] [13]

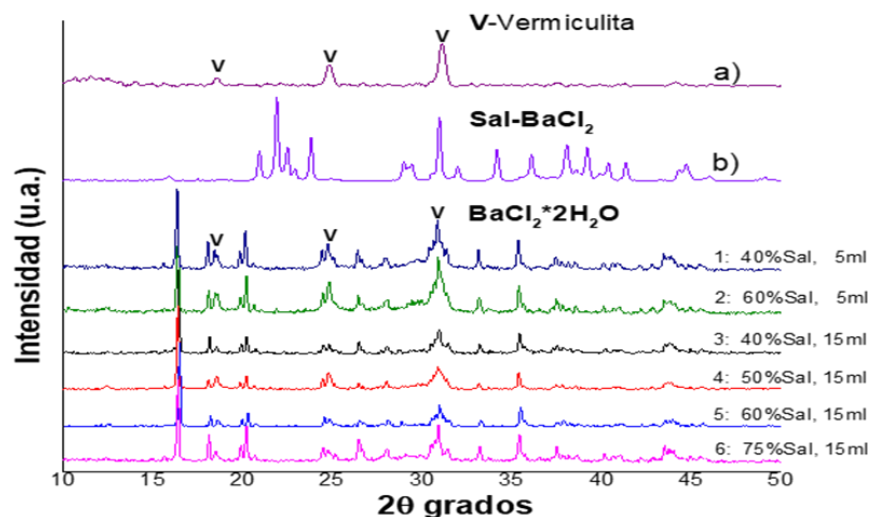


Figura 3.- Patrones de DRX correspondientes a las muestras del 1 al 6.



Para las muestras cuya impregnación se utilizó una variación de concentración de 40, 50, 60 y 75 % de sal diluida en 15 ml de agua destilada, se presentan en los difractogramas 3, 4, 5 y 6 respectivamente. En estos difractogramas debido a la disminución de la intensidad de los picos de la fase vermiculita se puede observar que la fase  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  aparece en mayor proporción y conforme incrementa el porcentaje de sal, se observa la disminución sistemática de la fase vermiculita, por lo tanto, la impregnación para estas condiciones depende directamente del incremento de la concentración de sal sobre la vermiculita. También, es importante mencionar que experimentalmente, con una salmuera, las partículas de  $BaCl_2$  fueron vertidas sobre la vermiculita, por lo que la sal se encuentra dispersa sobre toda la superficie de la vermiculita encapsulando las partículas cerámicas, promoviendo así, la síntesis de un compuesto con mayor impregnación de sal. Conforme se agrega mayor relación de sal, mayor es el espesor o recubrimiento de sal sobre las partículas de vermiculita, esto se comprueba con la desaparición de los picos de la vermiculita, es decir ese espesor no permite el paso de los DRX que le permita difractar a la fase vermiculita.

Para observar de manera directa la morfología, textura y composición química de la superficie de la vermiculita recubierta de sal, se llevó a cabo la microscopía electrónica de barrido (MEB). Se determinó el valor cuantitativo de la sal impregnada, para esto se utilizó los resultados estadísticos de varios análisis químicos realizados en diferentes regiones de las muestras presentadas en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados porcentuales de los elementos presentes en los compositos

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
Compuestos	Porcentajes de preparación				
Vermiculita (%)	60	40	40	50	40
$BaCl_2$ (%)	40	60	60	50	60
Elemento	[norm. wt.%]				
Oxígeno	64.10141174	51.0394067	38.64008767	54.77164267	44.70909278
Magnesio	5.05545726	3.45716858	1.844765524	3.287749105	1.463185451
Silicio	6.947793366	4.460702845	2.23980832	4.471511275	2.949108938
Cloro	4.544398425	11.31071233	16.35742296	11.09695101	13.71854857
Calcio				0.885021668	
Hierro	4.406135413	3.939626225	2.819174688	3.935542019	3.96975366
Bario	13.28855716	24.56255233	37.67053395	20.72253679	32.7937604
Aluminio	1.656246635	1.229830989	0.428206885	0.829045466	0.396550193
Suma	100	100	100	100	100
$BaCl_2$	17.83295559	35.87326466	54.02795691	31.8194878	46.51230898
% Impregnación	44.58238897	59.78877443	90.04659485	63.63897559	77.52051496

El valor de la última fila de la Tabla 3 representa el porcentaje real de impregnación respecto al total de sal utilizada. Por ejemplo, para la muestra 1 sólo el 44% del total de sal utilizada se quedó impregnada en el compuesto, es decir que menos del 50% de la sal que se empleó para la síntesis fue aprovechada. Se puede observar como la muestra 1 y 2 son las que menor % Impregnación presentan, se debe recordar que estos dos compositos son los que se sintetizaron con 5 ml de agua, mientras que el resto se sintetizaron con 15 ml de agua, uno de ellos alcanzando el 90% de impregnación.

## CONCLUSIONES

La implementación de compositos a los sistemas de refrigeración resultaría en una práctica viable ya que la combinación de una matriz porosa con una sal inorgánica presenta mejoras como en la porosidad, permeabilidad y conductividad térmica. Con los resultados del BET se obtuvo que la capacidad de absorción del  $BaCl_2$  se mejoró poco más de 4 veces al combinarlo con una matriz porosa, en este caso la vermiculita.

Un punto importante durante la síntesis de los compositos es asegurar que la mayor cantidad de sal utilizada se impregne en la matriz, de esta forma se pueden obtener mejores compositos y mejorar la metodología de síntesis. En este trabajo se pudo observar que la cantidad de agua con la que se mezcla la sal para preparar la salmuera es importante debido a que con menor volumen se obtuvo menor impregnación que al utilizar un mayor volumen de agua.

En el DRX se observa que el composito completamente molido muestra la presencia de ambos compuestos (vermiculita y  $\text{BaCl}_2$ ) es decir, cuanto más fino se presente el composito, la sal que esta sobre las partículas de vermiculita se estaría desprendiendo.

De los resultados de DRX y MEB se puede deducir que cuando se incrementa la concentración de  $\text{BaCl}_2$  diluida en 15 ml de agua, se incrementa la impregnación. Se debe señalar que la vermiculita, como todo material, posee un límite de impregnación, ese valor dependerá y se podrá conocer a partir del área de superficie.

Estos resultados también sugieren que al disminuir la cantidad de agua a diluir con la concentración de  $\text{BaCl}_2$  la salmuera tiende a aglomerarse, motivo por el cual no es posible su dispersión homogénea sobre la superficie de la vermiculita.

Tanto de forma cualitativa con el DRX y el MEB como de forma cuantitativa con el MEB se comprobó que las muestras sintetizadas con más cantidad de agua presentan un mayor porcentaje de impregnación de sal sobre la superficie de la vermiculita estos andan en un rango del 63 al 90%.

## REFERENCIAS

- [1] S. O. Enibe and O. C. Iloje, "Transient analysis and performance prediction of a solid absorption solar refrigerator," *Sol. Energy*, vol. 61, no. 1, pp. 43–59, 1997.
- [2] K. N. M. Rao, R. M. Gopal, and S. Bhattacharyya, "Analysis of a  $\text{SrCl}_2\text{-NH}_3$  solid sorption refrigeration system," *Int. J. Low-Carbon Technol.*, vol. 10, no. 4, pp. 365–373.
- [3] C. Rivera, I. Pilatowsky, E. Méndez, and W. Rivera, "Experimental study of a thermo-chemical refrigerator using the barium chloride-ammonia reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 15 SPEC. ISS., pp. 3154–3158, 2007.
- [4] P. Neveu and J. Castaing, "Solid-gas chemical heat pumps: Field of application and performance of the internal heat of reaction recovery process," *Heat Recover. Syst. CHP*, vol. 13, no. 3, pp. 233–251, 1993.
- [5] R. Wang, L. Wang, and J. Wu, *Adsorption Refrigeration Technology: Theory and Application*. 2014.
- [6] T. X. Li, R. Z. Wang, J. K. Kiplagat, and L. W. Wang, "Performance study of a consolidated manganese chloride-expanded graphite compound for sorption deep-freezing processes," *Appl. Energy*, vol. 86, no. 7–8, pp. 1201–1209, 2009.
- [7] Y. Zhong, R. E. Critoph, R. N. Thorpe, Z. Tamainot-Telto, and Y. I. Aristov, "Isothermal sorption characteristics of the  $\text{BaCl}_2\text{-NH}_3$  pair in a vermiculite host matrix," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, no. 14–15, pp. 2455–2462, 2007.
- [8] J. V. Veselovskaya, M. M. Tokarev, and Y. I. Aristov, "Novel ammonia sorbents 'porous matrix modified by active salt' for adsorptive heat transformation: 1. Barium chloride in various matrices," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, no. 6–7, pp. 584–589, May 2010.
- [9] Rafael Diaz, "Ficha Técnica del  $\text{BaCl}_2$ ," *Cloruro de Bario ( $\text{BaCl}_2$ ): fórmula, propiedades, usos y riesgos*. <https://www.lifeder.com/cloruro-de-bario/>.
- [10] M. C. Shinzato, R. Hypolito, and J. V. Valarelli, "Utilização de Vermiculita na Retenção de Íons Metálicos," *An. Acad. Bras. Cienc.*, vol. 71, no. 3, pp. 398–407, 1999.
- [11] L. Wang, L. Chen, H. L. Wang, and D. L. Liao, "The adsorption refrigeration characteristics of alkaline-earth metal chlorides and its composite adsorbents," *Renew. Energy*, vol. 34, no. 4, pp. 1016–1023, 2009.
- [12] L. Gordeeva, A. Grekova, T. Krieger, and Y. Aristov, "Composites 'binary salts in porous matrix' for adsorption heat transformation," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 50, no. 2, pp. 1633–1638, 2013.
- [13] A. D. Grekova, J. V. Veselovskaya, M. M. Tokarev, T. A. Krieger, A. N. Shmakov, and L. G. Gordeeva, "Ammonia sorption on the composites ( $\text{BaCl}_2\text{+BaBr}_2$ ) inside vermiculite pores," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 448, no. 1, pp. 169–174, 2014.