UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Edile

Caratterizzazione dei principali zuccheri derivati da alcohol per applicazioni di accumulo termico

Relatore:

Prof. Giovanni Di Nicola

Tesi di laurea di:

Alessio Di Sipio

A.A. 2019 / 2020

INDICE

Introduzione

1. Stato dell'arte

2. Materiali a cambiamento di fase (PCM)

2.1 Proprietà termo fisiche analizzate

3.Eritritolo

3.1 Caratteristiche generali

3.2 Analisi dei dati in letteratura

3.3 Cicli di utilizzo

3.4 Riepilogo e confronto

4. Xilitolo

4.1 Caratteristiche generali

4.2 Analisi dei dati in letteratura

4.3 Cicli di utilizzo

4.4 Riepilogo e confronto

5. Mannitolo

5.1 Caratteristiche generali

5.2 Analisi dei dati in letteratura

5.3 Cicli di utilizzo

5.4 Riepilogo e confronto

6. Sorbitolo

6.1 Caratteristiche generali

6.2 Analisi dei dati in letteratura

6.3 Cicli di utilizzo

6.4 Riepilogo e confronto

7.Dulcitolo

7.1 Caratteristiche generali

7.2 Analisi dei dati in letteratura

7.3 Cicli di utilizzo

7.4 Riepilogo e confronto

8. Inositolo

8.1 Caratteristiche generali

8.2 Analisi dei dati in letteratura

8.3 Cicli di utilizzo

8.4 Riepilogo e commento

9. Miscele

9.1 Galattitolo/Mannitolo

9.2 Eritritolo/Xilitolo, Eritritolo/Sorbitolo, Xilitolo/Sorbitolo

9.3 Miscele di Xilitolo, Sorbitolo, Mannitolo, Eritritolo, Dulcitolo

10. Conclusioni

Bibliografia

Lista delle figure:

Figura 1: Classificazione dei materiali a cambiamento di fase

Figura 2: Struttura molecolare 3D di eritritolo

Figura 3: Struttura molecolare 3D dello xilitolo

Figura 4: Struttura molecolare 3D del mannitolo

Figura 5: Struttura molecolare 3D del sorbitolo

Figura 6: Struttura molecolare 3D del dulcitolo

Figura 7: Struttura molecolare 3D dell’inositolo

Lista delle tabelle

Tabella 1: Riepilogo proprietà misurate [2]

Tabella 2: Riepilogo proprietà misurate [3]

Tabella 3: Riepilogo proprietà misurate [4]

Tabella 4: Riepilogo proprietà misurate [5]

Tabella 5: Riepilogo proprietà misurate [6]

Tabella 6: Riepilogo proprietà misurate [7]

Tabella 7: riepilogo proprietà misurate [8]

Tabella 8: Riepilogo proprietà misurate [9]

Tabella 9: Riepilogo proprietà misurate [10]

Tabella 10: Cicli di utilizzo [11]

Tabella 11: Cicli di utilizzo [12]

Tabella 13: Cicli di utilizzo [13]

Tabella 14: Sintesi dati Eritritolo in letteratura

Tabella 15: Riepilogo proprietà misurate [29]

Tabella 16: Riepilogo Proprietà misurate [30]

Tabella 17: Riepilogo proprietà misurate [31]

Tabella 18: Riepilogo proprietà misurate [31]

Tabella 19: Sintesi dati Xilitolo in letteratura

Tabella 20: Riepilogo proprietà misurate [30]

Tabella 21: Riepilogo proprietà misurate [34]

Tabella 22: Riepilogo proprietà misurate [35]

Tabella 23: Riepilogo proprietà misurate [36]

Tabella 24: Cicli di utilizzo [37]

Tabella 25: Cicli di utilizzo [38]

Tabella 26: Cicli di utilizzo [39]

Tabella 27: Cicli di utilizzo [40]

Tabella 28: Sintesi dati Mannitolo in letteratura

Tabella 29: Riepilogo proprietà misurate [44]

Tabella 30: Riepilogo proprietà misurate [45]

Tabella 31: Sintesi dati Sorbitolo in letteratura

Tabella 32: Riepilogo proprietà misurate [48]

Tabella 33: Riepilogo proprietà misurate [40]

Tabella 34: Riepilogo proprietà misurate [49]

Tabella 35: Cicli di utilizzo [48]

Tabella 36: Cicli di utilizzo [50]

Tabella 37: Cicli di utilizzo [51]

Tabella 38: Sintesi dati Dulcitolo in letteratura

Tabella 39: Riepilogo proprietà misurate [52]

Tabella 40: Riepilogo proprietà misurate [40]

Tabella 41: Cicli di utilizzo [50]

Tabella 42: Cicli di utilizzo [40]

Tabella 43: Sintesi dati Inositolo in letteratura

Tabella 44: Riepilogo dati miscela [53]

Tabella 45: Cicli di utilizzo della miscela [53]

Tabella 46: Riepilogo dati miscele [54]

Tabella 47: Riepilogo dati miscele [55]

Introduzione

In questo lavoro si andrà ad effettuare una caratterizzazione di alcuni materiali a cambiamento di fase (PCM). Verranno descritti i principali lavori in letteratura riportando le proprietà fisiche e chimiche associate ad ogni sostanza presa in considerazione. Verrà spiegato il concetto di accumulo termico, saranno descritti i materiali a cambiamento di fase oggetto di questo lavoro e saranno riportati i confronti fatti tra le sostanze.
Nel primo capitolo di introdurrà il concetto di risparmio energetico associato allo sviluppo sostenibile.
Nel secondo capitolo si introducono i materiali a cambiamento di fase di cui verranno riportate le caratteristiche termiche, fisiche, cinetiche ed economiche. Verranno classificati i PCM in funzione della natura materiale distinguendoli in organici, inorganici ed eutettici e in funzione della temperatura di fusione.
Dal terzo capitolo all'ottavo si descriveranno nel dettaglio i materiali scelti identificandoli negli zuccheri derivati da alcohol, nello specifico Eritritolo, Xilitolo, Mannitolo, Dulcitolo, Sorbitolo e Inositolo. Per ogni sostanza si troverà una descrizione generale contenente la composizione chimica, la massa molare e da dove è possibile ricavarla in natura. Verranno descritti i lavori presenti in letteratura dove sono stati impiegati gli zuccheri presi in esame con particolare interesse rivolto alle proprietà misurate e all'applicazione finale. Verranno riportate tabelle riepilogative di tali proprietà e ci saranno tabelle per descrivere come queste proprietà si modificano, generalmente in modo negativo, con il passare dei cicli di utilizzo del materiale.
L'ultimo capitolo è stato dedicato alla descrizione di alcune miscele eutettiche presenti in letteratura, per le quali sono state riportati valori di purezza, entalpia di fusione, calore specifico e prezzo dei componenti.

Capitolo 1

Stato dell'arte

L'energia è sempre stata una fonte imprescindibile per lo sviluppo della società umana, a partire dalle piccole applicazioni ad uso personale fino ai grandi progetti internazionali. Ma l'energia, intesa come derivato dei combustibili tradizionali, è una risorsa limitata: per questo gli scienziati di tutto il mondo sono alla ricerca di fonti di energia nuove e rinnovabili. La più utilizzata a questo scopo è sicuramente l'energia solare: la quantità che ne arriva sul suolo terrestre è enorme, circa diecimila volte superiore a tutta l'energia usata dall'umanità nel suo complesso, ma poco concentrata, nel senso che è necessario raccogliere energia da aree molto vaste per averne quantità significative, ed è piuttosto difficile da convertire in energia facilmente sfruttabile con efficienze accettabili. Per il suo sfruttamento inoltre occorrono prodotti tecnologici in genere di costo elevato che rendono attualmente l'energia solare notevolmente costosa rispetto ad altri metodi di produzione di energia. La problematica del costo è estendibile a tutte le fonti rinnovabili. L'energia solare è anche caratterizzata dall'intermittenza dell'erogazione, causata dalla variazione delle condizioni atmosferiche.
Perciò nell'ultimo decennio si pone particolare attenzione ed interesse verso i nuovi concetti di accumulo di energia e le relative tecnologie.
Alcuni ricercatori osservano come l'accumulo termico sia una tecnologia straordinaria, con benefici quali la riduzione di costo dell'energia, maggiore flessibilità dei processi di produzione dell'energia, riduzione dei costi di esercizio degli impianti, riduzione della taglia degli impianti a parità di potenza prodotta, maggior efficienza ed efficacia degli impianti, maggiore qualità dell'aria per la riduzione di emissioni inquinanti, riduzione dell'effetto serra, risparmio delle scorte di combustibili fossili.
Le tecnologie disponibili a questo scopo sono molteplici, con caratteristiche di rendimento, di tempi e modalità di risposta ai cambiamenti della domanda molto diversi, e la scelta tra le diverse soluzioni dipende da fattori sia tecnici che economici.
I sistemi di accumulo attualmente diffusi possono conservare l'energia sotto forme diverse: chimica, meccanica (potenziale o cinetica), magnetica e termica.
Nello specifico l'accumulo di energia termica può essere assimilato ad una variazione dell'energia interna del materiale in forma di calore sensibile, calore latente, energia termochimica o una combinazione di questi fenomeni.
Nell' accumulo di calore sensibile (SHTES, sensibile heat thermal energy storage) l'energia viene accumulata mediante variazione della temperatura di un mezzo liquido (acqua, olio) o solido (roccia, mattoni, sabbia, terreno) senza alcun cambiamento di fase nell'intervallo di temperature del processo. Ciò che varia è quindi l'energia interna del mezzo accumulatore.

Nell’accumulo termochimico (thermochemical energy storage, TES) i sistemi termochimici si basano sull’energia assorbita e rilasciata durante la rottura e la formazione dei legami molecolari all’interno di una reazione chimica completamente reversibile (RTR, reversibile thermochemical reactions).
Solitamente vengono accoppiati ad un ricevitore solare che provvede al calore necessario ad innescare la reazione chimica endotermica.
Lo stoccaggio del calore latente, invece, è uno dei metodi più efficienti basato sull’assorbimento o rilascio di calore utilizzando materiali a cambiamento di fase(PCM) da solido a liquido o da liquido a gas o viceversa, senza significative variazioni della temperatura, ossia quasi isotermicamente. Tali materiali vengono comunemente definiti PCM, phase change materials.

Capitolo 2

Materiale a cambiamento di fase (PCM)

La materia ha quattro stati: solido, liquido, gas e plasma. Quando un materiale si converte da uno stato a un altro, questo processo viene chiamato cambio di fase. Esistono quattro tipi di cambiamento di fase: solido a liquido, liquido a gas, solido a gas e solido a solido. Durante il cambiamento di fase Il calore viene assorbito o rilasciato e questo prende il nome di calore latente. Il PCM che può convertire da solido a liquido o da liquido a solido è il materiale più frequentemente utilizzato e adatto per la produzione di accumulo di calore e tessuti e abbigliamento termoregolati.
Le modalità di trasferimento del calore dipendono fortemente dalla fase delle sostanze coinvolte nei processi di trasferimento del calore: per le sostanze solide, la modalità predominante di trasferimento di calore è la conduzione; per i liquidi, predomina il trasferimento di calore per convezione, e per i vapori la convezione e la radiazione. Quando viene raggiunta la temperatura di fusione di un PCM durante il processo di riscaldamento, si verifica il passaggio di fase dal solido al liquido. Durante questo cambio di fase, il PCM assorbe grandi quantità di calore latente dall'area circostante. Il PCM può essere ripetutamente convertito tra fasi solida e liquida per assorbire, immagazzinare e rilasciare calore o freddo durante tali conversioni di fase.
Per le loro capacità i PCM sono stati ampiamente utilizzati nei sistemi di accumulo termico a calore latente per pompe di calore, ingegneria solare e applicazioni di controllo termico di veicoli spaziali. Negli ultimi dieci anni sono stati studiati gli usi dei PCM per le applicazioni di riscaldamento e raffreddamento degli edifici. Esistono numerosi PCM che si sciolgono e si solidificano a una vasta gamma di temperature, rendendoli attraenti in numerose applicazioni.
I PCM da utilizzare dovrebbero avere le seguenti proprietà: [1]
-proprietà termiche come temperature di transizione di fase adatta, calore latente elevato e buon trasferimento di calore quindi elevata conduttività termica
-proprietà fisiche come equilibrio di fase favorevole, alta densità e bassa pressione di vapore
-proprietà cinetiche: nessun raffreddamento eccessivo e tasso di cristallizzazione sufficiente
-proprietà chimiche: stabilità chimica a lungo termiche, nessuna tossicità, nessun rischio di incendio
-proprietà economiche: abbondanza, disponibilità e costo non eccessivo.
La maggior parte dei materiali a cambiamento di fase non soddisfa i requisiti richiesti perciò è necessario utilizzare i materiali disponibili e cercare di compensare le mancanze con una progettazione del sistema adeguata.
I materiali a cambiamento di fase possono essere classificati come mostrato in figura:

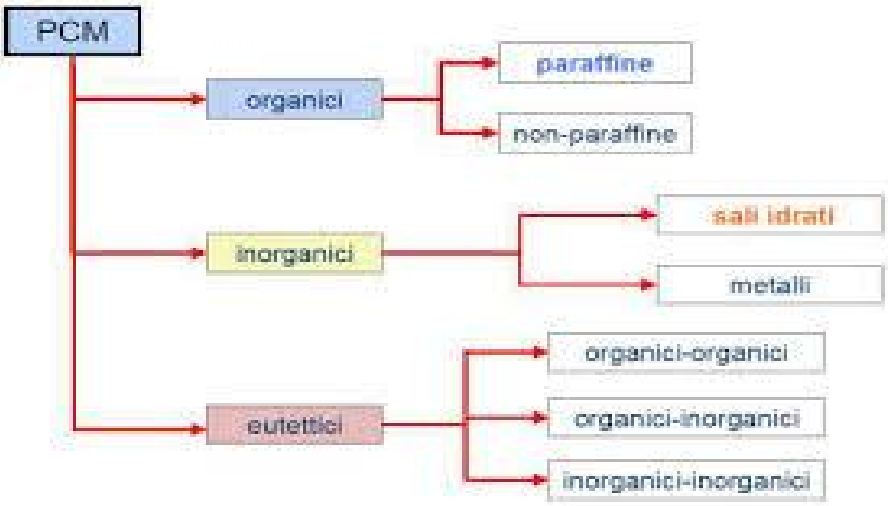

Fig.1 Classificazione dei materiali a cambiamento di fase

Nel gruppo dei PCM organici non paraffinici possiamo includere gli zuccheri alcolici o polialcoli (come Eritritolo, Xilitolo, Dulcitolo, Sorbitolo, Inositolo, Mannitolo). Alcune caratteristiche comuni a questi materiali organici sono: l'alto calore di fusione, l'infiammabilità, bassa conducibilità termica, vari livelli di tossicità, instabilità alle alte temperature.
Le tecniche attualmente più utilizzate per misurare il calore latente di fusione dei PCM e la corrispondente temperatura sono: l'analisi termica differenziale (DTA) e il calorimetro a scansione differenziale (DSC). In queste tecniche i materiali sono riscaldati a velocità costante.

2.1 Proprietà termofisiche analizzate

Calore latente di fusione (latent heat of fusion): quantità di energia necessaria per fondere un grammo di sostanza alla temperatura di fusione. Unità di misura J/g o kJ/kg
Punto di fusione (melting point): temperatura e pressione alla quale si ha il processo di fusione

Conducibilità termica (thermal conductivity): misura l'attitudine a trasmettere calore. Dipende dalla natura del materiale, unità di misura: W/m·K

Densità: è il rapporto tra la massa e il volume della sostanza, unità di misura: kg/m^3

Calore specifico: corrisponde alla quantità di energia assorbita o ceduta da 1 kg di sostanza durante un aumento di temperayura di un K o °C .

Viscosità dinamica (dynamic viscosity): è una misura della resistenza di un fluido a fluire quando è applicato uno sforzo tangenziale. Unità di misura m^2/s

Diffusività termica (thermical diffusivity): descrive quanto rapidamente un materiale reagisce ad una variazione di temperatura, unità di misura m^2/s .

Capitolo 3

Eritritolo

3.1 Caratteristiche generali

L'eritritolo è un polialcol naturalmente presente nella frutta e nei cibi fermentati. È utilizzato come dolcificante naturale in quanto ha zero calorie e un ottimo sapore, privo di retrogusti.
Come additivo alimentare l'eritritolo può svolgere diverse funzioni, ma viene impiegato soprattutto come dolcificante: il profilo aromatico è molto simile al saccarosio, con un potere dolcificante pari a circa il 60-70% e questo lo rende un'utile alternativa allo zucchero tradizionale; usato in combinazione a dolcificanti intensivi può aumentare la dolcezza degli ingredienti, aggiungere corposità e mascherare retrogusti indesiderati.
La sua massa molare è 122,12 g · mol^{-1} e densità di massa 1450 kg · m^{-3}. L'eritritolo, una polvere cristallina inodore, può anche essere caratterizzato da altri parametri fisici come la temperatura di fusione (121 ° C) e la temperatura di ebollizione (329 ° C). La sostanza può essere utilizzata per l'accumulo di energia negli scambiatori di calore a base di vari oli o acqua. La temperatura di fusione Θ = 118 ° C, capacità termica specifica cp = 2.70 kJ/· kg $^{-1}$, densità di massa 1450 kg · m^{-3}, capacità di calore latente 340 kJ/kg^{-1}, capacità termica volumetrica 493 MJ/m^{-3}.
La sua struttura molecolare è formata da 4 atomi di Carbonio,10 atomi di Idrogeno e 4 atomi di Ossigeno; la struttura 3D è rappresentata in figura:

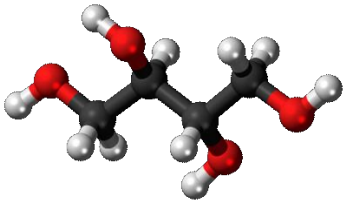

Fig.2 Struttura 3D della molecola dell'Eritritolo.

Il processo commerciale utilizzato per elaborare l'eritritolo è una fermentazione del lievito naturale *Moniliella pollinis.* Fu isolato per la prima volta dal polline fresco trovato in un nido d'ape. E' il primo poliolo prodotto commercialmente con un processo di fermentazione del tutto naturale: il materiale di partenza è una soluzione ricca di destrosio o saccarosio che viene fermentata per produrre una miscela di polioli. Può essere prodotta a livello industriale da substrati zuccherini (amido, glucosio, saccarosio, ecc.) tramite fermentazione microbica ad opera di lieviti osmofili selezionati, ma il processo risulta più complesso e costoso.

3.2 Analisi dei dati in letteratura

Vivekananthan M. et al [2] hanno dimostrato che l'eritritolo disperso in grafene potrebbe essere considerato un potenziale materiale a cambiamento di fase per applicazioni di accumulo di energia termica a media temperatura.

Quando il grafene è stato miscelato all'eritritolo puro, con una frazione in peso di 0,1, la conducibilità termica è aumenta a 0,822 W/m·°C rispetto ad un valore di riferimento dell'eritritolo puro di 0,733 W/m·°C. E' stato osservato che con l'aumento della concentrazione di grafene nell'eritritolo aumenta il calore latente di fusione e diminuisce la temperatura di fusione. Gli altri valori possono essere consultati nella tabella seguente.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	149-32-6	
Chemical formula	$C_4H_{10}O_4$	
Molecular weight	122,2	(g/mol)
Latent heat of fusion	322,10-338,60	(kJ/kg)
Melting point	120,01-127,12	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	0,822	
Liquid	0,326	
Density		(kg/m³)
Solid	1480	
Liquid	1300	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	1,35	
Liquid	2,74	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.1 Riepilogo proprietà misurate [2]

E' stato condotto uno studio sperimentale[3] sull'accumulo di calore latente con uno scambiatore a fascio tubiero verticale utilizzando l'eritritolo come mezzo di accumulo e l'aria come fluido termo-vettore per valutare il comportamento termico e le prestazioni di trasferimento di calore.
Sono stati ottenuti i seguenti valori: l'eritritolo si scioglie a 120,39°C con calore latente di 319,5 kJ/kg. La conduttività termica allo stato solido diminuisce linearmente da 0.76 a 0.68 W/m·K all'aumentare della temperatura da 15°C a 60 °C, viceversa allo stato liquido aumenta all'aumentare della temperatura.
La viscosità dell'eritritolo liquido diminuisce da 0.030 a 0.010 Pa·s quando la temperatura aumenta da 120°C a 170°C.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	149-32-6	
Chemical formula	$C_4H_{10}O_4$	
Molecular weight	122,2	(g/mol)
Latent heat of fusion	319,5	(kJ/kg)
Melting point	120,39	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)

Solid	0,68 (at 60°C)	
Liquid	0,35 at (160°C)	
Density		(kg/m³)
Solid	-	
Liquid	-	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	-	
Liquid	-	
Dynamic viscosity	0,030 at (120°C)	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.2 Riepilogo proprietà misurate [3]

S.D.Sharmaa, Takeshi Iwatab et al. [4] hanno studiato le prestazioni termiche di un prototipo di fornello solare basato su un collettore a tubi evacuati utilizzando l'eritritolo, con le seguenti proprietà riportate in tabella n.3, come materiale di accumulo.
Sono stati condotti esperimenti di cottura e processi di conservazione del PCM a mezzogiorno e di sera. Si è concluso che l'eritritolo è un PCM promettente per la cottura solare.

Tab.3 Riepilogo proprietà misurate [4]

Parameters	Values	Unit
CAS Number	149-32-6	
Chemical formula	$C_4H_{10}O_4$	
Molecular weight	122,2	(g/mol)
Latent heat of fusion	339,8	(kJ/kg)
Melting point	118	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	-	
Liquid	0,326	
Density		(kg/m³)
Solid	1480	
Liquid	1300	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	1,38	
Liquid	2,76	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

L'eritritolo è stato studiato da Akihide Kaizawaa et al. [5] utilizzando un sistema di trasferimento termico che utilizza uno scambiatore di calore diretto con una struttura estremamente semplice per immagazzinare e rilasciare il calore latente.
Lo scopo è stato quello di studiare i comportamenti termici e di flusso. All'inizio sono stati osservati molti canali HTO (Heat transfer oil) nel solido, che hanno causato un elevato tasso di accumulo di calore; mentre nella fase finale il tasso di accumulo di calore era

estremamente ridotto. Ciò ha determinato la formazione di una zona morta per l'eritritolo solido nella parte inferiore di entrambe le estremità del contenitore a causa della distribuzione non uniforme dell'HTO; di conseguenza sono state necessarie fino a 8 ore per fondere l'eritritolo e immagazzinare 51,7 MJ di calore a una temperatura superiore a 135 °C.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	149-32-6	
Chemical formula	$C_4H_{10}O_4$	
Molecular weight	122,2	(g/mol)
Latent heat of fusion	339,8	(kJ/kg)
Melting point	118	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	-	
Liquid	0,326	
Density		(kg/m³)
Solid	1480(20°C)	
Liquid	1300 at 140°C	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	1,35 at 20°C	
Liquid	2,74 at 140°C	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.4 Riepilogo proprietà misurate [5]

Lo studio condotto da V.Saikrishnan et al. [6] ha cercato di determinare l'idoneità dell'eritritolo nell'applicazione di accumulo di energia termica a bassa temperature.
All'inizio della fase di carica l'eritritolo ha ricevuto il trasferimento di calore dal fluido termovettore sotto forma di calore sensibile. L'aumento della temperatura è stato quasi lineare proporzionalmente al tempo durante l'aggiunta di calore, ma tendeva ad abbassarsi dopo aver raggiunto una temperatura di 120 °C. Il cambio di fase completo in stato liquido è stato raggiunto entro 140°.
Ne deriva che l'eritritolo è un PCM consigliabile per l'applicazione di riscaldamento a bassa e media temperatura come ad esempio per il riscaldamento dell'acqua, fusione della cera, ecc.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	149-32-6	
Chemical formula	$C_4H_{10}O_4$	
Molecular weight	122,2	(g/mol)
Latent heat of fusion	340,6	(kJ/kg)
Melting point	119,5	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	0,74 at 20°C	

Liquid	0,34 at 150 °C	
Density		(kg/m³)
Solid	1480(20°C)	
Liquid	1300 at 140°C	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	1,35 at 20°C	
Liquid	2,9 at 140°C	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.5 Riepilogo proprietà misurate [6]

L'eritritolo è stato scelto anche da Gianluca Coccia et al. [7] come PCM principalmente per la sua temperatura di fusione (nell'intervallo 100-120 ° C), che ha garantito un accoppiamento ottimale con fornello solare portatile, in grado di raggiungere temperature nell'ordine di 200 ° C. La sostanza è stata anche considerata commestibile e non tossica. L'eritritolo considerato nella presente ricerca è di livello commerciale. Al fine di valutare la qualità del campione, lo zucchero è stato analizzato utilizzando uno spettrometro a infrarossi trasformato di Fourier (FTIR) (Spectrum GX I, Perkin Elmer)
L'eritritolo è stato anche testato con un calorimetro a scansione differenziale (DSC) per valutare la sua temperatura di fusione e il suo calore latente di fusione. Per garantire una corretta localizzazione del sole, l'allineamento del fornello con il sole veniva regolato ogni 5-10 minuti circa.
Sono stati effettuati due diversi test.
•Prove senza carico che hanno permesso di determinare la temperatura massima raggiungibile dal fornello solare.
•Test con carico. Questi test sono stati effettuati caricando il fornello solare con un fluido di prova, acqua o olio di silicone. Il primo fluido è stato utilizzato per facilitare il confronto con i risultati ottenuti da altri autori. L'olio di Rhodorsil 47 V 100 invece, è stato utilizzato per superare il limite di 100 ° C. Ciò ha permesso di studiare il comportamento del fornello in presenza e in assenza di TES a base di eritritolo.
Il comportamento del forno solare è stato studiato eseguendo 4 test all'aperto nei mesi di luglio e settembre 2018. Il sistema di accumulo termico, inclusi 2,5 kg di eritritolo, è stato riempito con 1,5 kg di olio di silicone
I risultati della sperimentazione esterna hanno permesso di determinare i principali parametri termodinamici utilizzati per caratterizzare un fornello solare. Inoltre, è stato scoperto che la presenza di TES a base di eritritolo stabilizza ed estende l'uso del fornello a scatola solare portatile quando la fonte solare è assente o intermittente. È stato determinato che il tempo medio di raffreddamento del carico nell'intervallo 125–100 ° C è maggiore di circa il 351,16% rispetto a quello senza la soluzione TES. Questo risultato dimostra l'efficacia del sistema proposto.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	149-32-6	
Chemical formula	$C_4H_{10}O_4$	
Molecular weight	122,2	(g/mol)
Latent heat of fusion	339.8	(kJ/kg)
Melting point	117,7	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	-	
Liquid	-	
Density		(kg/m³)
Solid	1480	
Liquid	1300	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	1,383	
Liquid	2,76	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.6 Riepilogo proprietà misurate [7]

Anche nello studio di Sharmaa Takeshi Iwatab et al. [8] sono state studiate le prestazioni termiche di un prototipo di fornello solare basato su un ETSC con un accumulatore di calore PCM. I risultati selezionati riguardano il comportamento di transizione di fase del PCM, la temperatura dell'acqua all'interno del recipiente di cottura, le temperature del fluido termovettore e l'irradiazione solare. Le temperature del PCM sono state misurate in varie posizioni nell'unità di memorizzazione per accertare il comportamento di transizione di fase. L'energia solare raccolta trasferita al PCM aumenta la sua temperatura dalla temperatura iniziale alla temperatura più alta attorno al punto di fusione. Nel caso di una grande differenza di temperatura tra l'acqua riscaldata (HTF) e il PCM, la variazione iniziale della temperatura è un processo più rapido a causa dell'elevata velocità di trasferimento del calore al PCM. Dopo questo rapido aumento, la temperatura diventa in qualche modo costante durante il periodo di fusione.
I risultati sperimentali del presente esperimento consentono la seguente conclusione:
il sistema è in grado di cucinare con successo due volte (mezzogiorno e sera) in un solo giorno durante i mesi estivi giapponesi. La cottura a mezzogiorno non ha influito sulla cottura serale e la cottura serale con la conservazione del calore PCM è risultata più veloce della cottura a mezzogiorno. Il PCM non si è sciolto a gennaio (inverno) in Giappone. In estate, le temperature del PCM hanno raggiunto oltre 110 ° C al momento della cottura serale. Quindi, l'eritritolo è un PCM promettente per la cottura solare.
La frazione f1 definita come il rapporto tra calore accumulato e irraggiamento solare ha mostrato scarse prestazioni. Tuttavia, gli esperimenti di cottura hanno dimostrato che l'unità di archiviazione PCM è in grado di immagazzinare una quantità adeguata di calore per

mezzogiorno e la cottura serale ed è anche in grado di mantenere le temperature PCM (vicino a 75 ° C) fino al mattino successivo
Questo sistema è costoso ma mostra un buon potenziale per le applicazioni nella comunità. Fornisce alte temperature del PCM fino a 130 ° C senza tracciamento e consente di cucinare all'ombra e anche in una cucina convenzionale durante le ore di non sole o di sera.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	149-32-6	
Chemical formula	$C_4H_{10}O_4$	
Molecular weight	122,2	(g/mol)
Latent heat of fusion	339.8	(kJ/kg)
Melting point	118	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	2,64 at 20 °C	
Liquid	1,17 at 140 °C	
Density		(kg/m³)
Solid	1480 at 20 °C	
Liquid	1300 at 20 °c	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	1.38 at 20 °C	
Liquid	2.76 at 140 °C	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.7 Riepilogo proprietà misurate [8]

Per verificare la stabilità nei sistemi di accumulo di energia termica su alcuni materiali a cambiamento di fase organici e inorganici (PCM) è stato condotto uno studio [9] in cui si esamina la possibilità di utilizzare questi PCM sulla base di criteri termici, chimici e cinetici. I PCM inorganici non sono stati ritenuti idonei dopo alcuni cicli mentre i cicli termici per PCM organici, come l'eritritolo, sono stati effettuati fino a 1000 cicli e hanno mostrato un graduale cambiamento della temperatura di fusione e del calore latente di fusione controllati con il calorimetro a scansione differenziale (DSC).
In questo studio l'esperimento utilizza un forno a temperatura costante, un contenitore di conservazione per il PCM, termocoppie, unità di acquisizione dati e un PC per l'analisi dei dati. Il PCM era tenuto in una ciotola cilindrica costituita da un contenitore in acciaio inossidabile di diametro interno 9 cm e altezza 4 cm. Il contenitore è stato riempito con 200 g di PCM. Il forno a temperatura costante ha un intervallo di temperatura di 20-200 ° C con una risoluzione di ± 1 ° C. Al forno è stata fornita una finestra di vetro nella porta per vedere lo stato fisico del PCM.
Per ripetuti test del ciclo termico, la temperatura del forno è stata mantenuta a 130 ° C per sciogliere completamente il PCM. Il tempo impiegato per la fusione e il congelamento è stato di circa 75 e 135 minuti, rispettivamente, in quasi tutti i cicli. Le temperature di fusione

e congelamento rispetto al tempo per i cicli selezionati sono state registrate con l'aiuto della termocoppia e lo stesso campione è stato studiato dalla curva DSC corrispondente tra flusso di calore e temperatura. Inizialmente, la temperatura del campione aumenta e poi diventa costante per qualche tempo, quindi aumenta nuovamente al massimo. Questa temperatura costante è la temperatura di fusione del PCM. Durante il congelamento, cade dal massimo e poi scende improvvisamente, quindi diventa costante con il tempo e poi diminuisce ulteriormente alla temperatura ambiente, questa parte costante è la temperatura di congelamento.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	149-32-6	
Chemical formula	$C_4H_{10}O_4$	
Molecular weight	122,2	(g/mol)
Latent heat of fusion	339.8	(kJ/kg)
Melting point	118	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	2,64	
Liquid	-	
Density		(kg/m³)
Solid	1480 at 20°C	
Liquid	-	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	1,383 at 20°C	
Liquid	-	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.8 Riepilogo proprietà misurate [9]

M.Karthik, A. Faik et al. [10] invece hanno elaborato un composto di eritritolo e schiuma di grafite tridimensionale, fabbricata usando precursori polimerici come carbonio e schiuma di poliuretano.
E' stato studiato il potenziamento della conduttività termica dell'eritritolo come PCM. Il composto eritritolo-grafite è stato ottenuto mediante un metodo di impregnazione ad umido. La diffusività termica del campione è stata misurata usando un apparato flash-laser (LFA 457, netzsch). Il comportamento di fusione-solidificazione del PCM è stato studiato utilizzando la calorimetria a scansione differenziale (DSC). Gli esperimenti sono stati condotti tra -20°C e 200 °C con una velocità di riscaldamento di 1°C/min.
IL calore latente e il punto di fusione dell'eritritolo puro sono rispettivamente 331 kJ/kg e 118 °C mentre il composto PCM-schiuma ha un punto di fusione di 118°C e un calore latente di 251 kJ/kg. Poiché la percentuale di massa dell'eritritolo nel composto è del 75% in peso possiamo considerare che il calore latente non varia.

La conduttività termica dell'eritritolo puro è di 0,72 W/m·K mentre nel composto è migliorata di 5 volte raggiungendo un valore 3,77 W/m·K.
Invece il calore specifico aumenta all'aumentare della temperatura.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	149-32-6	
Chemical formula	$C_4H_{10}O_4$	
Molecular weight	122,2	(g/mol)
Latent heat of fusion	251	(kJ/kg)
Melting point	118	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	3,77 (at 20°C)	
Liquid	3,60 at (180°C)	
Density		(kg/m³)
Solid	-	
Liquid	-	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	-	
Liquid	-	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	˜1 at 25°C	
Liquid	2 at 180°C	

Tab.9 Riepilogo proprietà misurate [10]

2.3 Cicli di utilizzo

E' importante eseguire test di stabilità ciclica al fine di garantire prestazioni a lungo termine dello stoccaggio di energia termica. Un PCM è considerato affidabile se è termicamente, chimicamente e fisicamente stabile dopo la ripetizione di una serie di cicli, tuttavia a causa delle loro caratteristiche intrinseche i PCM possono degradarsi nel tempo. Analizzeremo nel dettaglio i cicli per ogni zucchero.

Il primo articolo individuato [11] ha studiato il modello di stabilità termica dell'eritritolo, il risultato della sperimentazione dimostra che il calore latente diminuisce del 7,5 %.

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)
1	339,30	118,39
2	338,77	116,49
5	338,77	115,56
10	323,39	115,29
20	313,75	114,39

Tab.10 Cicli di utilizzo [11]

Un altro studio [12] mostra i cambiamenti del calore latente dell'eritritolo puro e dell'eritritolo composito con grafite su ripetuti cicli di riscaldamento e raffreddamento. Si nota che il calore latente dell'eritritolo puro diminuisce continuamente durante il ciclo termico (come riportato in tabella), perdendo fino al 43% del valore iniziale alla fine della misurazione. Nel caso del composto con grafite i valori di calore latente sono diminuiti fino al terzo ciclo ma nei successivi i valori sono rimasti pressochè costanti

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)
1	380,00
2	325
3	285
4	238
5	218

Tab.11 Cicli di utilizzo [12]

Anant Shuklaa et al. [13] Hanno studiato le temperature di fusione e congelamento rispetto al tempo; per i cicli selezionati sono state registrate con l'aiuto della termocoppia e lo stesso campione è stato studiato dalla curva DSC (calorimetria differenziale a scansione) corrispondente tra flusso di calore e temperatura. Il calore latente del materiale ha mostrato una degradazione maggiore dal 500° al 100° ciclo invece per la temperatura di fusione i valori sono rimasti pressocchè costanti.

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)
0	339,00	117
100	340	122
300	339	115
500	312	106
1000	305	119

Tab.12 Cicli di utilizzo [13]

Lo studio [14] ha dimostrato gli effetti della variazione del contenuto di grafite esfoliata sulla conduttività termica, sul calore latente e sulla stabilità del ciclo termico di composti a base di eritritolo. I risultati hanno dimostrato che la grafite può migliorare la stabilità del ciclo termico.

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)
1	305
2	295
3	290
4	290
5	290

Tab.13 Cicli di utilizzo [14]

2.4 Riepilogo e confronto

L'Eritritolo può essere considerato come un materiale a cambiamento di fase ad alta temperatura poiché dagli studi analizzati la media aritmetica dei punti di fusione risulta essere di 118,6 °C associata ad un elevato valore di calore latente in media di 326,7 kJ/kg. Inoltre, possiede delle ottime caratteristiche essendo ecologico, non tossico e non infiammabile. [15][16]
Sebbene queste proprietà lo rendano adatto per lo stoccaggio di energia termica, ha una conducibilità termica molto bassa e tende a perdere energia durante I ripetuti cicli di utilizzo. E' stato proposto infatti, che la conducibilità di un PCM può essere aumentata miscelandola con un materiale ad alta conducibilità termica. [17][18][19]
Da questa intuizione alcuni studiosi hanno sperimentato la produzione di composti con materiali porosi. Ad esempio, Tappei Oya et al. [20] ha utilizzato un metallo poroso con elevata conduttività termica come il nichel: il risultato è stato che la conducibilità termica del composto ha raggiunto il valore di 11,6 W/m·K , che era 15 volte superiore a quella dell'eritritolo puro.
Un altro composto è stato realizzato da Hye Kyoung et al. [21] A base di eritritolo e grafite esfoliata; i loro risultati hanno mostrato che le conduttività termiche dei composti aumentavano con l'aumentare del contenuto di grafite, mentre i calori latenti iniziali diminuivano. Il valore migliore di conduttività 2,06 W/m·K è stato ottenuto con il 4% in peso di grafite, mentre il punto di fusione del composto è diminuito da 120,10 °C a 116,32°C. Inoltre i risultati del test ciclico (5 cicli) hanno dimostrato che il grado di perdita di energia diminuiva con l'aumentare con il contenuto di grafite, ottenendo il miglior risultato per un composto con il 4% di grafite.
Recentemente, sono stati proposti alcuni sistemi di trasferimento e stoccaggio di calore a contatto diretto come alternativa per migliorare l'efficienza energetica: in questi sistemi il PCM si mescola direttamente con il mezzo di trasferimento del calore. [23][24]
Nello specifico l'eritritolo è stato studiato da Weilong Wanga et al. [25] in un sistema di accumulo di energia a contatto diretto con l'olio per trasferimento di calore ottenendo un risultato positivo per migliorare l'efficienza di accumulo di energia.
Di seguito in tabella sono riassunti i dati ottenuti dagli studi, come è possibile notare non tutti i parametri termo fisici sono reperibili in letteratura.

Reference	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)	Thermal conductivity (W/m °C)	Specific heat (kJ/kg °C)	Thermal diffusivity (m²/s)	Dynamic viscosity (Pa s)	Density (kg/m³)
Characterisation and thermophysical properties oh graphene nanoparticles dispersed erythritol PCM for medium temperature thermal energy storage applications	322,10-338,60	120,01-127,12	S:0,822 L:0,326	S:1,35 L:2,74			S:1300 L:1480
Experimental study on the melting and solidification behavior of erythritol in a vertical shell-and-tube latent heat thermal storage unit, International Journal of heat and mass transfer,	319,50	120,39	S:0,68 (at 60°C) L:0,35 at (160°C)			0,030 at (120°C)	
. Thermal performance of a solar cooker based on an evacuated tube solar collector with a PCM storage unit	339,80	118	L:0,326	S:1,38 L:2,76			
. Thermal and flow behaviors in heat trasportation container using phase change materials	339,80	118	0,326	S:1,35 L:2,74			
, Thermal behaviors study oh phase change materials of a latent heat storage system, Materialstoday: proceedings	340,60	119,5	S:0,74 at 20°C L:0,34 at 150 °C	S:1,35 at 20°C L:2,9 at 140°C			
. Design, realization, and tests of a portable solar box cooker coupled with an erythritol-based PCM thermal energy storage.	339,80	117,7					S:1480 L:1300
Thermal cycling test of few selected inorganic and organic phase change materials.	339,80	118	2,64	S:1,383 at 20°C			S:1480 at 20°C
Thermal performance of a solar cooker based on an evacuated tube solar collector with a PCM storage unit	339,80	119	S:2,64 at 20 °C L:1,17 at 140 °C	S:1.38 at 20 °C L:2.76 at 140 °C			S:1480 at 20°C L:1300 at 140°C
Preparation of erytrithol-graphite foam phase change composite with enanched thermal conduttivity for thermal energy storage application	251,00	118	S:3,77 (at 20°C) L:3,60 at (180°C)		S:~1 at 25°C L:2 at 180°C		

Tab.14 Sintesi dati disponibili in letteratura

Capitolo 4

Xilitolo

4.1 Caratteristiche generali

Lo Xilitolo (CAS n.87-89-0) è un alditolo la cui molecola contiene una catena di cinque atomi di carbonio, utilizzato come succedaneo dello zucchero tradizionale (saccarosio). La sua formula chimica è $C_5 H_{12} O_5$, con una massa relativa di 152,15 uma.Lo xilitolo viene estratto da betulle, fragole, lampone, prugna e anche dal grano. Lo xilitolo è anche un normale prodotto intermedio nel metabolismo dei carboidrati nei mammiferi con una produzione endogena ed ulteriore utilizzo di circa 5-15 g al giorno nell'uomo adulto medio.
L'assorbimento lento e l'ingresso nel flusso sanguigno senza una rapida fluttuazione dei livelli di glucosio nel sangue supportano l'uso di xilitolo come dolcificante nei diabetici [26].
Infatti il potere dolcificante dello xilitolo è molto simile a quello del saccarosio, ma contiene il 40% in meno di calorie (2,4 kcal per grammo per lo xilitolo, 3,87 kcal per lo zucchero).
In Europa è usato come additivo alimentare, in particolare nelle gomme da masticare o nelle caramelle, ed è identificato dal codice E967. Molto popolare specialmente in Finlandia, dove vengono venduti molti prodotti che contengono questo dolcificante.
Lo Xilitolo ha un aspetto solido cristallino incolore con una densità di 1,52 g/cm^3 ; la sua temperatura di fusione è di 94°C mentre la temperatura di ebollizione è di 216°C.
La sua struttura molecolare è rappresentata in figura:

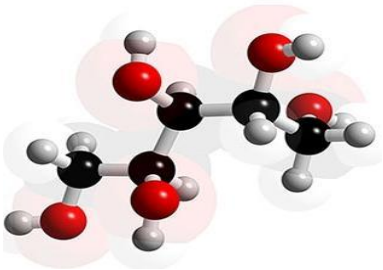

Fig.3 Struttura molecolare 3D dello Xilitolo.

Oltre che essere estratto direttamente dalle piante, è lavorato industrialmente riducendo lo xilosio puro, ottenuto da idrolizzati di legno duro, in presenza di un catalizzatore al nichel di Raney[27]. Il processo chimico richiede diverse fasi di purificazione, poiché per la riduzione chimica è possibile utilizzare solo xilosio puro. Attualmente, la produzione annuale oscilla tra le 20.000 e le 40.000 tonnellate all'anno con un valore di mercato di 40-80 milioni di euro. E' stato studiato l'uso di lieviti ingegnerizzati metabolicamente, come Saccharomyces cerevisiae o Candida, come alternativa alla produzione industriale di xilitolo. Tuttavia, il metodo biotecnologico non è stato ancora in grado di superare i vantaggi della deidrogenazione chimica. [28]

4.2 Analisi dei dati in letteratura

Nel primo studio inviduato [29] viene presentato un confronto delle prestazioni termiche di due PCM a base di alcol a media temperatura di eritritolo ($C_4H_{10}O_4$) e xilitolo ($C_5H_{12}O_5$) in un'unità termica a doppia spirale verticale. L'unità di stoccaggio a doppia spirale elicoidale ha

fornito prestazioni termiche adeguate, ottenendo un elevato tasso di fusione PCM. L'eritritolo immagazzinava 790 kJ di calore in 60 minuti per una temperatura di ingresso HTF di 155 ° C. Per la stessa portata e differenza di temperatura HTF, lo xilitolo ha immagazzinato 450 kJ di calore in 35 min. Durante la fusione, la convezione naturale ha dominato lo strato superiore dei PCM mentre la conduzione controllava il trasferimento di calore nello strato inferiore dei PCM.

	Values	Unit
CAS Number	87-99-0	
Chemical formula	$C_5H_{12}O5$	
Molecular weight	152,15	(g/mol)
Latent heat of fusion	267	(kJ/kg)
Melting point	95	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	0,45	
Liquid	0,38	
Density		(kg/m³)
Solid	1470	
Liquid	1332	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	1,33	
Liquid	2,36	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab. 15 Riepilogo proprietà misurate [29]

E' stato condotto da E. P. del Barrio et. [30] un confronto tra i valori delle miscele eutettiche e tra quelle dei singoli composti: la conduttività termica delle miscele risulta inferiore a quelle dei composti originali a causa di una struttura cristallina meno ordinata e dei limiti imposti al trasferimento di calore delle resistenze termiche alle numerose interfacce tra i cristalli. Lo stesso commento vale per la diffusività termica. Nello specifico dello xilitolo è stato confrontato con le sue miscele con eritritolo e arabitolo: come previsto la densità allo stato liquido è minore di quella allo stato solido e diminuisce linearmente con la temperatura, al

contrario invece per il valore del calore specifico. La conduttività termica delle miscele eutettiche risulta inferiore a quella dei singoli componenti probabilmente a causa di una struttura cristallina meno ordinata e dei limiti imposti al trasferimento di calore dalle resistenze termiche alle numerose interfacce tra i cristalli. Infatti, i solidi eutettici sono strutture policristalline che risultano dalla co-precipitazione dei singoli composti corrispondenti. Lo stesso commento vale per la diffusività termica, che è inferiore per i solidi eutettici.

	Values	Unit
CAS Number	87-99-0	
Chemical formula	$C_5H_{12}O5$	
Molecular weight	152,15	(g/mol)
Latent heat of fusion	219±263	(kJ/kg)
Melting point	91,85±95,85	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	1,3141±0,0772	
Liquid	-	
Density		(kg/m³)
Solid	1470	
Liquid	1332	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	1,33	
Liquid	2,36	
Dynamic viscosity	0.35	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	1,177±0,069	
Liquid	-	

Tab.16 Riepilogo proprietà misurate [30]

In uno studio condotto da H. Zhang [31] è stato effettuato uno studio completo dello xilitolo come materiale di accumulo termico stagionale, utilizzando sia tecniche sperimentali che previsioni teoriche basate su simulazioni di dinamica molecolare. Come materiale a cambiamento di fase otteniamo un entalpia di fusione di 263 kJ/kg ad un punto di fusione di 93°C. Lo xilitolo si trasforma in uno stato molto viscoso a temperatura ambiente e rimane liquido a meno che non venga inserito un cristallino. Pertanto, l'isolamento termico per la

conservazione dello xilitolo non è un problema. Lo xilitolo è una scelta adatta per lo stoccaggio di calore stagionale in applicazioni di riscaldamento residenziale.

	Values	Unit
CAS Number	87-99-0	
Chemical formula	$C_5H_{12}O5$	
Molecular weight	152,15	(g/mol)
Latent heat of fusion	263	(kJ/kg)
Melting point	93	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	1,30 at 25°C	
Liquid	0,90 at 100°C	
Density		(kg/m³)
Solid	1497,1 at 30°C	
Liquid	1311,5 at 130°C	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	1,240 at 20°C	
Liquid	2,650	
Dynamic viscosity	0,545	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.17 Riepilogo proprietà misurate [31]

	Values	Unit
CAS Number	87-99-0	
Chemical formula	$C_5H_{12}O5$	
Molecular weight	152,15	(g/mol)
Latent heat of fusion	237,6-1,3	(kJ/kg)
Melting point	70-116	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	0,52±0,04(20°C)	
Liquid	0,36±0,03(140°C)	
Density		(kg/m³)
Solid	1505±0,004(20°C)	
Liquid	1399±0,003(120°C)	
Specific heat		(kJ/kg °C)

Solid	1,27±0,05(20°C)	
Liquid	2,73±0,08(120°C)	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m^2/s)
Solid	$2,7x10^{-7}$(20°C)	
Liquid	$1,0*10^{-7}$(120°C)	

Tab.18 Riepilogo proprietà misurate

3.3 Cicli di utilizzo

Non sono stati individuati studi sperimentali sull'analisi dei cicli di utilizzo per lo xilitolo

3.4 Riepilogo e confronto

Per lo Xilitolo sono state individuate meno pubblicazioni riguardanti il suo utilizzo come materiale a cambiamento di fase per l'accumulo di energia termica. Da quelli individuati il valore medio di calore latente è di 249,92 kJ/kg e il punto di fusione 92,97 °C. Per i PCM sarebbe necessaria una conduttività termiche soddisfacente per una rapida fase di carica e scarica di calore / freddo nei sistemi di accumulo. Ma la conducibilità termica dello xilitolo disponibile in letteratura presenta delle notevoli disparità e spesso anche carenti dei dettagli sulle condizioni di misurazione specifiche essenziali per la ripetibilità, tuttavia dai dati risulta in media di 1,02 W/m °C.

Reference	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)	Thermal conductivity (W/m °C)	Specific heat (kJ/kg °C)	Thermal diffusivity (m^2/s)	Density (kg/m^3)
1 Performance comparison of the thermal behavior of Xylitol and Erythritol in a double spiral coil latent heat storage system	267,00	95	S:0,45 L:0,38	S:1,33 L:2,36		
Characterization of different sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage	219-263	91,85-95,85	S: 1,3141	S:1,33 L:2,36	S:1,177	S:1,470 L:1,332
3 Experimental and in silico characterization of xylitol as seasonal heat storage material	263,00	93	S:1,30 at 20°C L:0,90 at 100°C	1,240 at 20°C 2,650 at 100°C		S:1497,1 at 30°C L: 1311,5 at 130°C

Tab. 19 Sintesi dati disponibili in lettaratura

Capitolo 4

Mannitolo

4.1 Caratteristiche generali

Il mannitolo, spesso chiamato mannite, è un alditolo chirale, con sei gruppi ossidrilici a livello della catena alifatica composta da sei atomi saturi di carbonio. È un esempio di alcole dello zucchero usato come dolcificante e come farmaco. Il mannitolo, spesso chiamato mannite, è un alditolo chirale presente in molte piante, come conifere, alghe marine e funghi; il suo nome deriva dalla manna (la linfa del frassino) da cui si può ottenere.
La sua massa molare è di 182,17 g · mol^{-1} , la sua densità di massa è pari a 1,49 g/cm^3 a 20°C ;
Ha una temperatura di fusione di 164°C ed una temperatura di ebollizione pari a 290°C.
La formula chimica è $C_6H_{14}O_6$.

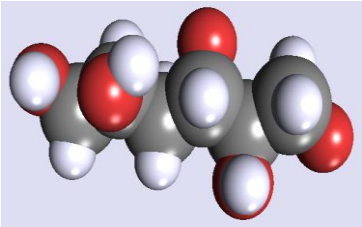

Fig.4 struttura molecolare 3D del mannitolo

Si presume che il mannitolo abbia diversi effetti benefici, come antiossidante (protezione contro i danni ossidativi dai radicali dell'ossigeno) e come dolcificante non metabolizzabile. Il mannitolo può quindi essere applicato agli alimenti con effetti benefici sulla salute (alimenti funzionali). Numerosi batteri dell'acido lattico producono mannitolo in grandi quantità, usando il fruttosio come accettore di elettroni, mentre i batteri omo-fermentativi dell'acido lattico producono solo piccole quantità di mannitolo. Perciò questi batteri possono essere applicati direttamente nella produzione di alimenti e questo può portare a prodotti alimentari fermentati con un valore nutrizionale aggiuntivo [32].
Oltre ad avere un origine naturale, il mannitolo può essere prodotto sinteticamente a partire dal glucosio.
Il mannitolo è comunemente usato nella formulazione farmaceutica di compresse masticabili e polveri granulate. Il mannitolo somministrato per via endovenosa nei diuretici osmotici e il mannitolo esanitrato, è un farmaco utilizzato come agente cardiovascolare nella prevenzione dell'infarto [33].

4.2 Analisi dei dati in letteratura

Dallo studio di Del Barrio et al. [30] risulta che a differenza dei pentitoli, l'eritritolo e il d-mannitolo hanno punti di fusione significativamente superiori a 100 ° C. Mostrano anche valori più alti di calore latente (> 310 J / g). La precisione della temperatura di fusione è di circa ± 0,5 K.

Il calore specifico allo stato solido (forma cristallina) è stato misurato nell'intervallo di temperature da 290 K a 340 K per tutti i materiali; allo stato liquido il calore specifico è circa 2-3 volte superiore a quello allo stato solido per tutti i materiali analizzati.
La densità, sia in solido che in liquido, diminuisce linearmente con la temperatura per tutti i materiali studiati.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	68-65-8	
Chemical formula	$C_6H_{14}O_6$	
Molecular weight	182,172	(g/mol)
Latent heat of fusion	316	(kJ/kg)
Melting point	166,5	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	1,3193±0,072	
Liquid	-	
Density		(kg/m³)
Solid	1380±0,032	
Liquid	1272±0,017	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	-	
Liquid		-
Dynamic viscosity	0,6024	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	0,611±0,033	
Liquid	-	

Tab.20 Riepilogo proprietà misurate [30]

Sulla base dei vari risultati sperimentali esaminati nel lavoro[34] e calcoli al computer basati sui primi principi, gli alcoli di zucchero aciclico C4 - C6 possono essere approssimativamente diviso in due gruppi. Il gruppo a basso punto di fusione che si scioglie da 70 a 105 ° C e il gruppo con alto punto di fusione con Tm> 120 ° C. Il gruppo con basso punto di fusione ha fusione entalpie comprese tra 170 e 260 kJ / kg, che si traducono in 250-400 MJ / m3. Il gruppo ad alto punto di fusione presenta entalpie di fusione di 300-350 kJ / kg, comunque di più

l'eritritolo e il D-mannitolo studiati possono essere super refrigerati fino a Tm - 50 ° C senza spontaneo nucleazione. Ciò rende difficile conservare i liquidi a temperature più basse, che a loro volta aumenta il costo dell'isolamento. In generale, l'entalpia di fusione aumenta con il punto di fusione. Gli alcoli di zucchero sono fluidi viscosi. Gli alcoli di zucchero C5 che possono essere raffreddati a temperatura ambiente hanno una viscosità relativamente elevata e anche i tassi di crescita dei cristalli sono ostacolati. Il tasso di crescita dei cristalli ha un valore massimo a determinati gradi di superrefrigerazione, il che suggerisce una condizione operativa ottimale della potenza di scarica.
E' stato evidenziato che il D-mannitolo reagisce con l'ossigeno e deve essere isolato dall'aria.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	68-65-8	
Chemical formula	$C_6H_{14}O_6$	
Molecular weight	182,172	(g/mol)
Latent heat of fusion	316	(kJ/kg)
Melting point	167	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	-	
Liquid	-	
Density		(kg/m³)
Solid	1520	
Liquid		
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	1,364	?????
Liquid	-	
Dynamic viscosity	0,2	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.21 Riepilogo proprietà misurate [34]

In questo esperimento [35] viene proposto un metodo di prova simultaneo per valutare l'effetto del materiale a cambiamento di fase (PCM) nel ricevitore solare concentrato, in condizioni operative simili. A 16 m^2 si impiega un concentratore parabolico per concentrare i raggi solari sul ricevitore. Il D-Mannitolo è selezionato, in base alla regione di temperatura del ricevitore. La portata massica del fluido termovettore (HTF) è di 90 kg / h. Il ricevitore integrato PCM garantisce una potenza termica uniforme, durante l'improvvisa discontinuità della radiazione solare per alcuni minuti, rispetto al ricevitore non PCM. Il test simultanei del concetto di ricevitore solare PCM e non PCM sono implementati con successo in questo lavoro.
La capacità di accumulo termico è utile, per tutte le applicazioni che richiedono una fornitura uniforme di calore come la cottura solare, preriscaldamento di combustibili e trattamento

termico. È stato scoperto che gli alcoli di zucchero sono promettenti candidati PCM, con il loro massimo densità di energia e temperatura di fusione compresa tra 100 e 180 ° C. L'aggiunta di più alette metalliche può fornire una maggiore uniformità temperatura interna; tuttavia, aumenterà il peso del ricevitore. L'uso del PCM nel ricevitore solare potrebbe attenuarsi la potenza termica, con radiazione solare variabile e fungono da batteria termica per applicazioni di riscaldamento. PCM è mirato a raggiungere una temperatura di uscita di circa 100 ° C, in condizioni di tempo nuvoloso poco. Il test simultaneo del ricevitore con PCM viene studiato, nei test all'aperto e i miglioramenti sono riportati in questo studio.
Il PCM nel ricevitore è stato studiato in modo efficace. Il test comparativo in condizioni simili considerevolmente si riduce il tempo di ripetibilità degli esperimenti all'aperto. La densità di accumulo termico è migliorata, con PCM nel ricevitore. Tali ricevitori forniscono un'emissione termica continua, durante il breve periodo di scarsa radiazione, come la copertura nuvolosa e nuvole di passaggio, durante il giorno. Inoltre, i ricevitori PCM sono più utili dei ricevitori solari non PCM,per quanto riguarda l'uso successivo o le applicazioni remote

Parameters	Values	Unit
CAS Number	68-65-8	
Chemical formula	$C_6H_{14}O_6$	
Molecular weight	182,172	(g/mol)
Latent heat of fusion	326	(kJ/kg)
Melting point	166	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	0,279	
Liquid	-	
Density		(kg/m³)
Solid	1520	
Liquid	-	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	1,7	
Liquid	2,4	
Dynamic viscosity	0,2	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.22 Riepilogo proprietà studiate [35]

Nel seguente esperimento [36] è stato studiato il trasferimento di calore a convezione naturale transitoria e stazionaria per D-mannitolo su un cilindro orizzontale è stato studiato sperimentalmente a varie temperature del liquido e condizioni di input di calore. Per chiarire i fenomeni di convezione naturale del D-mannitolo, sono stati misurati coefficienti di trasferimento del calore transitori e costanti a varie temperature liquide del D-mannitolo e periodi di velocità di generazione del calore da un cilindro di platino orizzontale. In questo esperimento è stato utilizzato il cilindro in platino con un diametro di 1 mm e una lunghezza

di 43,5 mm. I risultati sperimentali hanno indicato che il coefficiente di trasferimento termico costante di D-mannitolo era influenzato dalla temperatura del liquido.
All'aumentare della temperatura del liquido, si è capito che l'effetto della temperatura del liquido si è indebolito. Quando il periodo della velocità di generazione del calore è stato modificato, il processo di trasferimento del calore è stato diviso in trasferimento di calore per convezione naturale e trasferimento di calore conduttivo. Si è ritenuto che il trasferimento di calore conduttivo fosse più dominante al diminuire del periodo di generazione del calore. Sono state ottenute le correlazioni empiriche di coefficienti di trasferimento di calore stabili e transitori per D-mannitolo.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	68-65-8	
Chemical formula	$C_6H_{14}O_6$	
Molecular weight	182,172	(g/mol)
Latent heat of fusion	303,7	(kJ/kg)
Melting point		(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid		
Liquid	0,42 at 170 °C	
Density		(kg/m³)
Solid	1390 at 200°C	
Liquid		
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid		
Liquid	2,85 at 180°C	
Dynamic viscosity		(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	$2,84 \cdot 10^{-7}$	

Tab.23 Riepilogo proprietà studiate [36]

4.3 Cicli di utilizzo

La stabilità del mannitolo è stata studiata con calorimetro a scanzione differenziale[37]. Sono stati condotti test su cicli a breve termine di massimo 20 in ossigeno e atmosfera inerte ed in più è stato effettuato un test di cicli a lungo termine (500 cicli) in atmosfera inerte, quest'ultimo dovrebbe suggerire se il materiale può essere utilizzato in applicazioni reali dove di solito sono necessari molti cicli. E' stata osservata una diminuzione dell'entalpia di fusione durante il test a breve e lungo termine.
E' stata presentata una possibile ipotesi di degradazione del d-mannitolo causata dall'influenza del trattamento termico in combinazione con ossigeno, tuttavia questa ipotesi non può essere dimostrata dalle misurazioni eseguite.

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)
0	~290	150
100	~285	145
200	~275	~143
300	~265	~140
400	~260	~138
500	~255	~135

Tab.24 Cicli di utilizzo [37]

Miro et al. [38] hanno ciclato il d-mannitolo 50 volte tramite un calorimetro in crogiolo chiuso a contatto con un sottile strato d'aria con una diminuzione della quantità di entalpia di fusione oltre il 15% mentre Gasia et all.[phase change material selection for thermal processes working under partial load operating conditions in the temperature range between] ha ciclato 150g di d-mannitolo 100 volte a contatto con l'ossigeno. L'entalpia di fusione è diminuita di oltre il 35%.

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)
0	270,00	165
10	~250	163
50	~220	155

Tab.25 Cicli di utilizzo [38]

In un altro studio [39] il d-mannitolo è stato ciclato con un calorimetro (DSC). Dopo 50 cicli la temperature di fusione diminuisce del 12% mentre l'entalpia di fusione è inferiore del 58% rispetto al valore iniziale.

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)
0	234,35	150,56
20	152,6	138,25
50	99,48	131,92

Tab.26 Cicli di utilizzo [39]

Allo stesso modo i valori di entalpia diminuiscono del 30% circa quando il D-mannitolo viene riciclato 20 volte e del 50% circa quando vengono eseguiti 50 cicli, inoltre con l'avanzamento dei cicli le temperature di fusione e solidificazione si muovono verso valori più bassi. [40] Questo effetto rende impossibile per un lungo tempo un concetto di accumulo basato su D-mannitolo come PCM.
L'ossigeno a contatto con il mannitolo ha effetto sulle proprietà termofisiche del materiale poiché confrontandolo con un campione senza contento di O2 il PCM mantiene la temperatura di scambio di fase ed entaalpia, mentre quello con una quantità maggiore di aria presenta scarsa stabilità ciclica.

No. Of cycles	Heat of fusion kJ/kg
0	240,00
20	150
50	100

Tab.27 Cicli di utilizzo [40]

4.4 Riepilogo e confronto

Il potenziale uso del d-mannitolo come materiale a cambiamento di fase è supportato dalle sue proprietà termiche: elevato calore latente di fusione individuato intorno ai 316 kJ/kg con un punto di fusione di circa 167°C, l'elevato valore di calore specifico dimostra la sua capacità di trattenere efficacemente il calore e la sua densità relativamente alta intorno a 1,3 g/cm^2 consente di confezionare una grande quantità di mannitolo in un piccolo volume. Infine risulta essere anche piuttosto economico. Tuttavia, il mannitolo presente un certo polimorfismo come dimostrato nello studio [41] questo implica che le sue proprietà termiche non sono sempre le stesse, infatti lo studio appena citato ha evidenziato 3 diversi comportamenti termici ed è stato definito un intervallo di lavoro nel quale il polimorfismo può essere trascurato che corrisponde all'intervallo tra 135 e 175 °C.
Per quanto riguarda i cicli di utilizzo anche il Mannitolo dimostra di degradarsi soprattutto se a contatto con l'ossigeno come dimostrato in Tabella 20 e 23 mentre Margarita-Manuela Rodríguez-García, et al. hanno ciclato il d-mannitolo 50 volte in atmosfera inerte rilevando un cambiamento dell'intervallo di fusione e una diminuzione della massa.

Reference	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)	Thermal conductivity (W/m °C)	Specific heat (kJ/kg °C)	Thermal diffusivity (m^2/s)	Dynamic viscosity (Pa s)	Density (kg/m^3)
1 characterization of different sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage applications	316,00	166,5	1,3193±0,072		0,611±0,033	0,6024	S:1380±0,032 L:1272±0,017
review and in Silico characterization of sugar alcohols as season heat storage materials	316,00	167		1,364			S:1520
Simultaneos testing of a parabolic dish concentraded PCM and NON-PCM receiver R.Senthil & M.Cheralathan	326,00	166	S:0,279	S:1,7 L:2,4		0,2	s:1520
Transient natural convection heat transfer of liquid D-mannitol on a horizontal cylinder	303,70		L:0,42	L:2,85	L:2,84		1390

Tab.28 Riepilogo dati in lettatura

Capitolo 5

Sorbitolo

5.1 Caratteristiche generali

Il sorbitolo (n. CAS 50-70-4), noto anche come D-glucitolo, è l'alditolo del glucosio, cioè un poliolo prodotto per riduzione degli zuccheri.
Può essere sintetizzato in laboratorio per riduzione del glucosio con tetraidroborato di sodio, mentre industrialmente viene ridotto tramite idrogenazione catalitica dello sciroppo D-glucosio ad alte pressioni o per via elettrochimica. Inoltre da alcuni studi emerge che il batterio Zymomonas mobilis sia in grado di convertire glucosio e fruttosio in acido gluconico e sorbitolo.
Ha una massa molecolare di 182,0709 g/mol con un aspetto solido incolore; la sua densità di massa è pari a 1,49 g/cm^3 a 20°C e il suo punto di fusione è di 94°C .
La sua formula molecolare è $C_6H_{14}O_6$ ed è rappresentata in 3D nella figura seguente:

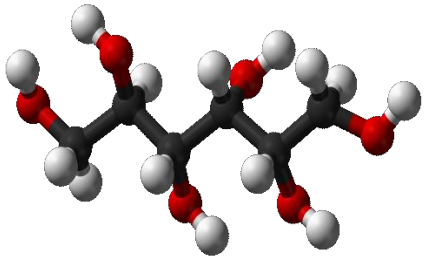

Fig.5 Struttura molecolare 3D del sorbitolo

Si trova naturalmente in molti frutti, ad es. bacche (tranne l'uva), ciliegie, prugne, pere e mele[43]. Questo poliolo ha una dolcezza relativa del ~ 60% rispetto al saccarosio e ha applicazioni in pasticceria, gomme da masticare, caramelle, dessert, gelati, cibi diabetici e una vasta gamma di alimenti prodotti, non solo come edulcorante ma anche come umettante, testurizzante e ammorbidente. Ulteriori applicazioni includono prodotti farmaceutici, sorbosio, acido ascorbico, glicole propilenico, plastificanti sintetici e resine.

5.2 Analisi dei dati in letteratura

L'obiettivo principale di questo lavoro[44] è sintetizzare l'accumulo di energia termica e valutare le prestazioni termiche del D-Sorbitolo incapsulato come PCM con vari materiali di incapsulamento (alluminio, ottone e rame). L'energia solare raccolta dal collettore parabolico assiale (PTC, Parabolic Trough Collector) viene utilizzato per riscaldare il fluido termovettore (HTF). Quando HTF raggiunge la temperatura di equilibrio in tutti i punti quindi la sperimentazione è stata effettuata nel sistema di accumulo dell'energia termica con vari materiali di incapsulamento come alluminio, ottone e rame. I risultati mostrano che il tempo

impiegato per il processo di cambiamento di fase nel rame le sfere incapsulate sono molto più veloci dell'alluminio e dell'ottone.
Dal valore calcolato si vede che il calore ottenuto durante la carica era massimo per l'ottone, cioè 1657,96 kW e il calore ottenuto durante la ricarica è stato più basso per rame cioè 1135,84 kW. A scopo di scarico la massima perdita di calore è in ottone, ovvero 1016,76 kW. Durante lo scarico, la massima perdita di calore nell'ambiente circostante era massimo per la sfera di ottone e minima dispersione di calore per la palla di alluminio.
Confronto di tutti i risultati e il costo per kW di trasferimento di energia in tutti i materiali incapsulati, ottone incapsulato
Le sfere di PCM sembrano essere una buona opzione per l'accumulo di energia termica usando D-Sorbitolo come PCM.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	50-70-4	
Chemical formula	$C_6H_{14}O_6$	
Molecular weight	182,17	(g/mol)
Latent heat of fusion	185	(kJ/kg)
Melting point	95	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	-	
Liquid	-	
Density		(kg/m³)
Solid	1524	
Liquid	-	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	2,49	
Liquid		
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.29 Riepilogo proprietà misurate [44]

Nel presente studio [45] viene riesaminato l'uso dell'accumulo di energia termica termica latente per i sistemi di veicoli a buffer termico. Una delle principali difficoltà nella progettazione di un sistema termico basato su PCM, tuttavia, consiste nell'adattare un materiale appropriato alle condizioni termiche previste. I veicoli civili e militari presentano una variegata serie di ambienti termici impegnativi per componenti elettrici e meccanici. Poiché la temperatura di fusione di un materiale è generalmente fissa, ogni applicazione con una diversa temperatura operativa desiderata richiederà un PCM unico e la progettazione dei componenti per un'applicazione non si tradurrà necessariamente direttamente in un'altra. Pertanto, due cose devono essere identificate per l'implementazione di successo di un sistema

PCM basato su veicoli: quali sono le condizioni termiche per i vari componenti o sistemi del veicolo e quali potrebbero beneficiare del buffering termico e per quali PCM sono disponibili utilizzare in tali sistemi di accumulo di energia è disponibile un numero sufficiente di dati termofisici su cui basare le decisioni di progettazione. E' stata considerata una vasta gamma di PCM sulla base delle temperature idonee per i componenti del veicolo, con particolare attenzione ai materiali con temperature di cambiamento di fase inferiori a 100 ° C. Tuttavia la maggior parte degli zuccheri e degli alcoli di zucchero, chiamati anche polialcoli o polioli, hanno temperature di fusione tra 90 e 200 ° C, portandoli a non essere considerati. Come possiamo notare anche per il sorbitolo con una temperatura di fusione intorno ai 95°.
La progettazione di sistemi basati su PCM richiede una conoscenza accurata non solo delle temperature medie e di picco, ma anche della durata e della frequenza transitoria. L'accumulo di energia totale desiderato e il tasso di assorbimento determineranno le dimensioni di qualsiasi accumulo di energia PCM nonché le prestazioni richieste dello scambiatore di calore. Mentre molti degli studi applicativi esaminati hanno utilizzato cicli per veicoli commerciali standard per determinare alcuni o tutti questi parametri, la maggior parte era limitata a casi studio isolati ed esperimenti di prova. Inoltre, la maggior parte ha utilizzato PCM disponibili o convenienti, in genere paraffine per basse temperature, piuttosto che materiali che potrebbero fornire le massime prestazioni per l'applicazione. Comprendere il gran numero di parametri di applicazione e materiali interni ed esterni richiederà una modellizzazione più completa a livello di veicoli e componenti, il che fornirebbe informazioni su potenziali vantaggi e compromessi coinvolti nell'integrazione di un sistema specifico basato su PCM.

Parameters	**Values**	**Unit**
CAS Number	50-70-4	
Chemical formula	$C_6H_{14}O_6$	
Molecular weight	182,17	(g/mol)
Latent heat of fusion	110-185	(kJ/kg)
Melting point	95-97,7	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	-	
Liquid	-	
Density		(kg/m³)
Solid	1500	
Liquid	-	
Specific heat		(kJ/kg °C)

Solid	-	
Liquid	-	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity	-	(m^2/s)
Solid	-	
Liquid		

Tab.30 Riepilogo proprietà misurati [45]

5.3 Cicli di utilizzo

Per questa sostanza non sono stati eseguiti o riportati cicli di utilizzo per l'accumulo di energia termica.

5.4 Riepilogo e confronto

Il sorbitolo è stato usato in alcuni studi ed esperimenti nei quali non sono presenti dati dettagliati delle sue proprietà termofisiche. Il valore del calore latente è confermato in entrambi gli studi a 185 kJ/kg con una temperatura di fusione di circa 95°C.

Reference	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)	Thermal conductivity (W/m °C)	Specific heat (kJ/kg °C)	Density (kg/m^3)
Heat trasfer analysis of latent heat storage system using sorbitol as pcm (Beemkumar,karthikeyan,Bright 2015)	185,00	95	-	S: 2,49	S: 1524
Review of phase change materials for vehicle component thermal buffering	185,00	96	-	-	S: 1500

Tab. 31 Riepilogo dati in lettatura

Tuttavia lo zucchero viene menzionato in altri studi nei quali vengono studiate alcuni aspetti che potrebbero comunque essere interessanti per il suo utilizzo. Ad esempio Samaneh Zarei et al. [46] Hanno studiato sperimentalmente la solubilità del sorbitolo in acetato di 1-etil-3-metilimidazolio a varie temperature. Si può osservare che le solubilità di questo alcool aumenta con un l'aumentare della temperatura. Questo è un riflesso del fatto che la dissoluzione del sorbitolo nel liquido ionico è un processo endotermico. Inoltre, sono state

misurate le proprietà termofisiche tra cui densità e viscosità delle miscele binarie di liquido ionico e sorbitolo. È stato scoperto che il sorbitolo si comporta come un disgregatore nel liquido ionico.

In un altro studio [47] è stata studiata l'influenza del contenuto di sorbitolo sulla microstruttura e le proprietà termiche dei film di chitosano mediante spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR), diffrazione dei raggi X (XRD), analisi termogravimetrica (TGA) e calorimetria a scansione differenziale (DSC). Ha dimostrato che l'aggiunta di sorbitolo ha indebolito il legame idrogeno tra le molecole di chitosano e le interazioni elettrostatiche esistenti nei film di chitosano. L'analisi strutturale ha rivelato che una piccola quantità di sorbitolo (~ 10% in peso) potrebbe facilitare la cristallizzazione del chitosano, mentre era seriamente ostacolata da un alto contenuto di sorbitolo (~ 50% in peso). Il comportamento termico dei film compositi indicava che l'aggiunta di sorbitolo non riduceva la stabilità termica dei film polimerici. Quando il contenuto di sorbitolo è salito a oltre il 30% in peso, si verifica la separazione di fase e due transizioni di vetro presentate in film compositi. La transizione di temperatura più bassa era associata alla transizione vetro-gomma della fase ricca di sorbitolo e quella superiore era correlata alla fase ricca di chitosano. Questi risultati implicano che la microstruttura e le proprietà dei film di chitosano plastificato possono essere controllate aggiungendo sorbitolo, che è importante per il loro uso come materiali di imballaggio.

Capitolo 7

Dulcitolo

7.1 Caratteristiche generali

Il dulcitolo (o galattitolo) è un poliolo che deriva dalla riduzione del galattosio, in una reazione catalizzata dall'aldosio reduttasi. E' un composto chimico organico glucide, o zucchero semplice monosaccaride, epimero di tipo aldoso destrogiro del glucosio, uguale a esso nella composizione e nella struttura.
Il dulcitolo è un prodotto presente in natura in vari tipi di manna (manna del Madagascar Melampyrum nemorosum, Gymnosporia diflexa e Maylemus ebenifolia) o nell'Euonymus atropurpureus (Euonymus) e in alcuni tipi di alghe. Sono stati sviluppati anche metodi per ottenerlo tramite fermentazione del latte.
A temperatura ambiente si presenta come un solido incolore e inodore, con un sapore leggermente zuccherino. Non presenta attività ottica perché si forma in miscele racemiche.
Il potere dolcificante è di 0,25 (su base molare).
La sua massa molecolare è 182,17 g/mol e relativo numero CAS 606-66-2 .
Ha una densita di 1,47 g/cm^3 a 20 °C, la sua temperatura di fusione è di 185°C mentre la temperatura di ebollizione è pari a 275°C.
La sua formula molecolare è $C_6H_{14}O_6$ ed è rappresentata graficamente in figura 5 :

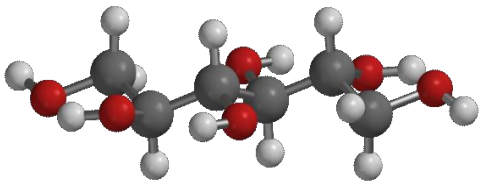

Fig.6 Struttura molecolare 3D del Dulcitolo

7.2 Analisi dei dati in letteratura

Ahmet Sarı et al. [48] hanno individuato che il galattitolo ha un punto di fusione di 187,17 ° C e un'entalpia di fusione di 401,76 J g − 1. La sua temperatura di fusione non è adatta per molte applicazioni di accumulo di energia termica sebbene abbia una buona capacità di accumulo di calore latente. Queste proprietà sfavorevoli limitano il potenziale di utilizzo del galattitolo nelle applicazioni di accumulo dell'energia termica. Tuttavia, la temperatura di cambiamento di fase e il grado di raffreddamento del galattitolo possono essere ridotti a un valore ragionevole e quindi la sua fattibilità per i sistemi di accumulo di energia può essere aumentata. In questo studio, il galattitolo hexa stearato (GHS) e il galattitolo hexa palmitato (GHP) sono stati preparati come proposta per un nuovo PCM solido-liquido mediante reazione di esterificazione del galattitolo con acido palmitico e acido stearico.

Questi acidi stearici e palmitici come PCM organici hanno un alto valore di calore latente. Utilizzando il metodo di analisi DSC, la temperatura di fusione e il valore di calore latente dei PCM sono stati determinati come 31,78 ° C e 201,66 J g – 1 per estere GHP e 47,79 ° C e 251,05 J g – 1 per estere GHS. I risultati dell'analisi termogravimetrica (TGA) hanno rivelato che i PCM hanno una buona stabilità termica rispetto alle loro temperature di lavoro. Inoltre, la conducibilità termica dei PCM preparati è stata aumentata di circa il 26,3% per GHP e il 53,3% per GHS con l'aggiunta del 5% in peso di grafite espansa. Sulla base di tutti i risultati si può concludere che gli esteri preparati di GHP e GHS possono essere considerati promettenti PCM solido-liquido per molte applicazioni di accumulo di energia come lo stoccaggio di energia solare, il controllo della temperatura interna negli edifici, la produzione di tessuti intelligenti e abbigliamento isolante a causa di le loro buone proprietà di accumulo di energia.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	608-66-2	
Chemical formula	$C_6H_{14}O_6$	
Molecular weight	182,17	(g/mol)
Latent heat of fusion	401,76	(kJ/kg)
Melting point	168-169	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	-	
Liquid	-	
Density		(kg/m³)
Solid	1466	
Liquid	-	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	-	
Liquid	-	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.32 Riepilogo proprietà misurate [48]

[40] Gli alcoli di zucchero come materiali a cambiamento di fase (PCM) sono molto promettenti per la loro elevata capacità di stoccaggio, sicurezza ed ragioni economiche. Le loro temperature a cambiamento di fase li rendono adatti per lo stoccaggio a media temperatura, necessario per applicazioni di recupero del calore di processo solare o del calore di scarto. Per garantire una lunga durata di lavoro del PCM, devono essere testati in un numero ripetuto di cicli di congelamento / fusione per verificare se le proprietà termofisiche rimangono costanti o meno.
Questo alcool di zucchero presenta una forte isteresi, 79 ° C (Tabella 3). La temperatura di solidificazione e, in misura minore, la temperatura di fusione, si spostano verso valori più bassi quando viene ciclata. Al 18 ° ciclo si solidifica a circa 60 ° C, il che significa una diminuzione del 40% rispetto al valore iniziale (102.12 ° C). Poiché l'intervallo di misurazione è stato impostato da 50 ° C a 220 ° C, non è stato osservato alcun picco di solidificazione dopo il 19 ° ciclo. Oltre a non mostrare alcun picco di solidificazione, le misurazioni DSC a 1 K / min dopo 20 e 50 cicli hanno presentato una linea di base non piatta, il che significa che non potevano essere analizzate correttamente, quindi questi risultati non sono disponibili.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	608-66-2	
Chemical formula	$C_6H_{14}O_6$	
Molecular weight	182,17	(g/mol)
Latent heat of fusion	358/330	(kJ/kg)
Melting point	188,5/187	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	-	
Liquid	-	
Density		(kg/m³)
Solid	1470	
Liquid	-	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	-	
Liquid	-	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab. 33 Riepilogo proprietà misurate [40]

Geoffrey John[a], Andreas König -Haagen[b] et al. [49] hanno studiato il galattitolo, in termini di entalpia e temperatura a cambiamento di fase per l'accumulo di calore latente a temperatura

media (150-200 ° C) dei fornelli solari. Questo studio mirava a determinare l'effetto della temperatura del ciclo superiore sul comportamento termico del galattitolo nel ciclo termico in serie. Tre campioni alla rinfusa sono stati ripetutamente sciolti e congelati con ogni campione con temperatura del ciclo superiore fissa diversa dagli altri. Sono state registrate le storie di temperatura dei campioni mentre le entalpie a cambiamento di fase e le capacità di calore specifiche sono state ottenute mediante calorimetria a scansione differenziale. Le diffusività termiche del galattitolo fresco in un intervallo di 20–240 ° C sono state determinate da uno strumento di diffusione flash. I risultati mostrano che la temperatura del ciclo superiore ha una grande influenza sul numero raggiungibile di cicli di fusione e congelamento, il grado di sottoraffreddamento, il tasso di variazione del grado di sottoraffreddamento, nonché l'entalpia e la temperatura del cambiamento di fase. Le temperature del ciclo superiore sopra ma vicino alla temperatura di fusione sono favorevoli. La temperatura più bassa del ciclo superiore era di circa 200 ° C e produceva circa 90 cicli termici fattibili per la cottura solare a temperature superiori a 150 ° C. Pertanto, il galattitolo come PCM nello stoccaggio di energia termica dei fornelli solari che vengono sottoposti a ciclo termico almeno una volta al giorno, può permettersi una durata inferiore a 100 giorni, che è di gran lunga inferiore alla durata delle altre parti del sistema di cottura. Il galattitolo si è quindi rivelato instabile e con una durata di vita troppo breve per un'applicazione pratica come PCM per scopi di accumulo di energia termica a media temperatura.

Parameters	**Values**	**Unit**
CAS Number	608-66-2	
Chemical formula	$C_6H_{14}O_6$	
Molecular weight	182,17	(g/mol)
Latent heat of fusion	358/330	(kJ/kg)
Melting point	187-191	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	$9,6 \cdot 10^{-7}$	
Liquid	$3,10 \cdot 10^{-7}$	
Density		(kg/m³)
Solid	1470	
Liquid	-	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	150 at 20°C	
Liquid	30 at 20°C	

Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m^2/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.34 Riepilogo proprietà misurate [49]

7.3 Cicli di utilizzo

Nello studio individuato [48] l'analisi FT-IR e DSC eseguita ha anche mostrato che i PCM preparati avevano una buona affidabilità termica e stabilità chimica sebbene fossero sottoposti a 1000 cicli di fusione e congelamento. I risultati TGA hanno rivelato che i PCM preparati hanno una buona stabilità termica rispetto alle loro temperature di lavoro. Inoltre, la conducibilità termica di GHS e GHP è stata aumentata di circa il 26,3% e il 56,3%, rispettivamente con l'aggiunta del 5% in peso di grafite espansa. Sulla base di tutti i risultati si può concludere che gli esteri GHP e GHS preparati come nuovi PCM solido-liquido possono essere considerati per molte applicazioni di accumulo di energia termica come il controllo della temperatura interna negli edifici, la produzione di tessuti intelligenti e abbigliamento isolante grazie alla loro buona energia proprietà di archiviazione.

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)
0	201,66	31,78
1000	200,7	30,93

Tab.35 Cicli di utilizzo [48]

In uno studio [50] galattitolo è stato ciclato con un calorimeto e confrontandolo con il mannitolo e myo-inositolo ma la risposta del campione del dulcitolo dopo il test di cicli non era come previsto, poiché la linea di base era instabile e non è stato osservato alcun picco di solidificazione.

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)
0	102,12	245,65
20	-	-
50	-	-

Tab.36 Ciclo di utilizzo [50]

Lo scopo di un'esperimento [51] è mostrare ed eseguire su scala di laboratorio la selezione di un PCM, con una temperatura di cambiamento di fase tra 120 e 200 ° C, che sarà ulteriormente utilizzata in una struttura sperimentale.
Dopo 100 cicli di fusione e congelamento, sette candidati su sedici presentano un adeguato comportamento di stabilità ciclica e cinque mostrano una temperatura massima stabile superiore a 200 ° C. In questo intervallo di temperature si trovano due candidati finali per l'approccio dei carichi parziali, chiamati polietilene ad alta densità (HDPE) e acido adipico.
Nella fase iniziale, è stata osservata un'ampia gamma di valori di entalpie fino a 400 kJ / kg per il dulcitolo.

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)
0	400,00	185
10	280,00	182

Tab.37 Cicli di utilzzo [51]

7.4 Riepilogo e confronto

Il dulcitolo/galattitolo presenta dei punti di fusione molto elevati, in media 182.6 °C e corrispondente calore latente di 363kJ/kg.

Reference	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)	Thermal conductivity (W/m °C)	Specific heat (kJ/kg °C)	Density (kg/m³)
Galactitol hexa stearate and galactitol hexa palmitate as novel solid-liquid phase change materials for thermal energy storage	401,76	168			1466
Stability of sugar alcohols as PCM for thermal energy storage	358,00	188,5			1470
Galactitol as PCM for latent heat storage of solar cookers	330,00	191	S:9,6·10 -7 L:3,10 ·10-7	S:150 at 20°C L:30 at 20°C	1470

Tab. 38 Sintesi dati Dulcitolo in letteratura

Capitolo 8

Inositolo

8.1 Caratteristiche generali

L'inositolo è un composto di origine biologica strutturalmente simile al glucosio (anche se chimicamente non è uno zucchero), coinvolto in numerosi processi biologici tra cui quelli di signalling cellulare, ed un elemento strutturale (nella forma coniugata con lipidi). Può essere sia assunto con la dieta che sintetizzato dall'organismo. Può ritrovarsi sotto forma di diversi stereoisomeri e presentare un grado più o meno elevato di fosforilazione. In particolare, quando si parla di inositolo ci si riferisce comunemente alla forma mio-inositolo, che non presenta gruppi fosforici legati.
L'inositolo si trova in molti alimenti, in particolare nei cereali, nelle noci, nella frutta - specialmente in meloni ed arance - ma risulta insolubile, e per questo motivo l'inositolo contenuto negli alimenti è spesso scarsamente assorbibile. L'inositolo non è in realtà una vitamina (anche se è spesso conosciuto come Vitamina B7), perché a differenza di queste l'organismo è in grado di sintetizzarlo in quantità sufficiente per cui ricade nella classe delle pseudovitamine nel complesso B.
La sua massa molecolare è di 180,16 g/mol mentre la sua temperatura di fusione è di 225°C
Ha formula molecolare $C_6H_{12}O_6$ e la sua struttura è la seguente:

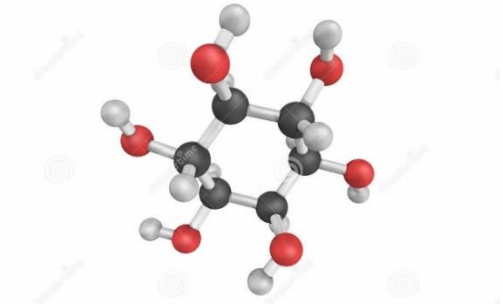

Fig. 7 Struttura molecolare 3D dell'inositolo

8.2 Analisi dei dati in letteratura

L'obiettivo di questo lavoro [52] era scoprire nuove miscele eutettiche di alcol e zucchero che mostrano temperature più basse senza una significativa riduzione del calore latente. È stata effettuata un'analisi completa delle proprietà rilevanti di SA per TES al fine di selezionare la singola SA più appropriata per l'analisi delle miscele.
È stato riscontrato che il mio-inositolo ha una stabilità termica ciclica relativamente elevata quando analizzato tra 150 ° C e 260 ° C
E' stato impiegato un Mettler Toledo DSC-1 a compensazione di potenza per determinare il punto di fusione e il calore latente dei singoli alcoli di zucchero utilizzati in questo studio. È stato anche usato per determinare l'entalpia di fusione di diverse miscele SA e per raffinare i

punti eutettici. Il DSC è stato calibrato usando indio, piombo e stagno. Campioni di circa 10 mg sono stati pesati da un ultra-microbilanciamento Mettler UM3 e collocati in crogioli aperti di alluminio. L'azoto secco è stato usato come gas di spurgo. Per le misurazioni è stata impiegata una velocità di riscaldamento di 1 ° C / min. Le entalpie di fusione sono state determinate dall'integrazione del picco di transizione di fase dei termogrammi. È stata utilizzata una baseline interpolata tangenziale integrale. Pertanto, le entalpie di fusione riportate in tutto l'articolo spiegano solo il calore latente.
Mostra che il punto di fusione del mio-inositolo diminuisce con l'aumentare del contenuto di dulcitolo nella miscela probabilmente perché il mio-inositolo si dissolve nel fuso di dulcitolo. D'altra parte, il punto di fusione del dulcitolo era solo leggermente depresso (~ 10 ° C) dalla presenza di mioinositolo. Il diagramma di fase mostra una miscela eutettica a circa il 69% in moli di dulcitolo. La temperatura eutettica è di circa 180 ° C, che è troppo alta per l'applicazione prevista. Alle composizioni comprese tra 0% in moli e 20% in moli di dulcitolo, nonché in composizioni vicine al 100% in moli di dulcitolo, le fasi solide sembrano essere parzialmente solubili.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	87-89-8	
Chemical formula	$C_6H_{12}O_6$	
Molecular weight	180,16	(g/mol)
Latent heat of fusion	260	(kJ/kg)
Melting point	220	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid		
Liquid		
Density		(kg/m³)
Solid	2,039	
Liquid		
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid		
Liquid		
Dynamic viscosity		(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid		
Liquid		

Tab.39 Riepilogo proprietà misurate [52]

Aran Solé[a] et al. [40] hanno osservato che per garantire una lunga durata di lavoro del PCM, questi devono essere testati in un numero ripetuto di cicli di congelamento / fusione per verificare se le proprietà termofisiche rimangono costanti o meno. La stabilità ciclica del d-mannitolo, del mioinositolo e del galattitolo è stata studiata con DSC e la stabilità chimica con FT-IR. Il mio-inositolo mostra una buona stabilità ciclica sotto i parametri di misurazione scelti. Le tecniche di analisi termica, principalmente calorimetria a scansione differenziale (DSC), sono particolarmente adatte per caratterizzare la PCM e anche per lo studio del polimorfismo

e degli pseudo-polimorfismi e sono ora utilizzate come base di routine nel lavoro di preformulazione o nel controllo della qualità dei farmaci.
I risultati dell'entalpia a cambiamento di fase e della temperatura sono riportati dopo averli ciclati 20 e 50 volte. Dopo 50 cicli, l'entalpia a cambiamento di fase diminuisce del 10% circa per il processo di fusione (Hm) e del 20% per il raffreddamento (Hs). Ai fini della progettazione, il valore di precisione dell'entalpia è impostato su ± 10%. La temperatura di cambiamento di fase è stabile nel processo di riscaldamento e diminuisce del 12% durante il raffreddamento, dopo 50 cicli. L'isteresi deve essere evidenziata poiché ci sono grandi differenze di circa 45 ° C tra le temperature di fusione (Tm) e solidificazione (Ts). Questo è uno svantaggio comune del PCM, in particolare per i solidi cristallini come gli idrati di sale. Sotto i parametri di misurazione scelti, il mioinositolo presenta stabilità durante il ciclismo, per quanto riguarda l'entalpia a cambiamento di fase e i valori di temperatura. Tuttavia, l'FT-IR mostra cambiamenti nella struttura chimica che non sembrano influenzare le sue proprietà termopisiche. Inoltre, l'intervallo di funzionamento della temperatura è importante poiché queste sostanze presentano diversi polimorfismi che possono rilasciare calore quando non previsto. Il mioinositolo presenta alterazioni polimorfiche quando viene analizzato da 50 ° C a 260 ° C, ma non in un intervallo di temperatura più stretto, da 150 ° C a 260 ° C. Tuttavia, ciò non ha un effetto negativo sulla stabilità.

Parameters	Values	Unit
CAS Number	87-89-8	
Chemical formula	$C_6H_{12}O_6$	
Molecular weight	180,16	(g/mol)
Latent heat of fusion	266,1	(kJ/kg)
Melting point	223,9	(°C)
Thermal conductivity		(W/m °C)
Solid	-	
Liquid	-	
Density		(kg/m³)
Solid	1,75	
Liquid	-	
Specific heat		(kJ/kg °C)
Solid	-	
Liquid	-	
Dynamic viscosity	-	(Pa s)
Thermal diffusivity		(m²/s)
Solid	-	
Liquid	-	

Tab.40 Riepilogo proprietà misurate [40]

8.3 Cicli di utilizzo

Il myo-inositolo è stato ciclato [50] con un calorimeto e confrontato con il mannitolo e il galattitolo. Le proprietà del myo- inositolo durante il processo di riscaldamento rimangono quasi costanti dopo 50 cicli: la diminuzione è di circa il 10% per l'entalpia e l'1% per la temperatura di fusione perciò sembra presentare la migliore stabilità termica rispetto agli altri.

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)
0	185,25	216,29
20	211,1	220,34
50	167,5	214,94

Tab.41 Cicli di utilizzo [50]

I risultati dell'entalpia e della temperatura a cambiamento di fase sono riportati dopo 20 e 50 cicli. [40]

Dopo 50 cicli, l'entalpia a cambiamento di fase diminuisce del 10% circa per il processo di fusione (Hm) e del 20% per il raffreddamento (Hs). La stabilità ciclica del d-mannitolo, del mioinositolo e del galattitolo è stata studiata con DSC e la stabilità chimica con FT-IR. Il mio-inositolo mostra una buona stabilità ciclica sotto i parametri di misurazione scelti

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)
0	~190	210
20	210	220
50	170	214,94

Tab.42 Cicli di utilizzo [40]

8.4 Riepilogo e confronto

L'inositolo, noto come myo- inositolo, è poco trattato in letteratura. Dai pochi dati individuati si osserva un valore di calore latente in media 263,05 kJ/kg, minore rispetto agli altri zuccheri alcolici. Lo stesso per il punto di fusione 221,96 °C. La densità invece risulta in media di 1894,5 kg/m3.

Reference	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)	Density (kg/m³)
New sugar alcohols mixtures for long - term thermal energy storage applications at temperatures between 70°C and 100°C [52]	260,00	220	2039
Stability of sugar alcohols as PCM for thermal energy storage [40]	266,10	223,9	1750

Tab. 43 Riepilogo dati Inositolo in letteratura

Capitolo 9

Miscele

Miscelando insieme due o più PCM puri è possibile ottenere una miscela eutettica che si scioglie a una temperatura inferiore rispetto ai PPCM puri originali. Finora la formazione di miscele eutettiche è stato un metodo efficace per ottenere nuovi PCM con la temperatura di cambiamento di fase desiderata. [stable,low-cost phase change material for building applications the eutectic mixture of decanonic acid and tetradecanonic acid]
Di recente sono state individuate alcune miscele eutettiche di zuccheri alcolici. Di seguito sono state riportate alcune individuate in letteratura

9.1 Galattitolo/Mannitolo

Le miscele di mannitolo e galattitolo sono state studiate [53] come materiali da utilizzare per lo stoccaggio di energia termica a media temperatura. Per la loro somiglianza strutturale si prevedeva che fossero miscibili e formassero una soluzione quasi ideale. Si è scoperto che i due zuccheri formano una miscela eutettica ad un rapporto molare gal/man di 30:70 con un forte punto di fusione a 153,4 °C che inferiore a quello di entrambi nonche un calore latente di fusione di 292 J/g. La spettroscopia dsc ha confermato che la miscela ha una buona stabilità ciclica rispetto ai suoi singoli componenti
Dopo 100 cicli di raffreddamento e riscaldamento in atmosfera con azoto il calore di fusione della miscela è diminuito solo del 4% rimanendo chimicamente stabile. Questi dati indicano che la miscela può essere potenzialmente utilizzata per l'accumulo di energia termica

Compound	Brand	Purity (%)	ΔH (kJ/kg)	Molecular weight (g/mol)	Onset temperature (°C)	ΔCp (kJ/kg K)
Galattitolo + mannitolo	G:alfa aesar M:Acros	99	292	M:0,70	153,4	0.3

Tabella 44: Riepilogo dati miscela [53]

No. Of Cycles	Heat of fusion (kJ/kg)	Melting temperature (°C)
0	292	153,4
20	289,2	153,1
60	286,4	152,2
100	275,9	151,4

Tabella 45: Cicli di utilizzo della miscela [53]

9.2 Eritritolo/Xilitolo, Eritritolo/Sorbitolo, Xilitolo/Sorbitolo

Sono state studiate [54] tre nuove miscele binarie di zuccheri alcolici per sistemi di accumulo di energia termica a calore latente. Le composizioni eutettiche di eritritolo-xylitolo, eritritolo-sorbitolo e xilitolo-sorbitolo hanno subito temperature di fusione rispettivamente di 83,9,86,6 e 74,9 °C. Per quanto riguarda la capacità di accumulo di calore la miscela eritritolo-xilitolo ha mostrato la più alta entalpia di fusione di 248,7 J/g Tuttavia le misurazioni eseguite tramite termo microscopia polarizzata hanno mostrato che le miscele presentano un basso tasso di cristallizzazione il che limita il loro utilizzo nei sistemi a calore latente a breve termine. Il modello è stato utilizzato per osservare che teoricamente più grandi sono le entalpie di fusione dei composti puri che formano la miscela eutettica, minore è la riduzione dell'entalpia di fusione della risultante composizione eutettica.

Compound	Brand	Purity (%)	ΔH (kJ/kg)	Molecular weight (g/mol)	Onset temperature (°C)	ΔCp (kJ/kg K)	Inflection peak temperature (°C)	Market price (€/kg)
Eryth+xylit	alfa aesar	99	248,7	E:0.25	**82,2**	/	**83,9**	**5,2**
eryth+sorbi	alfa aesar	99	172,8	E:0,30	81	/	86,6	1,5
xylito+sorbi	alfa aesar	99,5	169,6	X:0,52	67	/	74,6	3

Tabella 46: Riepilogo dati miscele [54]

9.3 Miscele di Xilitolo, Sorbitolo, Mannitolo, Eritritolo, Dulcitolo

Si osserva [55] che le miscele contenti xilitolo o sorbitolo possiedono punti di fusione inferiori a 100°C e il punto di fusione più basso di circa 73°C è stato ottenuto per la miscela con lo xilitolo (52% molare) +sorbitolo con un discreto calore latente di fusione di circa 179 kJ/kg . Al contrario le miscele contenenti xilitolo sono piu promettenti per il loro maggior calore latente di fusione superiore a 200 kJ/kg ad eccezione della miscela con d-mannitolo. Si nota che si ottiene un calore latente di fusione inferiore, in relazione a ciascun dei componenti puri, per tutte le miscele eutettiche a causa del legame idrogeno. Combinando i risultati del test su entrambi i comportamenti non isotermici e isotermici di cambiamento di fase, sono stati identificati la difficoltà nella cristallizzazione e il forte super raffreddamento come i problemi principali di questi zuccheri in forma pura e misti per applicazioni del mondo reale. Sono necessari sforzi per promuovere la cristallizzazione e sopprimere il super raffreddamento per gli zuccheri appartenenti alla gamma di temperature medio-basse. Come analizzato teoricamente da Wang et all. [Micromechanism of heat storage in a binary system of two kinds of polyalcohols as a solid-solid phase change material] la formazione di una miscela eutettica provocherà il cambiamento della lunghezza del legame di idrogeno tra le molecole ibride di due polialcoli. Oltre all'aumento dei legami idrogeno deformati,

aumenta anche la probabilità del numero di legami idrogeno che sono facili da scomporre. Pertanto, l'energia del legame idrogeno si riduce negli zuccheri alcolici della miscela eutettica, portando alla diminuzione del calore latente della fusione.

Compound	Brand	Purity (%)	ΔH (kJ/kg)	Molecular weight (g/mol)	Onset temperature (°C)	ΔCp (kJ/kg K)	Inflection peak temperature (°C)	Market price (€/kg)
xylito+sorbi	sigma aldrich	x=99 s=98	178,5±1,7	x=0,52	73.1			x=2,6 s=2,2
xylit+mannit	sigma aldrich macklin	x=99 m=98	166,8±2,5	x=0,96	91,7			0,5
xyli+dulcit	sigma aldrich macklin	x=99 d=98	214,4±2,1	x=0,99	92,8			x=2,6 d=4,7
sorbitol + mannitol	sigma aldrich	s=98 m=98	172,8±3,0	xa=95	96,8			s=2,2 m=0,9
erythrit + mannitol	energy chem. +macklin	e=99 m=98	287,5±0,9	xa=84	112,7			e=1,7 m=0,9
mannitol + dulcitol	macklin+ macklin	m=98 d=98	277,2±0,1	xa=70	155,1			
dulcitol+ inositol	macklin+ sigma aldrich	d=98 i=99	300,9±0,3	xa=69	180,1			d=4,7 i=8,2

Tabella 47: Riepilogo dati miscele [55]

Conclusione

In questo elaborato sono stati riassunti i risultati di vari studi condotti sugli zuccheri alcolici come materiali a cambiamento di fase per lo stoccaggio di energia termica. Dalle analisi svolte le proprietà termofisiche dei materiali variano da autore ad autore, questo probabilmente è dovuto a diversi metodi di misurazione utilizzati o dal campione scelto. Gli zuccheri alcolici, chiamati anche polialcoli, hanno ricevuto meno attenzione rispetto ad altri materiali organici nella letteratura. Il motivo è che la maggior parte di essi ha temperatura di fusione tra 90-200°C (come si riscontra in questo elaborato) il che li mette al di fuori delle principali applicazioni che sono state considerate fin ora, tra cui il riscaldamento solare degli edifici, il comfort termico nelle abitazioni e per la produzione di acqua calda sanitaria. La maggior attenzione è stata dedicata all'eritritolo in forma pura, come base di composti e in miscele con altri zuccheri. Alcune sperimentazioni ne hanno messo in evidenzia la stabilità termica utilizzandolo per più cicli di riscaldamento/raffreddamento.
Un discorso simile può essere replicato per gli altri zuccheri presi in considerazione (Mannitolo, Sorbitolo, Dulcitolo e Inositolo).
Potremmo definire PCM affidabili, eritritolo, mannitolo e xilitolo e come potenziali PCM nell'intervallo di temperature 80-200 ° C per il loro elevato calore latente e buona sicurezza operativa.

Zuccheri	Media Heat of fusion (kJ/kg)	Media Melting temperature (°C)	Media Thermal conductivity (W/m °C)	Media Specific heat (kJ/kg °C)	Media Thermal diffusivity (m^2/s)	Media Dynamic viscosity (Pa s)	Media Density (kg/m^3)
Eritrtitolo	325,80	118,2	S:1,882 L:0,91	S:1,368 L:2,64	S:1 L:2	0,03	S:1480 L:1300
Xilitolo	264,30	93,83	S:1,00 L:0,64	S:1,34 L:2,44	S:1,17		S.1470 L:1332
mannitolo	315,42	166,5	S:0,593	S:1,97	S:2,65	0,6024	S:1450 L:1272
dulcitolo	363,25	182,5		S:150 at 20°C L:30 at 20°C	S:9,6·10 - 7 L:3,10 ·10-7		1468,66
sorbitolo	185,00	95,50		2,49			1522,00
inositolo	263,05	221,95					1894,5

Bibliografia

1. Atul Sharma[a], V.V.Tyagi[b], C.R.Chen, [a]D.Buddhi[b], Review on thermal Energy storage with phase change materials and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 13, Issue 2, February 2009.
2. Vivekananthan Mayilvelnathan, Amirtham, Valan Arasu , Characterisation and thermophysical properties oh graphene nanoparticles dispersed erythritol PCM for medium temperature thermal energy storage applications. Thermochimica Acta, Volume 676, Giugno 2019.
3. Yifei Wang[ab], , Ningning Xie[a], Xipeng Lin[a], Haisheng Chen[a], Experimental study on the melting and solidification behavior of erythritol in a vertical shell-and-tube latent heat thermal storage unit, International Journal of heat and mass transfer, Volume 99, Agosto 2016, pag.770- 781
4. S.D.Sharmaa Takeshi Iwatab, Hiroaki Kitanob, Kazunobu Sagara. Thermal performance of a solar cooker based on an evacuated tube solar collector with a PCM storage unit.. Solar Energy Volume 78, Issue 3, March 2005, Pages 416-426.
5. Akihide Kaizawaa Hiroomi Kamanob , Atsushi Kawaib, Tetsuji Jozukac, Takeshi Sendac, Nobuhiro, Maruokaa Tomohiro. Thermal and flow behaviors in heat trasportation container using phase change materials, Energy Conversion and Management. Volume 49, Issue 4, April 2008, Pages 698-706.
6. V. Saikrishnan[a], A. Karthikeyan[b] , Thermal behaviors study oh phase change materials of a latent heat storage system, Materialstoday: proceedings, Volume 3, Capitolo 6, 2016, pages 2518-2524.
7. Gianluca Coccia, Alessia Aquilanti, Sebastiano Tomassetti, Gabriele Comodi, Giovanni Di Nicola. Design, realization, and tests of a portable solar box cooker coupled with an erythritol-based PCM thermal energy storage. Solar Energy, Volume 201, 1 Maggio 2020.
8. Sharmaa Takeshi Iwatab, Hiroaki Kitanob, Kazunobu Sagaraa, Thermal performance of a solar cooker based on an evacuated tube solar collector with a PCM storage unit.. Volume 78, Issue 3, March 2005, Pages 416-426
9. Anant Shuklaa, D.Buddhib, R.L.Sawhneya, Thermal cycling test of few selected inorganic and organic phase change materials. Renewable Energy, Volume 33, Issue 12, December 2008, Pages 2606-2614
10. M.Karthik, A. Faik, P.Blanco Rodríguez, J.Rodríguez- Aseguinolaza, B.D'Aguanno, Preparation of erytrithol-graphite foam phase change composite with enanched thermal conduttivity for thermal energy storage application, Carbon Volume 94, Novembre 2015, pages 266- 276
11. Honguntikar, Pawar, Characterization of Erythtritol as Phase change materials ,2019
12. Seul-YiLeea Hye Kyoung Shina Mira Parkab Kyong Yo Rhee, Soo-Jin Park, Thermal characterization of erythritol /expanded graphite composites for high thermal storage capacity , Carbon Volume 68 March 2014
13. Anant Shukla, D.Buddhib,R.L.Sawhney Thermal cycling test of few selected inorganic and organic phase materials, Renewable energy Volume 33, December 2008, pages 2606-3614
14. Hye Kyoung, Shina Kyong-YopRheebSoo-JinParka, Effects of exfoliated graphite on the thermal properties of erythritol-
15. X. Zhang, X. Chen, Z. Han, W. Study on phase change interface for erythritol with nano-copper in spherical container during heat tran sport Int J Heat Mass Tranf, 92 (2016), pp. 490-496
16. L. Tomaszewska, A. Rywińska, W. RymowiczHigh selectivity of erythritol production from glycerol by Yarrowia lipolytica Biomass Bioenergy, 64 (2014), pp. 309-320
17. F. Frusteri, V. Leonardi, S. Vasta, G. Restuccia, Thermal conductivity measurement of a PCM based storage system containing carbon fibers Applied Thermal Engineering, 25 (2005), pp. 1623-1633

18. W. Wang, X. Yang, Y. Fang, J. Ding, J. Yan, Enhanced thermal conductivity and thermal performance of form-stable composite phase change materials by using b-Aluminum nitride Applied Energy, 86 (2009), pp. 1196-1200
19. W. Wang, X. Yang, Y. Fang, J. Ding, J. Yan. Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite blends for energy storage Applied Energy, 86 (2009), pp. 1479-1483
20. Takahiro Nomura, Noriyuki OkinaKa, Phase change composite based on porous nickel and erythritol Tappei Oya, 2012
21. Hye Kyoung Shina, Kyong-Yop, Rheeb Soo-Jin Parka, Effects of exfoliated graphite on the thermal properties of erythritol-based composites used as phase-change materials ,2016
22. Direct contact PCM-water cold storage V. Martin, B. He, F. Setterwall Appl Energy, 87 (2010)
23. A. Kaizawa, H. Kamano, A. Kawai, T. Jozuka, T. Senda, N. Maruoka, et al.Thermal and flow behaviors in heat transportation container using phase change materials Energy Convers Manage, 49 (2008)
24. T.P. Teng, Thermal conductivity and phase-change properties of aqueous alumina nanofluid Energy Convers Manage, 67 (2013), pp. 369-375
25. Weilong Wanga, Shiquan He, Shaopeng Guo, Jinyue Yan, JingDing, A combined experimental and simulation study on charging process of Erythritol–HTO direct-blending based energy storage system, , 2014
26. K.-H. BässlerBiochemistry of xylitol J.N. Counsell (Ed.), Xylitol, Applied Science Publishers, London 1978, pp. 35-41)
27. Melaja A, Hämäläinen L, Heikkilä HO (1981) Menetelmä ksylitolin suhteen rikastuneen polyolin vesiliuoksen valmistamiseksi
28. Birger, Ken Izumori, Matti Leisola, A rare sugar xylitol. Part II: biotechnological production and future applications of xylitol. Tom, 2017).
29. Performance comparison of the thermal behavior of Xylitol and Erythritol in a double spiral coil latent heat storage system (Anish,Mariappan 2019).
30. Del Barrio,Godin,Duquesne, Characterization of different sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage
31. H. Zhang, M. Duquensne, A. Godin, Experimental and in silico characterization of xylitol as seasonal heat storage material, Fluid phase equilibria Volume 436, March 2017, pages 55.68.
32. Mannitol production by lactic acid bacteria: a review, H.W Wisselink, R.A Weusthuis, G. Eggink. International Dairy Journal, Volume 12, 2012).
33. K.H. Song, J.K. Lee, J.Y. Song, S.G. Hong, H. Baek, S.Y. Kim, H.H. Hyun **Production of mannitol by a novel strain of** Candida magnoliae, 2020).
34. Huaichen Zhang, Silvia V Nedea, Camilo Rindt. Review and in Silico characterization of sugar alcohols as season heat storage materials.
35. Simultaneos testing of a parabolic dish concentraded PCM and NON-PCM receiver R.Senthil & M.Cheralathan
36. Transient natural convection heat transfer of liquid D-mannitol on a horizontal cylinder
37. Hannah Neumann, Sophia Niedermaier, Stefan Gschwander, PeterSchossig Cycling stability of d-mannitolo when used as phase change materials for thermal storage applications, Thermochimica Acta Volume 660, February 2018, pages 134-143.
38. Laia Miró, Camila Barreneche, Gerard Ferrera, Aran Solé, Ingrid Martorell, Luisa F.Cabeza Health hazad ,cycling and thermal stability as key paraameters when selecting a suitable phase change material, Thermochimica Acta, Volumes 627–629, 20 March 2016, Pages 39-47
39. Elena Palomoc, Thermal stability of sugar alcohols as PCM for medium temperature energy storage application, Energy Procedia Volume 48, 2014, Pages 436-439
40. Aran Solé, Hannah Neumann, Sophia Niedermaier, Luisa F. Cabezaa, I. Martorell, Stability of sugar alcohols as PCM for thermal energy storage, Solar energy Materials and solar cells, Volume 26 2014, pages 125-134
41. C. Barreneche, A. Gil, F. Sheth, A.I. Fernández, L.F. Cabeza, Effect of D-mannitol polymorphism in its thermal energy storage capacity when it is used as PCM Sol. Energy, 94 (2013)

42. Margarita-Manuela Rodríguez-García, Rocío Bayón, Esther Rojas, Stability of d-mannitolo upon melting/freezing cycles under controlled inert atmosphere, Energy Procedia, Volume 91, June 2016, Pages 218-225
43. Budavari et al. 1996; Wrolstad e Shallenberger 1981
44. Beemkumar,karthikeyan,Bright, Heat trasfer analysis of latent heat storage system using sorbitol as pcm, 2015
45. Nicholas R.Jankowski, F. Patrick, Mc Cluskey, Review of phase change materials for vehicle component thermal buffering, Applied Energy, Volume 113, January 2014, Pages 1525-1561
46. Shiva Abdo, lrahimi Gho, lamreza Pazuki Thermophysical characterization od sorbitol and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate mixtures. Fluid Phase Equilibria Volume 497, 1 October 2019, Pages 140-150
47. Congde Qiaoa, Jianlong Zhanga, Jing Xub, Effect of sorbitol content on microstructures and thermal properties of chitosan film, November 2018, Pages 1294-1297
48. Ahmet Sar, Alper Biçer Özgür Lafçı Mustafa Ceylan, Galactitol hexa stearate and galactitol hexa palmitate as novel solid-liquid phase change materials for thermal energy storage, Solar Energy, Volume 85, Issue 9, September 2011, Pages 2061-2071
49. Geoffrey John[a], Andreas König -Haagen[b], Galactitol as PCM for latent heat storage of solar cookers, Solar energy Volume 119, September 2015, Pages 415-421
50. Aran Solé[a], Hannah Neumann[b], Sophia Niedermaier,[b] Luisa F.Cabeza[a], ElenaPalomo[c] Thermal stability test of sugar alcohols as change materials for medium temperature energy storage application
51. Gasia, Jaume; Martin, Marc; Solé, Aran; Barreneche , Phase change material selection for thermal process working under partial load operating conditions in the temperature range between 120 and 200°C, Applied Sciences (2076-3417) . Jul2017, Vol. 7 Issue 7, p722
52. Elena Palomo,Del Barrio[a]Régis, Cadoret[b] Julien Daranlot[c], Fouzia Achcha New sugar alcohols mixtures for long -term thermal energy storage applications at temperatures between 70°C and 100°C, Solar energy Materi
53. Abhijit Paul[a], Li Shi[b], Christopher W.Bielawsk An eutectic mixture of galactitol and mannitol as a PCM for latent heat storage, Energy conversion and management Volume 103, October 2015, pages 139-146
54. G. Diarce[a], I. Gandarias[b], Á.Campos-Celador[c], A.García-Romero[a], U.J.Griesser[d] Eutectic mixtures of sugar alcohols for thermal energy storage in the 50-90°C temperature range, Volume 134, March 2015, pages 215- 226
55. Xue-Feng Shao[a], Chao Wang[b], Yong-Jian Yang[a], Biao Feng[a], Zi-Qin Zhu[a],Wu-JunWang[c], Yi Zeng[d], Li-Wu Fan[ae]. Screening of sugar alcohols and thei binary eutectic mixtures as phase change materials for low-medium temperature latent heat storage, Energy Volume 160, October 2018, pages 1078-1090