



Università Politecnica delle Marche

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

**ANALISI DEI SISTEMI DI ACCUMULO
TERMICI UTILIZZATI IN FORNI SOLARI**

**ANALYSIS OF THERMAL ENERGY
STORAGE SYSTEMS USED IN SOLAR
COOKERS**

Relatore:

Prof. Giovanni Di Nicola

Candidato:

Stefano Agostini

A.A. 2021/2022

SOMMARIO

<i>Indice delle figure</i>	1
<i>Introduzione</i>	4
1 Forni solari	5
1.1 Risparmio energetico	5
1.2 Energia solare	6
1.3 Applicazioni termiche dell'energia solare	
1.3.1 Generazione di acqua calda	
1.3.2 Riscaldamento e teleriscaldamento	8
1.3.3 Calore di processo	9
1.3.4 Generazione di potenza	9
1.3.5 Generazione di potenza frigorifera	10
1.3.6 Distillazione	10
1.3.7 Essiccazione	10
1.3.8 Cottura	11
1.4 Cottura solare	11
1.5 Classificazione forni solari	12
1.5.1 Classificazione in base alla struttura	14
1.5.2 Classificazione in base al metodo di cottura	21
1.5.3 Classificazione in base al sistema di accumulo termico	23
2 Sistemi di accumulo termico nei forni solari	24
2.1 Classificazione dei sistemi di accumulo a seconda del numero di stadi	25
2.1.1 Forni a due stadi	26
2.1.2 Forni a tre stadi	27
2.1.3 Forni a quattro stadi	28
2.2 Accumulo termico tramite calore sensibile	29
2.3 Accumulo termico tramite calore latente	36
2.3.1 Processo di selezione di un PCM	36
2.3.2 PCM Organici	40
2.3.3 PCM inorganici	45
2.3.4 PCM eutettici	49
2.3.5 Confronto PCM	51
2.4 Accumulo termico tramite reazioni termochimiche	55
3 Confronto sistemi di accumulo termico utilizzati in forni solari	59
3.1 Accumulo termico in forni solari a cottura diretta	61

3.2	Accumulo termico in forni solari a cottura indiretta	63
3.3	Futuri ambiti per la ricerca	65
4	<i>Conclusioni</i>	66
5	<i>Bibliografia</i>	68

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1:	Consumo globale di gas naturale (a sinistra) e di energia (a destra) settore per settore. ¹ include agricoltura, pesca e altri non specificati. (1).....	5
Figura 2:	Schema della radiazione solare che investe la superficie terrestre (7).....	7
Figura 3:	DIY di un collettore solare per la produzione di acqua calda sanitaria e riscaldamento a pavimento (9).	9
Figura 4:	Distribuzione globale dei forni solari secondo la Solar Cookers Internationa (2019) (17)	12
Figura 5:	Tipologie generali di forni solari (18).....	13
Figura 6:	Classificazione generale dei forni solari.	13
Figura 7:	Forno solare a scatola, modificato con uno specchio per aumentare la radiazione solare accumulata (21)	15
Figura 8:	Forno solare parabolico a trogolo (23).....	17
Figura 9:	Forno solare a concentrazione portatile (24)	18
Figura 10:	Forno solare a scatola con concentratore parabolico (27)	19
Figura 11:	Forni solari a pannelli poliedrico (a), semicilindrico (b), bi-rettangolare (c) e parabolico (d) (28)	20
Figura 12:	Forni solari (FS) a cottura diretta. (A) FS con luce solare concentrata direttamente dul cibo. (B) SC con fuoco della parabola posizionato sotto la pentola. (C) SC con assorbitore parabolico che concentra il calore sotto il piano cottura tramite un sistema di specchi (26)	21
Figura 13:	Forno solare con metodo di cottura indiretto (26).....	22

Figura 14: Diagramma a blocchi delle varie configurazioni che possono essere assunte dai forni solari con TES (31).....	25
Figura 15: Esempio di forno a scatola a due stadi (31)	26
Figura 16: Rappresentazione di un forno a tre stadi secondo Mussard e Nydal (31), (33).....	27
Figura 17: Schema generico di un forno solare a quattro stadi (31)	28
Figura 18: Forno solare a scatola (46)	31
Figura 19: Configurazione unità di cottura durante il processo di carica (a) e durante il processo di scarica (b) (43).....	32
Figura 20: Andamento temperatura di stagnazione in funzione dell'orario (50)...	33
Figura 21: Diagramma della configurazione sperimentale e operativa per oli termici (34).	34
Figura 22: Schematizzazione dei criteri di selezione di PCM (54).....	37
Figura 23: Schema dei parametri di valutazione dello standard NFPA 704 (56)...	38
Figura 24: Temperature medie di fusione e cristallizzazione degli zuccheri alcolici studiati. Le barre in figura indicano le deviazioni standard delle proprietà. le lettere (m) e (c) indicano rispettivamente fusione e cristallizzazione (75).....	43
Figura 25: Schema di un LHTES implementato in un forno solare a cottura indiretta (89).....	48
Figura 26: Vantaggi e svantaggi delle diverse tipologie di PCM (81).....	53
Figura 27: Vista fotografica configurazione sperimentale che combina l'uso di SHTES e LHTES (97).	54
Figura 28: Capacità di accumulo di calore teorica di vari sistemi termochimici compresi idruri metallici, ossidi metallici, idrossidi metallici e carbonati metallici (99).....	55
Figura 29: Schema di un TES di un sistema solare a concentrazione con accumulo termochimico (99).....	56
Figura 30: Schema del sistema di accumulo termochimico per unità di cottura (100).	57

Figura 31: Capacità di accumulo, fattibilità commerciale e durabilità dei TES (57).	
.....	59

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1: Proprietà termiche dei principali materiali utilizzati nei TES che sfruttano calore sensibile. *Per questi materiali negli articoli sono riportate anche le espressioni in funzione della variazione di temperatura.....	30
Tabella 2: Principali proprietà termiche delle paraffine usate in forni solari.....	40
Tabella 3: Principali caratteristiche termiche PCM organici non-paraffine.....	42
Tabella 4: Informazioni sul prezzo di alcuni zuccheri alcolici, forniti da Sigma-Aldrich e Fischer Scientific. ^adati ottenuti dai siti ufficiali dei fornitori (ultimo accesso novembre 2021) https://www.sigmaaldrich.com e https://www.fishersci.it. ^bsigla che sta per Pharmaceutical secondary standard. (75).	44
Tabella 5: Principali caratteristiche termiche PCM inorganici *con il 7% di MgCl₂·6H₂O.	46
Tabella 6: Grafico perdita di peso con vari composti di OAD-Bentonite (86).....	47
Tabella 7: Parametri NFPA 704 di PCM organici e inorganici.	51
Tabella 8: Confronto tra SHTES, LHTES e i sistemi combinati SH+LH.....	60

INTRODUZIONE

Il lavoro svolto in questa tesi analizza le varie tipologie di accumulo termico per forni solari, ponendo particolare attenzione agli attuali sistemi di accumulo latente, che utilizzano materiali a cambiamento di fase (in inglese Phase Change Materials, PCM). I forni solari sono apparecchi in grado di focalizzare l'energia proveniente dalla radiazione solare in una regione confinata, così da poterla sfruttare per la cottura di cibi o per la sterilizzazione dell'acqua, fornendo una valida alternativa ai metodi di cottura tradizionali, specialmente in zone del mondo in cui la disponibilità di Sole è ampia mentre altre risorse sono di difficile reperibilità, sia per motivi tecnologici che economici.

Nel primo capitolo dopo un breve excursus sulla tecnologia del solare termico in generale e sulle varie applicazioni termiche possibili, vengono analizzate le varie tipologie di forni solari attualmente in commercio.

Nel secondo capitolo vengono elencate ed analizzate le varie tipologie di accumulo termico (sensibile, latente e termochimico) ad oggi utilizzate in forni; segue un confronto tra i vari sistemi di accumulo.

Il terzo capitolo presenta un'analisi critica delle varie tecnologie ad oggi in uso, mettendo a confronto i vari materiali, confrontandone pro e contro e traendo le conclusioni su quali delle attuali tecnologie siano le più promettenti e ipotizzando futuri ambiti per la ricerca in questo settore.

1 FORNI SOLARI

1.1 RISPARMIO ENERGETICO

Uno dei fattori che influenza in maniera significativa il consumo totale di energia nel mondo e le emissioni di gas serra è la cottura.

La cottura, fondamentale sia per la preparazione di cibo che per la sterilizzazione dell'acqua, è responsabile di buona parte dei consumi di energia in molti paesi.

Dalla relazione effettuato dalla International Energy Agency si stima che, nel 2017, il 29.7% del consumo globale di gas naturale, e il 26.6% del consumo globale di energia derivi dalle abitazioni residenziali (1).

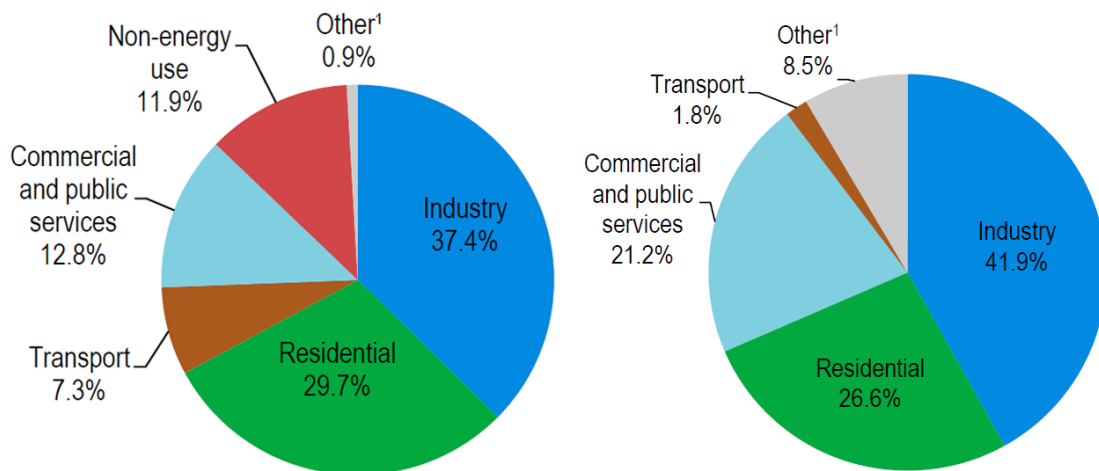


Figura 1: Consumo globale di gas naturale (a sinistra) e di energia (a destra) settore per settore. ¹include agricoltura, pesca e altri non specificati. (1)

Gli edifici sono infatti degli enormi consumatori di energia su scala globale. Come si può notare dalla Fig.1 le abitazioni residenziali rappresentano il secondo settore per consumo di energia e gas. Questo fatto ha spinto la ricerca e le aziende a cercare varie soluzioni per ridurre la richiesta di energia da parte degli edifici.

Il consumo di energia è inoltre associato alle emissioni di gas serra e di CO₂ in atmosfera. Come riportato nel 2017 da Harter et al. (2) (3) in Europa il 40% del consumo di energia ed il 30% delle emissioni di CO₂ sono dovute agli edifici.

L'energia utilizzata per la cottura gioca un ruolo fondamentale nella richiesta energetica degli edifici residenziali, specialmente in alcune regioni del mondo.

Nei paesi in via di sviluppo la maggior parte dell'energia consumata dagli edifici è riconducibile alla cottura. In India, ad esempio, il 36% del totale dell'energia è utilizzata

per cucinare (3), ed in aree rurali dell’Africa Sub-Sahariana si arriva fino al 90%-100% (4). In paesi sviluppati, come ad esempio gli USA, la cottura risulta essere una delle attività più energivore, specialmente nelle ore serali (5).

È quindi evidente come trovare differenti modi, più puliti, per la cottura possa influenzare in maniera considerevole il quantitativo di energia consumata e di gas serra (in inglese greenhouse gas, GHG) emessi.

L’utilizzo di tecnologie che sfruttino energia rinnovabile rappresenta un ottimo metodo per ottenere uno sviluppo sostenibile. Uno dei principali vantaggi è quello della riduzione dell’emissioni di CO₂.

Tra le possibili energie rinnovabili a disposizione l’energia solare è una risorsa promettente per applicazioni termiche.

1.2 ENERGIA SOLARE

Le fonti energetiche possono essere classificate in base alla loro origine o in base alla loro disponibilità. L’origine dell’energia ci permette di distinguere fonti primarie (carbone, gas naturale, combustibile nucleare, etc.), direttamente disponibili in natura, e fonti secondarie (benzina, olii combustibili, etc.), che al contrario derivano dalle fonti primarie. La loro disponibilità invece ci permette di distinguere le fonti rinnovabili (energia idroelettrica, eolica, solare, etc.) da quelle non rinnovabili (combustibili fossili) che, venendo consumate ad un ritmo superiore a quello del rinnovamento naturale, sono destinate ad estinguersi. Le fonti rinnovabili al contrario possono essere inesauribili, nel caso di energia fotovoltaica, idroelettrica ed eolica, oppure virtualmente inesauribili, come nel caso delle biomasse.

L’utilizzo delle fonti rinnovabili di energia, specialmente l’energia solare, è un tema di attualità visto che il loro utilizzo viene considerato una delle soluzioni più promettenti per il problema del riscaldamento globale, ampiamente discusso sia all’interno della comunità scientifica che dagli organi istituzionali. Un utilizzo più massiccio delle fonti rinnovabili potrebbe infatti portare nel futuro ad uno sviluppo eco-sostenibile per gli esseri umani, diminuendone la dipendenza da altre fonti di energia, come i combustibili fossili.

Il sole rilascia un enorme quantitativo di energia sotto forma di radiazione la quale, nella parte superiore dell’atmosfera terrestre, ha una potenza pari a $174 \times 10^{15} \text{W}$ (6). Quando l’energia arriva sulla superficie della Terra, essa è stata doppiamente attenuata prima

dall'atmosfera stessa (6% dalla riflessione e 16% dall'assorbimento (7)), poi dalle nuvole (20% dalla riflessione e 3% dall'assorbimento (7)), così come si può vedere in Figura 2 (3). Un quantitativo pari al 51% ($89 \times 10^{15} \text{W}$) sul totale della radiazione solare in arrivo raggiunge gli oceani e le terre (7). È evidente come, nonostante le numerose attenuazioni, il quantitativo totale di energia solare disponibile sulla terra sia comunque un quantitativo enorme ma è chiaro che, a causa della scarsa densità e dell'intermittenza con cui essa viene fornita, l'energia solare debba essere raccolta e accumulata in maniera efficiente.

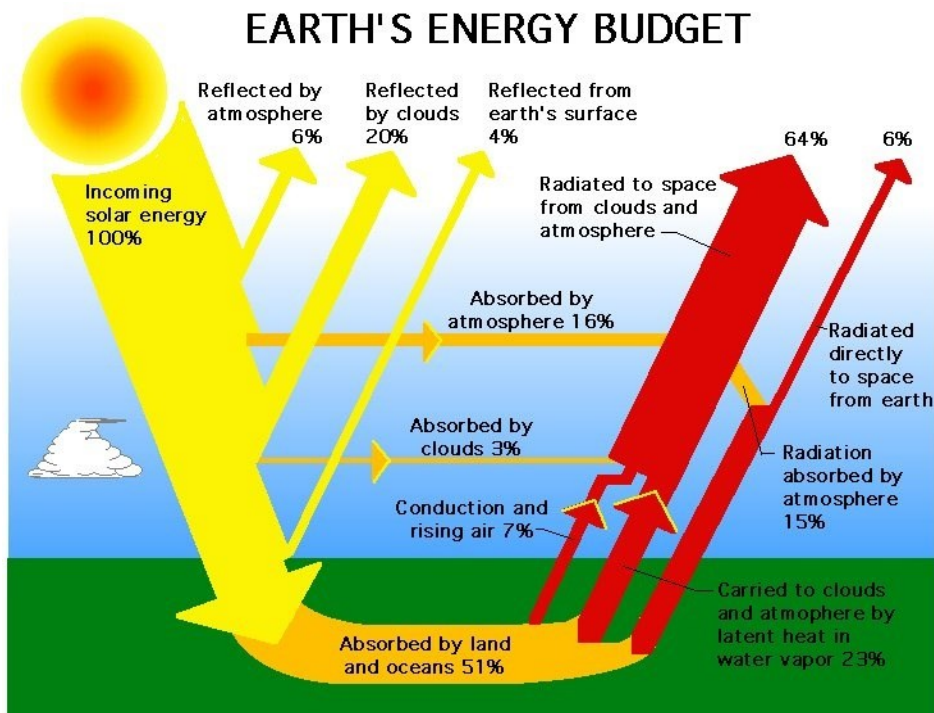


Figura 2: Schema della radiazione solare che investe la superficie terrestre (7)

1.3 APPLICAZIONI TERMICHE DELL'ENERGIA SOLARE

Le applicazioni termiche dell'energia solare sono molteplici e sono utilizzate per soddisfare differenti necessità. Una prima suddivisione può essere quella che classifica i campi di applicazione in quelli che utilizzano l'energia diretta del sole, e quelli che invece sfruttano la radiazione solare per ottenere, attraverso opportuni cicli termodinamici, energia elettrica o potenza frigorifera.

Tra gli utilizzi più frequenti troviamo:

- Generazione di acqua calda
- Riscaldamento e teleriscaldamento
- Calore di processo
- Generazione di potenza elettrica
- Generazione di potenza frigorifera
- Distillazione
- Essiccazione
- Cottura

1.3.1 Generazione di acqua calda

Una delle applicazioni più diffuse del solare termico è proprio la produzione di acqua calda sanitaria, che può essere utilizzata sia per uso domestico, sia per utilizzi commerciali quali piscine e impianti sportivi. In varie zone del mondo, in cui si ha grande disponibilità di sole, questa tecnologia ha quasi totalmente soppiantato le altre.

Questo tipo di tecnologie possono sfruttare sia un sistema di circolazione naturale, che uno a circolazione forzata tramite l'utilizzo di pompe.

1.3.2 Riscaldamento e teleriscaldamento

Gli impianti solari possono essere utilizzati in maniera combinata anche per integrare il riscaldamento. In particolar modo grazie all'utilizzo di pannelli radianti (a pavimento o a soffitto) permette di riscaldare gli ambienti lavorando a temperature di esercizio ben più basse delle caldaie tradizionali.

Recentemente si sta studiando anche una possibile integrazione con le attuali reti di teleriscaldamento, grazie anche a campi solari di grandissime dimensioni (fino a 10.000

m²), così da aumentare ancor più l'efficienza ed il risparmio, sia in termini di consumi che di emissioni di GHG (8).

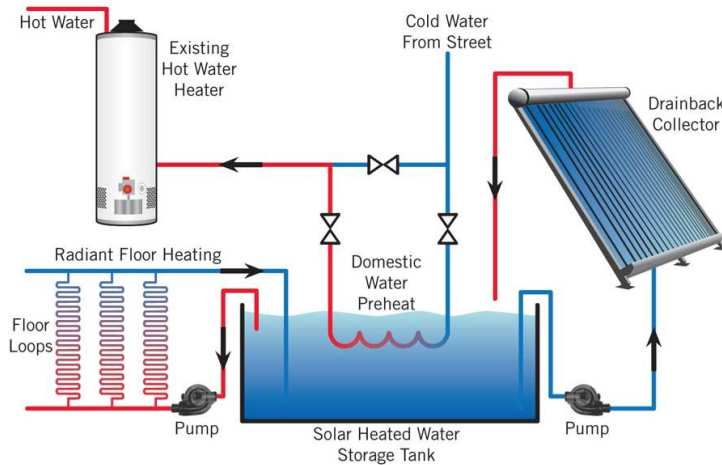


Figura 3: DIY di un collettore solare per la produzione di acqua calda sanitaria e riscaldamento a pavimento (9).

1.3.3 Calore di processo

Come illustrato da Hisan et al. (2018) sul totale di richiesta globale di energia, l'elettricità rappresenta circa il 17%, di questa le applicazioni di calore a bassa temperatura rappresentano il 44%, mentre la domanda di calore per processi industriali ad alta temperatura occupa il 10%. L'energia solare ha una lunga storia di utilizzo nel settore dell'edilizia residenziale, ma ormai da anni viene integrata nei processi industriali, abbattendo sia i consumi, che i costi (10).

1.3.4 Generazione di potenza

La generazione di potenza è sicuramente una delle applicazioni più interessanti (11), dato che permette la generazione di energia elettrica grazie a varie tipologie di cicli, classificabili secondo la temperatura di esercizio:

- Cicli a bassa temperatura (<100°C)
- Cicli a media temperatura (<400°C)
- Cicli ad alta temperatura (>400°C)

A differenza dei sistemi fotovoltaici a concentrazione, i quali sfruttano la radiazione solare in maniera diretta, convertendola in energia grazie all'effetto fotovoltaico, il solare termodinamico sfrutta un sistema in cui dei collettori solari a concentrazione (uniti assieme fino a formare un campo solare), permettono di ottenere calore ad alta

temperatura concentrando l'energia solare tramite vari sistemi ottici, per poi ottenere energia attraverso cicli termodinamici.

Uno degli impianti più grandi al mondo, il Noor 1, situato in Marocco nel deserto del Sahara, è in grado di produrre fino a 160MW (2016) (12), ed è uno dei migliori esempi su come l'energia solare termica possa avere un impatto anche sulla produzione globale di energia elettrica.

1.3.5 Generazione di potenza frigorifera

Grazie all'utilizzo della radiazione solare è possibile sfruttare l'energia accumulata per realizzare dei cicli frigoriferi, in modo da refrigerare ambienti residenziali, o utilizzare la potenza frigorifera per applicazioni industriali, quali la refrigerazione degli alimenti.

1.3.6 Distillazione

In molti paesi in via di sviluppo, ed altre piccole comunità nel mondo, la disponibilità di acqua dolce, potabile, è spesso molto ridotta rispetto alla disponibilità di acqua salmastra (11). Per questo utilizzare l'energia solare per distillare acqua è un'ottima alternativa all'utilizzo di combustibili non commerciali, come legna, residui agricoli o deiezioni animali, spesso utilizzate in condizioni di non sicurezza, rappresentando un rischio per la salute oltre che un problema ecologico, nonostante questo tipo di impianti abbia efficienze relativamente basse, intorno al 30 – 35% (11).

1.3.7 Essiccazione

Uno degli utilizzi più diffusi dell'energia solare è l'essiccazione degli alimenti (11). Nei luoghi dove la radiazione solare è disponibile in grande quantità vengono spesso allestiti dei terreni ampi, e all'aperto, in cui gli alimenti vengono posizionati in modo da eliminare l'umidità, favorendo così la conservazione degli stessi. L'essiccazione all'aria aperta porta però numerosi inconvenienti quali un processo molto lento e il rischio che gli alimenti entrino in contatto con polvere e insetti. Per questo possono essere utilizzati degli essiccatori solari che grazie a dei collettori concentrano la radiazione solare, convogliando il calore in un serbatoio di essiccazione dove viene posizionato il cibo. Grazie alle temperature più elevate rispetto all'essiccazione naturale, questi sistemi permettono di asciugare il cibo in tempi più ridotti e con meno rischi.

1.3.8 Cottura

Oltre alla distillazione negli stessi paesi, come già citato in precedenza, la domanda di energia per la cottura rappresenta una quota parte importante della richiesta totale di energia. Per questo la cottura solare rappresenta un'alternativa ecologica e sostenibile ai metodi di cottura tradizionali. Attualmente nei paesi in via di sviluppo buona parte della richiesta di energia per la cottura dei cibi è soddisfatta tramite combustibili non commerciali.

Dato che questi paesi spesso beneficiano di abbondante radiazione solare con un'intensità di illuminazione ogni giorno compresa tra i 5 e i 7 kWh/m², con più di 275 giorni di sole in un anno (13), la cottura solare ha un ottimo potenziale, specialmente nel contesto abitativo residenziale.

1.4 COTTURA SOLARE

La cottura solare è ormai da anni un argomento di attualità per scienziati, ricercatori ed ingegneri dato che è uno dei metodi più economici, semplici ed ecologici per cucinare.

Il primo forno solare, ovvero il dispositivo che ci permette di incanalare e sfruttare la radiazione solare per cuocere i cibi, è stato realizzato da un geologo svizzero, Horace-Bénédict de Saussure, nel 1767 (14).

Molti scienziati hanno ampiamente dimostrato i vantaggi e le molteplici applicazioni dei forni solari. A esempio per realizzare un confronto tra cottura solare e metodi tradizionali, Pohekar and Ramachandran hanno condotto due studi ((15), (16)) riguardo l'importanza dei vari metodi di cottura in India. Lo studio ha classificato nove diversi dispositivi secondo un metodo denominato "multi-criteria", in cui vengono valutati 30 diverse caratteristiche per la classificazione, da quelle più oggettive, come il costo mensile, la continuità d'uso e il tempo di cottura, fino a caratteristiche più soggettive, come il gusto del cibo o l'estetica, valutate da trenta esperti tramite questionari.

I risultati emersi sono stati che, dopo le stufe a kerosene e le stufe a GPL (Gas Petrolio Liquefatto), i forni solari a box si sono classificati al terzo posto mentre i forni solari a concentrazione al quarto.



Figura 4: Distribuzione globale dei forni solari secondo la Solar Cookers Internationa (2019) (17)

Un vantaggio fondamentale fornito dai forni solari è che questi possono essere posizionati ovunque sia presente una radiazione solare sufficiente nel corso dell'anno, specialmente in zone aride. Per questo motivo numerosi studi sono stati condotti in India e nella zona dell'Africa sub-Sahariana. In India ad esempio, nel 2009, erano utilizzati quasi 0.6 milioni di forni solari (3).

Globalmente invece, secondo il report annuale del 2021 della SCI (Solar Cookers International) (17), sono utilizzati più di 4 milioni di forni solari, con un impatto diretto su oltre 14.3 milioni di persone, collocate principalmente in Africa e nelle zone a sud dell'Asia.

1.5 CLASSIFICAZIONE FORNI SOLARI

Il principale dispositivo che ci permette di sfruttare l'energia solare per la cottura è il forno solare. Il forno solare, grazie a varie tipologie di apparati ottici, mira a concentrare la radiazione solare in uno spazio ristretto, così da riuscire a produrre l'energia termica necessaria a raggiungere la temperatura di cottura dei cibi.

Tra i processi più comuni nell'utilizzo dei forni solari troviamo la pastorizzazione degli alimenti e la sterilizzazione dell'acqua, fornendo così una valida risorsa energetica nei luoghi in cui non è possibile ricavare l'energia necessaria, sia per motivi di carattere tecnologico che economico.

La ricerca nell'ambito dei forni solari e dei sistemi di immagazzinamento dell'energia rappresenta ad oggi due dei principali campi di sviluppo e ricerca nelle applicazioni del solare termico. Parte dell'attività di ricerca inerente ai forni solari è focalizzata al

miglioramento dell'apparato ottico, ottimizzato in modo tale che sia riflesso il maggior quantitativo possibile di radiazione solare, così che venga assorbita la maggior parte dell'energia da essa trasportata.

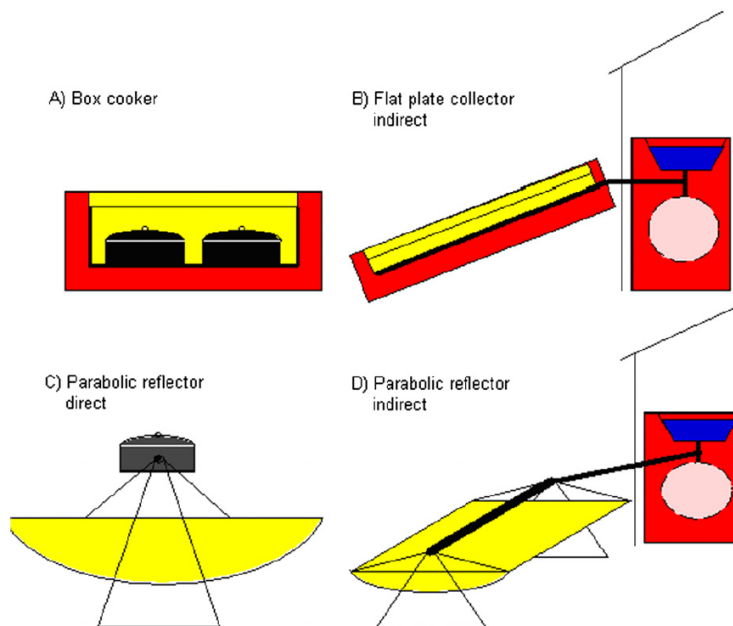


Figura 5: Tipologie generali di forni solari (18)

La ricerca nel campo dei sistemi di accumulo si prefigge invece di creare strutture di dimensioni ridotte, durevoli nel tempo e poco costose, ma allo stesso tempo capaci di immagazzinare grandi quantitativi di energia.

Ad oggi esistono varie tipologie di forni solari. Ogni tipologia costruita con numerose componenti, ognuna delle quali può influenzare notevolmente sulle prestazioni.

La classificazione di questi dispositivi può esser fatta a seconda di:

1. Tipologia di struttura;
2. Metodo di cottura;
3. Tipologia di accumulo termico.

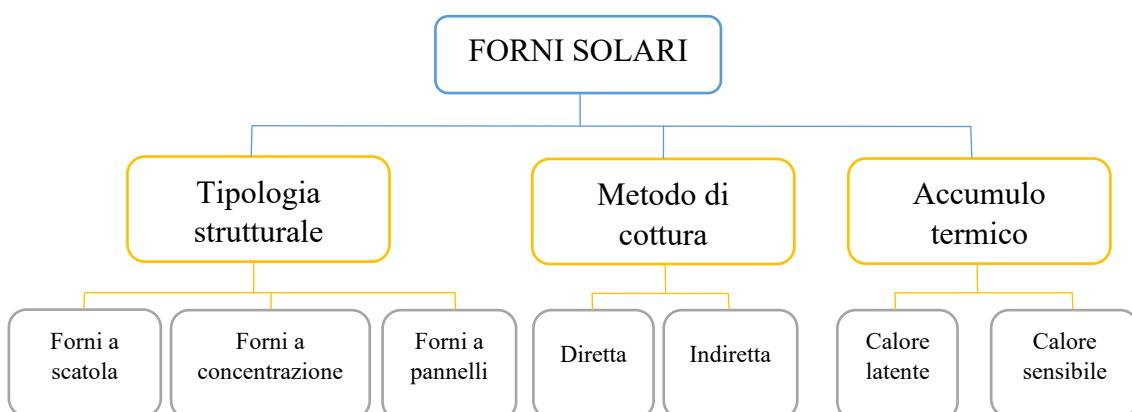


Figura 6: Classificazione generale dei forni solari.

1.5.1 Classificazione in base alla struttura

Per quanto riguarda la classificazione in base alla struttura esistono tre tipologie di forni solari attualmente realizzate: parabolici, a pannelli e a scatola.

Si differenziano tra loro per il sistema di funzionamento e ognuno di loro presenta sia vantaggi che svantaggi rispetto alle altre categorie.

Oltre alle tipologie base nel corso degli anni gli studi hanno portato anche alla realizzazione di strutture più complesse, che combinano le varie tipologie così da tentare di combinare tra di loro i vantaggi, riducendo al minimo i lati negativi.

1.5.1.1 Forni solari a scatola

I forni solari a scatola sono le tipologie più comuni di forni solari. La loro struttura è composta da una scatola che possiede almeno una delle facce trasparenti (tipicamente la superiore) in modo che la radiazione solare possa entrare all'interno. Le pareti interne della scatola sono rivestite con materiali di colore nero, così da assorbire il più possibile la radiazione solare. All'interno della scatola vengono poi inseriti dei recipienti in cui poi avviene la cottura del cibo.

Il principio di funzionamento dei forni solari a scatola è molto semplice: la radiazione solare, incanalata tramite sistemi ottici, attraversa i doppi vetri che solitamente sono posizionati sulla parte superiore della scatola e vengono assorbiti dalla superficie nera del rivestimento interno; l'energia viene così immagazzinata all'interno della scatola e, grazie alla schermatura fornita dal vetro superiore e ad un buon isolamento della scatola stessa, non fuoriesce.

In questa tipologia di forni l'attività di ricerca si è prodigata per migliorare soprattutto due aspetti: da una parte migliorare il quantitativo di energia termica immagazzinata grazie all'utilizzo di superfici riflettenti posizionate sui lati della scatola; dall'altra si sono ricercati materiali in grado di fornire il miglior isolamento possibile alla scatola.

Tra le varie modifiche apportate si può per esempio citare il lavoro di Kahsay et al. che grazie all'utilizzo di specchi riflettenti interni alla scatola sono riusciti a migliorare le prestazioni rispetto ad un forno privo di modifiche, ottenendo un'efficienza del 5% superiore e una temperatura massima raggiunta migliorata di 22°C (19).

Altre possibili modifiche riguardano la forma stessa della scatola; Kumar et al., per esempio, hanno costruito un sistema a forma di piramide tronca, riportando buoni livelli

di temperatura massima raggiunta ed un'efficienza di conversione di energia del dispositivo pari al 54% (20).



Figura 7: Forno solare a scatola, modificato con uno specchio per aumentare la radiazione solare accumulata (21)

La modifica più comune rimane quella di aggiungere specchi per concentrare meglio la radiazione solare verso il recipiente adibito alla cottura.

Altre possibili modifiche sono quelle di connettere il forno solare a degli specchi parabolici che, variando la propria orientazione tramite sistemi meccanici così da trovarsi sempre nella corretta posizione rispetto al sole, possono incrementare notevolmente l'efficienza del sistema, fino anche a valori del 35% (22).

I vantaggi di questo tipo di tecnologie sono molteplici: tramite i forni solari a scatola è infatti possibile cucinare una grande quantità di cibo dato che, a seconda della configurazione, è possibile posizionare all'interno anche più pentole contemporaneamente. Inoltre si tratta di tecnologie a basso costo che spesso non necessitano di supervisione durante la cottura e che possono essere costruite con diverse tipologie di materiali, così che non risentano dell'eventuale bassa reperibilità di materiali specifici in certe zone del mondo. Infatti i materiali con cui possono essere costruiti sono molteplici: legno, plastica, metalli o materiali di riciclo.

D'altra parte sono delle tecnologie che, nonostante le migliorie apportate nel corso degli anni, non raggiungono alte temperature, non permettendo così metodi di cottura come la frittura e necessitando spesso di molto tempo per portare a termine le preparazioni.

Essendo spesso privi di sistemi di tracciamento del sole, nel momento in cui la radiazione solare arriva con un'alta inclinazione (in ore vicine all'alba ed al tramonto), porzioni di pentola potrebbero risultare in ombra, inficiando notevolmente sulle prestazioni del dispositivo.

1.5.1.2 Forni solari a concentrazione

I forni solari a concentrazione sono largamente utilizzati, anche se meno frequenti dei forni a scatola, più semplici da costruire ed economici.

I forni solari a concentrazione riescono a raggiungere alte temperature, permettendo una cottura del cibo paragonabile a quella tradizionale anche nelle tempistiche.

D'altro canto i costi sono molto più alti rispetto ad altre strutture, come i forni a scatola, dato che necessitano di materiali più costosi, oltre ad una complessità costruttiva generale più elevata.

Un'altra variabile a loro sfavore è la necessità di dover essere orientati, ruotandoli e inclinandoli in modo da compensare la rotazione terrestre che altrimenti porterebbe ad uno spostamento del fuoco, ovvero del punto in cui si concentra la radiazione solare.

Per questo motivo al forno solare deve spesso esser associato un sistema di tracciamento solare che permetta di mantenere costante la performance del dispositivo.

Rispetto ai forni solari a scatola presentano inoltre maggiori rischi per l'utilizzatore dato che, la radiazione solare concentrata dal riflettore potrebbe portare, con un utilizzo incauto, a lesione oculari.

Dal punto di vista della forma i forni solari a concentrazione possono essere classificati in due categorie: parabolici e a trogolo (in inglese trough solar cookers).

I forni solari parabolici sono caratterizzati da una struttura composta da una porzione di paraboloide, ricavato dall'intersezione di un paraboloide con un piano perpendicolare all'asse, ricoperta di specchi riflettenti, con il compito di concentrare la radiazione solare in un punto specifico, chiamato punto di fuoco.

La parabola viene solitamente montata su di un telaio che poggia a terra, permettendo alla parabola di essere inclinata rispetto all'orizzontale e di ruotare. Al centro, in corrispondenza del fuoco, è montato il contenitore con il cibo.

I forni solari a mangiatoia usano invece una superficie riflettente che ha la forma di una sezione parabolica curva. Al contrario dei classici forni parabolici la luce non è riflessa in un singolo punto ma è indirizzata verso una linea focale, nella quale è posizionato un tubo di vetro contenente il cibo da cuocere.



Figura 8: Forno solare parabolico a trogolo (23)

I forni solari a concentrazione possono essere classificati in funzione della posizione del fuoco della parabola:

1.5.1.2.1 Parabole superficiali

Nelle parabole superficiali il fuoco è posizionato fuori dalla parabola o, al limite, all'altezza del bordo della parabola stessa.

Forni di questa tipologia sono stati largamente utilizzati nel corso degli anni grazie alla loro semplicità di costruzione ed utilizzo. Arenas, ad esempio, progettò e costruì un forno solare portatile appartenente a questa tipologia, in grado di essere assemblato in un paio di minuti e smontato in uno, e che poteva produrre fino a 175W di potenza termica, sufficiente a cucinare un pasto per due persone in un paio d'ore (24).



Figura 9: Forno solare a concentrazione portatile (24)

I vari modelli proposti e testati sui mercati sono innumerevoli; tra questi troviamo forme differenti per il riflettore, quadrato o rettangolare al posto della classica forma circolare, fino a strutture particolari come il forno a Papillon (25), sviluppato dal Prof. Bernd Hafner nel 1997 che tenta di combinare l'effetto di due parabole separate in un unico punto focale. Questa soluzione ha dato ottimi risultati dal punto di vista delle performance con il vantaggio di essere richiudibile e facilmente trasportabile da un unico operatore. D'altra parte questo tipo di forni soffre di una maggior complessità produttiva e necessita precisione nella costruzione dato che, se dimensioni non sono corrette, le performance si riducono notevolmente (25).

Un'ulteriore forma di largo utilizzo per i forni superficiali è quella ellittica, realizzata da Scheffler, che permette, tramite un particolare tipo di implementazione, di sfruttare la cottura solare direttamente all'interno dell'abitazione; il forno è posizionato all'esterno ma tramite un'apertura sul lato dell'edificio la radiazione solare viene convogliata verso l'interno, così da poter essere sfruttata in maniera analoga alla cucina tradizionale (26).

1.5.1.2.2 Parabole profonde

Nelle parabole profonde il fuoco si trova all'interno della parabola del riflettore. È una soluzione meno comune e raramente utilizzata in commercio a causa della vicinanza tra fuoco e superficie riflettente, che può portare a problemi di sicurezza durante le fasi di controllo di cottura del cibo.

1.5.1.2.3 Parabole asimmetriche

Le parabole asimmetriche sono nate proprio in risposta alla problematica riscontrata nelle parabole profonde. Questo tipo di soluzione nasce infatti dalla necessità combinata di

mantenere il contenitore con il cibo il più possibile lontano dalle superfici riflettenti, così da evitare eventuali problemi di sicurezza, e dalla necessità di avere un facile accesso al contenitore.

In questo tipo di parabole il fuoco non si trova più sull'asse del paraboloide ma è spostato lateralmente, così da consentire all'operatore di avvicinarsi in sicurezza al contenitore con il cibo in cottura.

1.5.1.2.4 Parabole con riduzione del sistema di inseguimento

Dato che la necessità di dover essere periodicamente orientati rispetto al sole è una delle maggiori problematiche per questo tipo di forni, nel corso degli anni si sono cercate varie soluzioni per porvi rimedio, tra le quali l'utilizzo di più superfici riflettenti, orientate diversamente tra loro, così da mantenere un quantitativo soddisfacente di radiazione solare sul contenitore durante tutto l'arco della giornata.

Tra le possibili soluzioni si può citare quella proposta da Harmim et al., i quali hanno creato una soluzione ibrida sfruttando un concentratore parabolico per incanalare la radiazione luminosa in un forno solare a scatola, in modo che non fosse necessario inserire un sistema di inseguimento del sole (27).



Figura 10: Forno solare a scatola con concentratore parabolico (27)

1.5.1.3 Forni solari a pannelli

I forni solari a pannelli sono considerati i forni solari più utilizzati grazie alla grande semplicità costruttiva e al basso costo delle materie prime necessarie alla loro realizzazione. È una tipologia di forno che unisce elementi dei forni solari parabolici e dei forni solari a scatola dato che utilizza un corpo riflettente costituito da pannelli, in genere di carta o plastica, posizionati intorno al contenitore del cibo.

Spesso i pannelli che compongono il corpo riflettente sono collegati tra di loro in maniera tale da permettere di montare e smontare il dispositivo con facilità.

È sicuramente tra le soluzioni più economiche e semplici da costruire ed è per questo motivo che questa tipologia di forni è largamente utilizzata in condizioni di povertà estrema e nelle zone più disagiate, dove non si ha accesso a materiali più pregiati e a tecnologie sofisticate.

D'altro canto questa tecnologia è sicuramente meno performante, in media, rispetto alle altre e permette di raggiungere solo basse temperature, impedendo metodi di cottura come la frittura.

La radiazione solare viene concentrata dall'alto mediante strutture che possono avere varie forme: Regattieri et al. ad esempio hanno costruito quattro differenti forme di pannelli: poliedrico, semicilindrico, bi-rettangolare e parabolico (28).

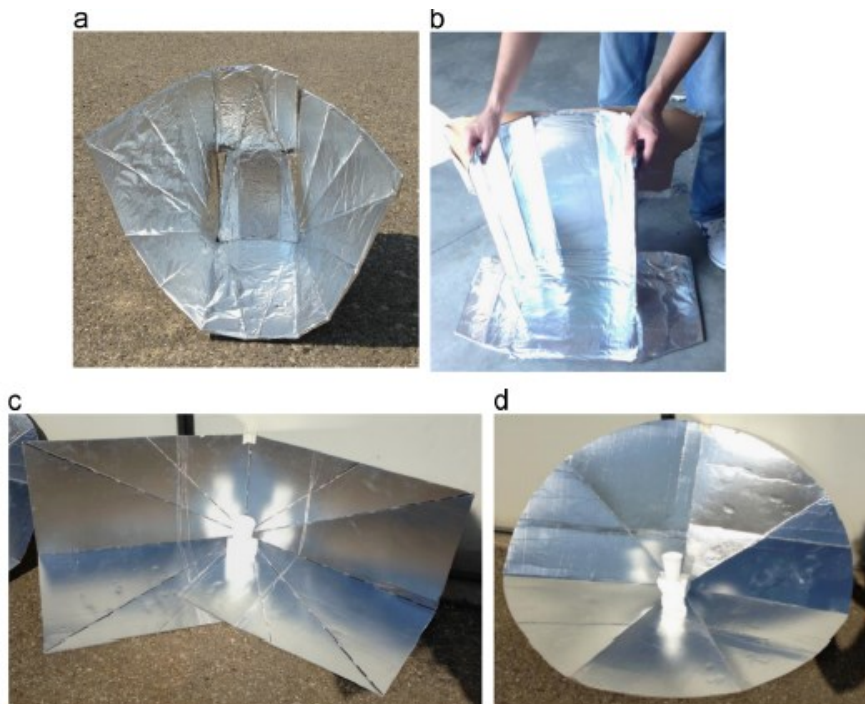


Figura 11: Forni solari a pannelli poliedrico (a), semicilindrico (b), bi-rettangolare (c) e parabolico (d) (28)

I risultati dei loro esperimenti hanno messo in luce come la forma parabolica sia quella più performante e più facilmente assemblabile, con un'efficienza del 17.79%, ottenuta con una potenza radiante specifica del sole pari a 769.95 W/m^2 (28).

In commercio si possono trovare anche pannelli metallici, più costosi di quelli in plastica o carta ma sicuramente più funzionali ad un utilizzo più assiduo, come nel caso di ambienti domestici.

1.5.2 Classificazione in base al metodo di cottura

A seconda delle modalità con cui il calore è trasferito al contenitore di cibo. I forni solari possono essere divisi in due tipologie: diretti e indiretti.

1.5.2.1 Forni a cottura diretta

Nei forni a cottura diretta, il contenitore è riscaldato direttamente dalla radiazione solare, senza che la radiazione debba prima essere assorbita da un fluido termovettore.

All'interno della cottura diretta si può effettuare un'ulteriore classificazione a seconda del modo in cui il calore viene trasferito al contenitore, se in maniera diretta o indiretta.

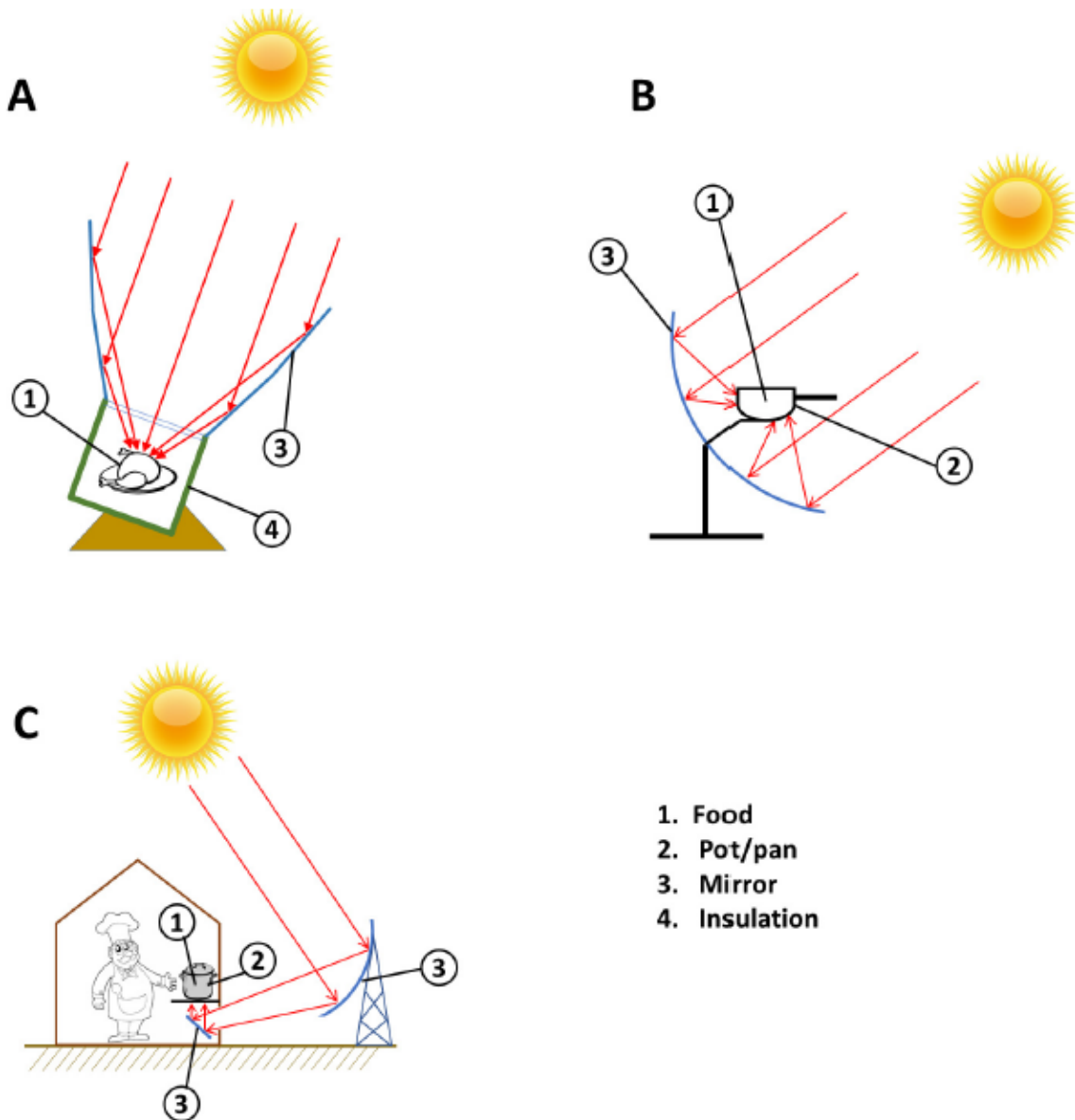


Figura 12: Forni solari (FS) a cottura diretta. (A) FS con luce solare concentrata direttamente sul cibo. (B) SC con fuoco della parabola posizionato sotto la pentola. (C) SC con assorbitor paraboloico che concentra il calore sotto il piano cottura tramite un sistema di specchi (26)

Come affermato da Battocchio et al. il trasferimento indiretto (Figura 12B,C) prevede che gli specchi, di forma solitamente parabolica concentrino la radiazione solare in un fuoco, dove posizioniamo la pentola, la padella o il piano cottura, che provvederanno poi a trasferire il calore al cibo.

Con questa tipologia di approccio la cottura dipenderà unicamente dalla temperatura della pentola e il cibo subirà gli stessi trattamenti dei metodi di cottura tradizionali, dove la fonte di calore è posizionata direttamente il piano cottura (26).

Il trasferimento diretto (Figura 12A) prevede invece di concentrare direttamente la luce solare verso il cibo. In questo caso il processo di cottura dipenderà direttamente dalla luce solare e dal calore.

I metodi a cottura diretta con trasferimento indiretto presentano numerosi vantaggi, tra i quali la possibilità di incrementare la taglia del sistema di concentrazione del calore, e di conseguenza la potenza assorbibile dal sistema, in maniera analoga a come veniva fatto nel forno Scheffler. Inoltre essendo il sistema di concentrazione separato dal contenitore è possibile mantenere fisso il punto di fuoco al di sotto del piano cottura, attuando una movimentazione, anche automatizzata, solo della parabola.

1.5.2.2 Forni a cottura indiretta

Nei forni a cottura indiretta l'energia del sole viene catturata da una parte del sistema e poi successivamente trasferita al contenitore tramite un fluido termovettore ad alta capacità specifica.

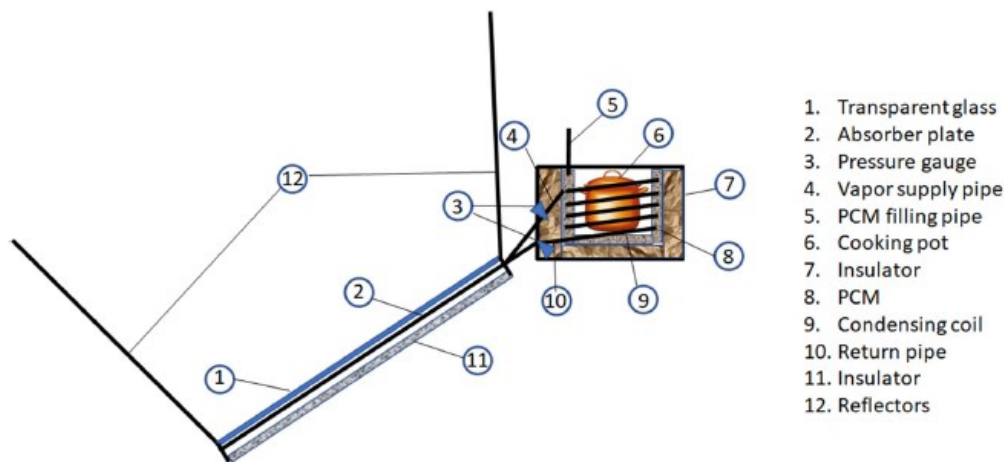


Figura 13: Forno solare con metodo di cottura indiretta (26)

I forni a cottura indiretta, nonostante siano più costosi dei forni a cottura diretta, offrono vari vantaggi uno dei quali è che l'unità di cottura può essere facilmente posizionata direttamente nelle cucine casalinghe o, più generalmente, in luoghi in ombra. Ciò può

essere utile anche a livello sociale, per rendere più accettata la cottura tramite forno solare dato che, dal punto di vista dell'utente finale, si può ottenere un'esperienza d'uso molto simile a quella dei metodi di cottura tradizionali.

In aggiunta a ciò, questi metodi permettono di fornire una notevole potenza termica e temperature elevate.

Un sistema classico di cottura indiretta prevede l'utilizzo di tubi a vuoto, ovvero dei tubi, dipinti spesso di nero in modo da assorbire più radiazione solare possibile, all'interno dei quali viene fatto passare il fluido termovettore. Come studiato da Farooqui questo tipo di strutture possono produrre fino a 208 W/m^2 (area del collettore) con un'efficienza energetica del 30% e temperature raggiunte fino a 250°C (29), permettendo anche cotture come la frittura.

Molte tipologie di forni solari a cottura indiretta includono nel progetto un'unità di accumulo termico, così da poter sfruttare questi dispositivi nell'arco dell'intera giornata.

1.5.3 Classificazione in base al sistema di accumulo termico

L'obiettivo principale di un sistema di accumulo termico (in inglese Thermal Energy Storage, TES) in un forno solare è quello di poter utilizzare il dispositivo anche nel momento in cui il sole non è disponibile.

I forni solari a cottura indiretta sono spesso dotati di un TES, nonostante questi siano implementabili anche nei forni solari a cottura diretta.

A seconda della modalità con cui avviene l'immagazzinamento di energia i TES possono essere suddivisi in due tipologie: Sistemi di accumulo termico a calore latente (in inglese Latent Heat Thermal Energy Storage, LHTES) e sistemi di accumulo termico a calore sensibile (in inglese Sensible Heat Thermal Energy Storage, SHTES).

Meno utilizzato, e ancora poco presente in letteratura, è il sistema di accumulo termochimico (in inglese Thermochemical Thermal Energy Storage, TTES) di energia solare termica, che utilizzano reazioni chimiche per raccogliere o rilasciare energia termica.

Queste categorie sono esplorate nel capitolo successivo.

2 SISTEMI DI ACCUMULO TERMICO NEI FORNI SOLARI

Nel corso degli anni sono stati numerosi i tentativi di incrementare le prestazioni dei forni solari. Nell'analisi delle varie problematiche da risolvere rimane sicuramente rilevante il fatto che qualunque tipologia di forno soffre della dipendenza dalla presenza di un quantitativo minimo di radiazione solare affinché la cottura possa essere effettuata. Ciò comporta che si possa cuocere il cibo solo in determinate ore del giorno e solo in condizioni meteorologiche favorevoli. Se ne conclude che vi è una perdita considerevole dell'energia disponibile al sistema che incide notevolmente sulle prestazioni finali dei forni solari.

Per ovviare a questa problematica buona parte della ricerca si è concentrata sullo studio di vari sistemi di accumulo termico, così da permettere la cottura dei cibi al coperto ed in assenza di sole.

Lo studio dei TES è fondamentale per rendere più efficienti tutte le tecnologie direttamente connesse con la disponibilità del sole che è, per sua natura, molto variabile nel corso della giornata, e differente a seconda del giorno dell'anno e delle condizioni meteorologiche.

Una prima suddivisione identifica le tecnologie adatte ad un accumulo di calore a bassa temperatura e ad alta temperatura. Questa suddivisione è necessaria poiché le problematiche che si riscontrano nelle due tipologie di accumulo sono differenti dato che, ad esempio, sistemi ad alta temperatura necessitano dell'utilizzo di materiali a cambiamento di fase (in inglese Phase Change Materials, PCM) che non si degradino a basse temperature. D'altro canto le tecnologie a bassa temperatura sono più difficili da gestire dal punto di vista termodinamico dato che, essendoci una differenza di temperatura inferiore tra i due sistemi che scambiano energia, il trasferimento risulterà essere meno efficiente rispetto ai sistemi ad alte temperature.

Chan e Russell (30) hanno classificato i sistemi di TES in:

- TES a basse temperature: sistemi con scambio termico a temperatura inferiore a 150°C;
- TES ad alte temperature: sistemi con scambio termico a temperatura superiore a 150°C.

Nel caso dei forni solari abbiamo visto nel capitolo precedente come alcune tipologie di forni ricada nella prima categoria, altre nella seconda, e quindi sono necessarie accortezze diverse, affinché l'efficienza rimanga la più alta possibile.

I forni a cottura indiretta sono normalmente provvisti di un TES anche se non è inusuale trovare componenti di questo tipo anche nei forni a cottura diretta.

L'unità TES può essere sia integrata con l'unità di cottura, sia collocata separatamente.

Le modalità di accumulo termico per i forni solari possono essere divise in tre categorie:

1. Accumulo termico tramite calore sensibile (in inglese Sensible Heat Thermal Energy Storage, SHTES);
2. Accumulo termico tramite calore latente (in inglese Latent Heat Thermal Energy Storage, LHTES);
3. Accumulo termico tramite reazioni termochimiche (in inglese Thermochemical Thermal Energy Storage, TCTES).

2.1 CLASSIFICAZIONE DEI SISTEMI DI ACCUMULO A SECONDA DEL NUMERO DI STADI

Un ulteriore classificazione dei sistemi di accumulo termico è quella ipotizzata da Nkhonjera et al., dove consideriamo i vari TES a seconda del numero di stadi che il calore deve attraversare prima di entrare in contatto con il cibo (31).

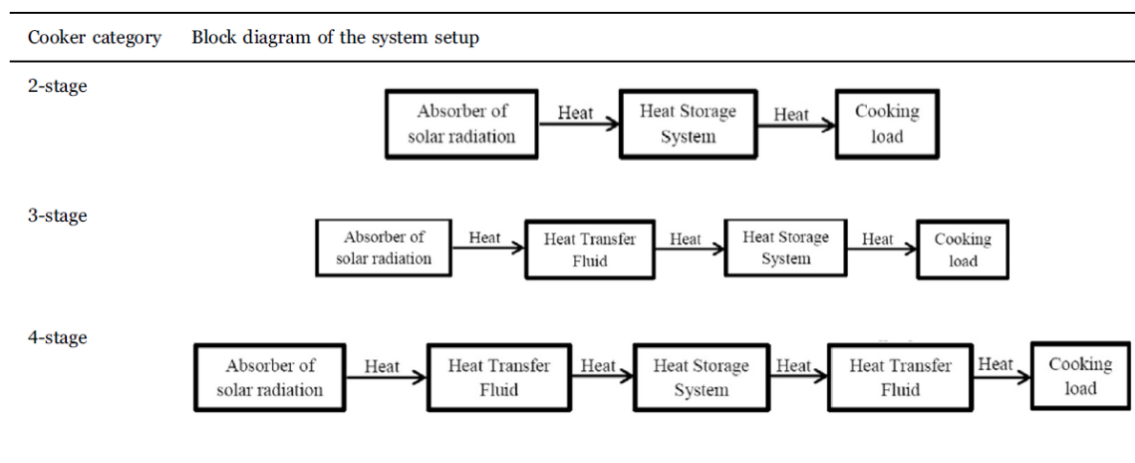


Figura 14: Diagramma a blocchi delle varie configurazioni che possono essere assunte dai forni solari con TES (31)

Questo tipo di categorizzazione è basata sulla modalità con cui il calore viene trasportato dall'assorbitore all'unità di cottura del cibo. Basandoci su questo criterio sono emerse tre diverse categorie, come possiamo vedere in Figura 14. Nel caso di un forno a due stadi il

calore si sposta dall'assorbitore al TES nel primo stadio, e dal contenitore di accumulo all'unità di cottura nel secondo.

Nei forni a tre stadi abbiamo che dall'assorbitore il calore, prima di arrivare al TES, viene trasportato tramite un fluido di trasferimento, per poi passare dal contenitore di accumulo all'unità di cottura nello stage finale. Infine abbiamo poi i forni a quattro stadi in cui viene inserito un altro passaggio tra il contenitore di accumulo e l'unità di cottura, dove il calore viene nuovamente assorbito da un fluido di trasferimento.

2.1.1 Forni a due stadi

Le unità di TES nei forni a due stadi presentano solitamente una struttura semplice in cui il materiale di accumulo è posizionato su una cavità sotto l'assorbitore; durante le ore diurne, in presenza del sole, la radiazione solare viene convertita in calore da una piastra assorbente, genericamente colorata di nero, che trasferisce calore sia al recipiente adibito alla cottura, sia al materiale di accumulo. Successivamente, in mancanza del Sole, il TES inizierà ad alimentare direttamente l'unità di cottura.

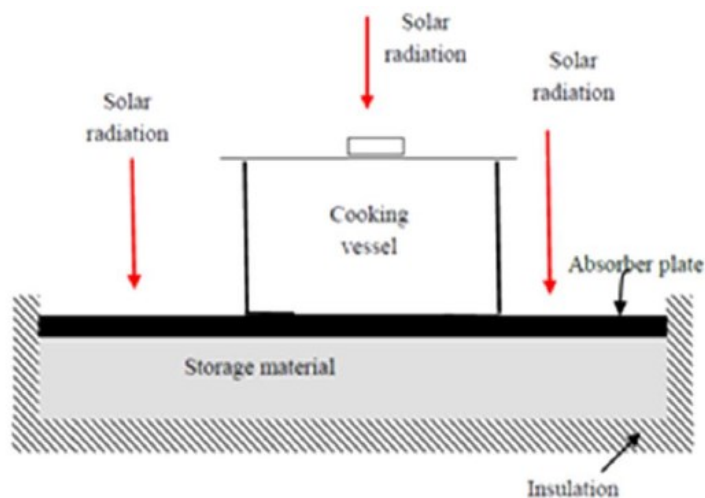


Figura 15: Esempio di forno a scatola a due stadi (31)

In alternativa il materiale può anche essere posizionato esternamente al recipiente contenente il cibo, secondo una struttura con due cilindri concentrici, in cui il materiale di accumulo viene inserito all'interno della cavità tra i due, in modo da aumentare la superficie di contatto tra il contenitore di cottura e le pareti del TES.

2.1.2 Forni a tre stadi

La struttura tipica di un forno a tre stadi vede la presenza di due (o più) cilindri concentrici, nella cui cavità viene posizionato il materiale di accumulo. Esternamente al cilindro del TES viene invece fatto passare il fluido termovettore, che avrà il compito di rilasciare il calore precedentemente accumulato all'assorbitore. La struttura esterna al TES può assumere varie forme: si può creare una serpentina di tubi attorno al contenitore del materiale di accumulo, annegare il contenitore in un cilindro concentrico più grande contenente il fluido, oppure, con determinati tipi di materiale, facendo passare il flusso direttamente all'interno del cilindro contenente il materiale di accumulo (32).

La movimentazione del fluido può essere gestita sia con convezione naturale, sia con convezione forzata tramite l'ausilio di pompe di circolazione.

Degno di nota è il lavoro di Mussard e Nydal che hanno implementato un TES costituito di lunghi cilindri, attaccati alla piastra superiore ed annegati all'interno del fluido termovettore (33).

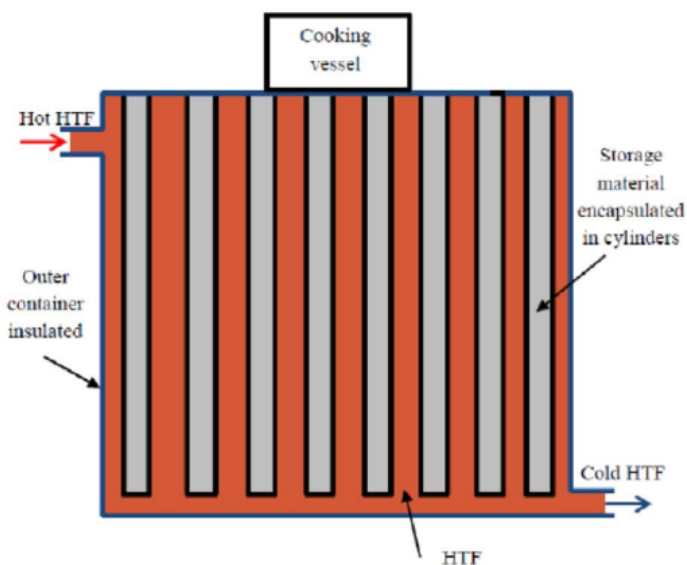


Figura 16: Rappresentazione di un forno a tre stadi secondo Mussard e Nydal (31), (33)

Questo tipo di struttura è pensata per aumentare la superficie di scambio termico, aumentando il trasferimento di calore, in special modo tra il fluido termovettore e il sistema di accumulo, e tra il sistema di accumulo e il contenitore del cibo.

2.1.3 Forni a quattro stadi

In un forno a quattro stadi il calore viene trasportato dall'assorbitore al TES tramite l'ausilio di un fluido termovettore, analogamente a quanto accade nei forni a tre stadi.

La differenza sta nel fatto che, mentre il flusso caldo entra dall'alto all'interno del contenitore del materiale di accumulo, il flusso freddo esce dal fondo così che risulta esserci una stratificazione del calore all'interno del contenitore stesso (vedi Figura 17). Ne risulta che nella zona superiore si avrà un fluido a più alta temperatura, il quale verrà poi spillato per scambiare calore con l'unità di cottura.

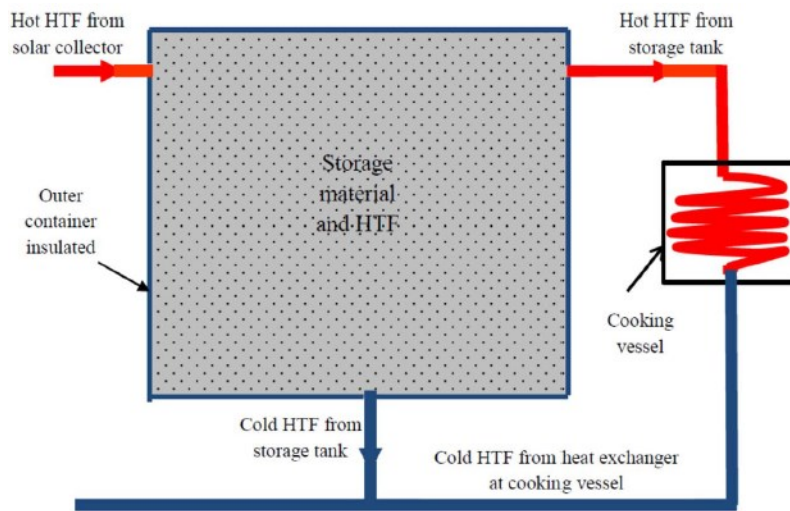


Figura 17: Schema generico di un forno solare a quattro stadi (31)

Una volta ultimato lo scambio termico il liquido residuo, ormai freddo, viene poi connesso all'uscita dell'accumulatore, per poi tornare nuovamente all'assorbitore e completare il ciclo.

La scelta di utilizzare un sistema rispetto all'altro è complessa e dipende da numerosi fattori. Sistemi a tre o quattro stadi, per esempio, sono più complessi dal punto di vista tecnologico e quindi sono poco adattabili a condizioni in cui i forni solari debbano essere costruiti con materiali di fortuna, con una scarsa disponibilità economica.

D'altro canto, come emerge da un confronto effettuato da Nkhonjera et al. (31) tra i forni a due e tre stadi, quest'ultimi sono risultati più prestanti dal punto di vista della potenza termica trasferita. I forni a tre stadi riescono infatti a raggiungere temperatura più elevate, in special modo i modelli che utilizzano tubi caldi per il trasferimento di calore (31).

2.2 ACCUMULO TERMICO TRAMITE CALORE SENSIBILE

In questa tipologia di accumulo termico l'assorbimento e la rimozione del calore avvengono riscaldando e raffreddando un materiale. La quantità di calore accumulato dipenderà quindi dalla massa e dal calore specifico del materiale di accumulo, oltre che dal gradiente di temperatura tra stato iniziale e stato finale.

Rispetto al LHTES questa tecnologia risulta essere più economica ma con prestazioni inferiori, dato che, a parità di altre condizioni, il calore latente di fusione dei materiali utilizzati nei LHTES è molto più alto del calore specifico dei materiali dei SHTES.

I materiali utilizzati in questi sistemi presentano dei vantaggi rispetto ai PCM: i materiali utilizzati nei LHTES hanno infatti una più alta conducibilità termica, che facilita il trasferimento di calore durante le operazioni di carica e di cottura. La più bassa conducibilità termica dei PCM aumenta il tempo richiesto per assorbire e rilasciare energia per ogni applicazione domestica come la cottura.

Inoltre i PCM sono spesso soggetti a degradazione dopo vari cicli di carica e scarica (34), oltre ad avere delle spese di produzione più elevate che li rendono meno appetibili per un utilizzo ridotto su scala domestica.

In accordo con Foong et al. (35), i materiali che sfruttano calore sensibile (in inglese Sensible Heat Materials, SHM) sono più economici sia dei PCM, che dei materiali utilizzati per le reazioni termochimiche.

Per queste motivazioni rimangono una risorsa promettente per delle installazioni in paesi in via di sviluppo, anche grazie alla facilità di fabbricazione e mantenimento.

I materiali solitamente utilizzati nei SHTES sono metalli, rocce, sali e oli termici.

In Tabella 1 sono presenti i principali materiali utilizzati in letteratura per realizzare dei TES che sfruttino il calore sensibile. Possiamo notare come alcuni materiali, come sabbia, oli vegetali e pietra, siano stati citati maggiormente in letteratura, sperimentandone le caratteristiche e le prestazioni.

Per mettere in evidenza il miglioramento delle prestazioni di forni solari con SHTES si può citare il lavoro di Cuce (36) che ha provato a stabilire l'aumento di efficienza di un forno solare a scatola in presenza di un SHTES contenente pietra di Bayburt. L'efficienza del forno è risultata oscillare tra il 21.7% ed il 35.3% a seconda delle condizioni meteorologiche, mentre un forno a scatola convenzionale ha efficienze nell'ordine del 16.9-27.6%.

<i>Materiale</i>	<i>Stato</i>	C_p [J/kg/K]	K [W/m/k]	ρ [kg/m ³]	<i>Ref.</i>
<i>Olio di cocco</i>	Liquido	2200	0.17	919	(37) (38)
<i>Olio motore usato</i>	Liquido	2300	0.14	865	(39)
<i>Graniglia di ferro</i>	Solido	460	-	1550	(40) (41)
<i>Granito</i>	Solido	820	3.0	2640	(41)
<i>Pietra di Bayburt (Truchia)</i>	Solido	714.4	0.59	2370	(36)
<i>Pietra in ciottoli</i>	Solido	880	-	1790	(42) (43)
<i>Mobiltherm 605</i>	Liquido	2.7	0.13	860	(44)
<i>Ciottoli su letto oleoso</i>	Solido- Liquido	745	1.8	2801	(45)
<i>Sabbia</i>	Solido	800	0.26	1450	(40) (42) (43) (46)
<i>Mattone</i>	Solido	835	-	1920	(40)
<i>Carbone</i>	Solido	930	0.11	460	(40) (46)
<i>Sfere di ferro</i>	Solido	450	80.4	3233	(42) (43) (47)
<i>Shell Thermia S2 (Thermia B)</i>	Liquido	1809*	0.118*	876*	(34)
<i>Shell Thermia S2X (Thermia C)</i>	Liquido	1798*	0.121*	893*	(34)
<i>Olio di girasole</i>	Liquido	2115*	0.161*	930.62*	(34) (48)

Tabella 1: Proprietà termiche dei principali materiali utilizzati nei TES che sfruttano calore sensibile. *Per questi materiali negli articoli sono riportate anche le espressioni in funzione della variazione di temperatura.

Molto interessante è inoltre il risultato della curva di temperatura nelle ore serali che, grazie al calore fornito dall'accumulatore, ha assunto un profilo più stazionario, permettendo la cottura di alimenti anche in assenza di sole.

Bob e Benjamin (49) hanno sperimentato l'utilizzo di un letto sabbia utilizzato come SHTES, mettendo in evidenza come questo fosse lento ad immagazzinare energia termica durante il processo di carica. Interessante è il lavoro di Saxena et al. (46) che hanno tentato di combinare sabbia e carbone creando delle miscele con diverse proporzioni tra le due sostanze.

Le miscele sono state poi posizionate in un forno solare a scatola (Figura 18) per testarne le prestazioni e le capacità di assorbimento.

Dalle analisi il miglior rapporto tra sabbia e carbone si è rivelato essere 4:6, con un'efficienza di conversione dell'energia del 37.1%, ottenendo così un TES di ottima qualità per dei forni solari.



Figura 18: Forno solare a scatola (46)

Varie ricerche ((42) (43)) hanno poi tentato di combinare l'azione della sabbia con quella di un PCM, l'acetamide, secondo due tipologie di configurazione per il contenitore di cottura. Il contenitore era infatti costituito da due cilindri concentrici in maniera tale che i due materiali potessero essere posizionati nelle intercapedini. Nella prima il PCM veniva posto all'esterno e la sabbia all'interno, nella seconda configurazione l'opposto. La procedura dell'esperimento prevedeva prima di immagazzinare l'energia proveniente dal ricevitore all'interno del contenitore, per poi inserirlo in una scatola costituita da materiale isolante, in modo da ridurre al minimo la dispersione del calore.

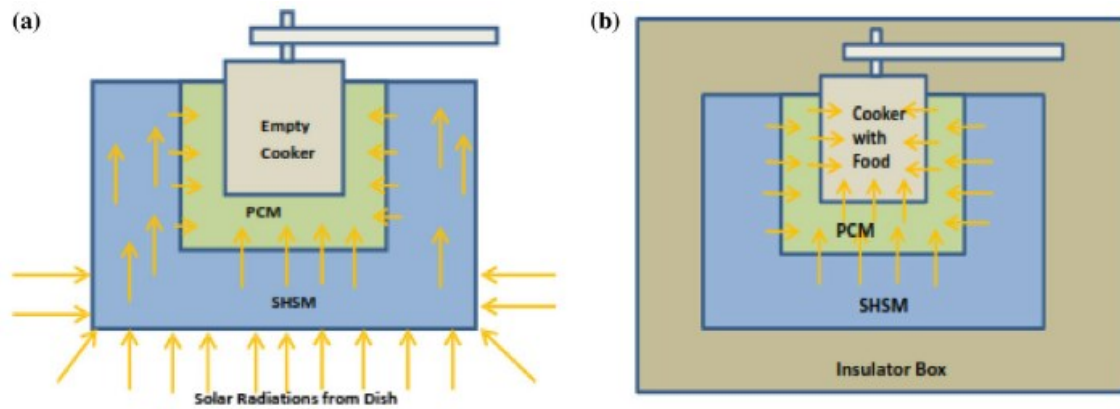


Figura 19: Configurazione unità di cottura durante il processo di carica (a) e durante il processo di scarica (b) (43)

Nel primo lavoro (42) il ricevitore era costituito da un riflettore Scheffler mentre nel secondo da un concentratore parabolico (43). In entrambe le configurazioni la soluzione migliore si è rivelata essere quella con PCM posizionato all'interno e sabbia fuori, la sabbia, svolgendo una funzione di mantenimento del calore immagazzinato dal PCM, ha permesso al sistema di raggiungere efficienze fino al 70%, con temperature massime raggiunte da sabbia e acetamide rispettivamente di 120°C e 95°C. Risultati analoghi si sono ottenuti utilizzando, nelle stesse configurazioni, delle pietre in ciottoli. In questo caso l'efficienza è stata sempre del 70% ma le temperature massime raggiunte sono 90°C e 82°C rispettivamente per pietra ed acetamide (42).

Nel corso dei medesimi esperimenti si è tentato di utilizzare anche delle palline di ferro come SHTES al posto della sabbia, con scarsi risultati. Con le medesime condizioni meteorologiche l'efficienza raggiunta è stata massimo del 45%, con temperature massime raggiunte da ferro e acetamide di 94°C e 77°C. A causa dello scarso contatto tra le superfici delle palline di ferro ed il contenitore, il cibo non ha raggiunto alte temperature, non terminando la cottura in maniera completa.

In aggiunta a questo si è provato ad utilizzare anche della graniglia di ferro al posto delle palline (43), così da tentare di aumentare le superfici di contatto tra contenitore e accumulatore. Grazie all'azione combinata dell'acetamide, posta nell'intercapedine interna del contenitore, si è ottenuto un valore totale di efficienza del 48%, e il cibo si è cotto, seppur in un tempo maggiore rispetto alle altre configurazioni.

Nahar (50) ha implementato un sistema costituito da un forno solare a scatola con olio motore usato come accumulatore di calore sensibile, così da permettere una cottura anche nelle ore serali. Le prestazioni del sistema sono state valutate con delle cotture di prova, misurando le temperature di stagnazione con, e senza SHTES.

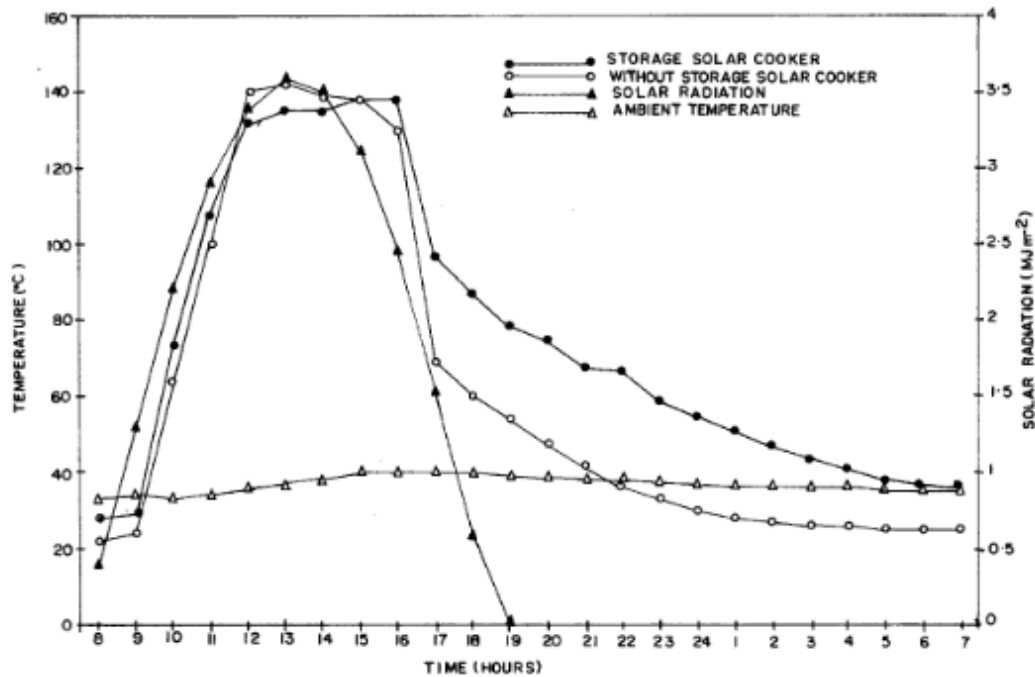


Figura 20: Andamento temperatura di stagnazione in funzione dell'orario (50).

Con temperatura di stagnazione definita in questo esperimento come il valore di temperatura raggiunta dall'aria all'interno del forno solare senza carico, ovvero senza contenitore del cibo posizionato all'interno.

Nelle ore diurne la temperatura di stagnazione nel forno solare senza accumulo termico è risultata la stessa di quella con l'olio motore, mentre dalle 17:00 a 24:00, la temperatura della configurazione con il SHTES ha mantenuto una temperatura di 23°C superiore a quella senza. L'efficienza del forno solare si è attestata invece intorno al 27.5% (50).

Questa tecnologia, nonostante presenti dei valori di efficienza inferiori rispetto alle altre soluzioni, risulta di particolare interesse per la sua semplicità realizzativa (i forni solari a scatola sono tra i più economici da produrre) e per la possibilità di riutilizzare dell'olio motore usato.

Tra gli altri oli utilizzati come SHTES troviamo sia oli vegetali, come olio di cocco e olio di girasole, sia sintetici come lo Shell Thermia S2 e lo Shell Thermia S2X.

L'olio di cocco è stato citato in vari articoli ((37) (38) (51)) come un buon materiale da utilizzare per l'accumulo di calore sensibile per il suo ottimo valore di calore specifico ($c_p = 2200 \text{ J/kg K}$) e la buona conducibilità termica ($k = 0.17 \text{ W/m K}$). Kanetkar et al. (51) hanno implementato un forno solare a cottura indiretta con tubi evacuati in cui il glicole etilenico è stato utilizzato come fluido termovettore per trasferire energia dal

ricevitore all'accumulatore. Una configurazione di questo tipo ha permesso di cuocere 0.5 kg di riso in 1 h-1.5 h mentre un forno solare a scatola convenzionale, preso come riferimento, impiega circa 2.5 h-3 h a cuocere la stessa quantità di prodotto.

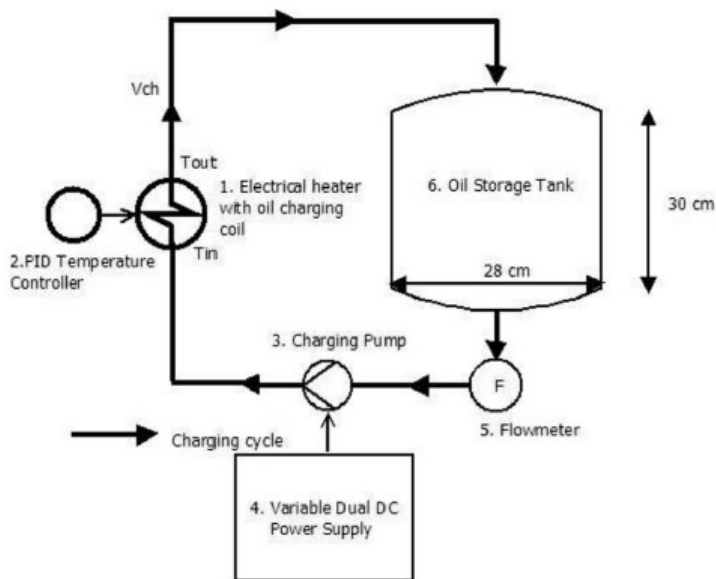


Figura 21: Diagramma della configurazione sperimentale e operativa per oli termici (34).

Una simulazione interessante è quella effettuata da Mawire et al. (34) che ha messo a confronto le performance di tre tipologie di olio per forni solari durante il processo di carica, olio di girasole, Shell Thermia S2 e Shell Thermia S2X. Come è possibile vedere in Figura 21 la struttura realizzata simula in laboratorio la configurazione del SHTES di un forno solare a cottura indiretta, in cui la potenza termica derivante dalla radiazione solare viene sostituita da una resistenza elettrica, che riscalda l'olio, il quale viene poi successivamente immagazzinato. Vi è poi una pompa di circolazione con un regolatore di flusso, così da poter testare le prestazioni in ogni possibile condizione di utilizzo.

Dall'esperienza è emerso che durante il processo di carica le prestazioni dei tre oli sono comparabili tra loro in condizioni di bassa potenza di ricarica e alto flusso. L'olio termico con la più alta densità e il più alto calore specifico (olio di girasole) è invece risultato più efficace degli altri in condizioni di alta potenza di ricarica e basso flusso.

Ne risulta che l'olio di girasole risulta il più promettente tra questi oli, combinando buone prestazioni termiche ad un costo ridotto e ad un'alta disponibilità nel mercato.

Per questo motivo in un lavoro successivo Mawire (52) ha testato più a fondo le prestazioni di quest'olio in fase di carica, conservazione per 24 h e scarica del calore accumulato.

Il processo di carica è stato eseguito simulando situazioni climatiche ottimali, ad alta temperatura, fino a situazioni di cielo parzialmente coperto, a media e bassa temperatura. Il processo di scarica è stato eseguito integrando al precedente schema di Figura 21 una vasca di acqua che simuli la presenza dell'unità di cottura. Se ne è concluso che il miglior processo di carica per l'olio di girasole è quello ad alta temperatura poiché ne risulta un più alto valore di energia ed exergia, ma anche un alto valore di stratificazione nel contenitore di accumulo, ovvero la differenza di temperatura tra la cima ed il fondo del contenitore. In fase di mantenimento, inoltre, le alte temperature generano maggiori perdite di calore, portandoci a concludere che un buon compromesso è utilizzare un processo di carica a temperatura medie (tra 110°C e 160 °C).

2.3 ACCUMULO TERMICO TRAMITE CALORE LATENTE

Il quantitativo di calore accumulato dai sistemi LHTES dipende dalla massa e dal calore latente di fusione dei PCM. Il valore di energia immagazzinato sarà quindi la somma del calore sensibile assorbito dal PCM e del calore latente di fusione (o di vaporizzazione), necessario per il cambiamento di fase del materiale.

I sistemi LHTES sono classificati in sottocategorie a seconda del tipo di trasformazione che subisce il materiale: liquido-gas, solido-gas, solido-solido, solido-liquido e viceversa (53). I sistemi che richiedono il passaggio di fase liquido-gas e solido-gas sono però impraticabili a causa degli alti volumi richiesti e dei cambiamenti volumetrici associati alla transizione di fase, oltre alle alte pressioni a cui questi sistemi sarebbero sottoposti.

Nel caso della trasformazione solido-solido il calore è associato alla trasformazione da una forma cristallina ad un'altra e viceversa; a questo cambiamento di fase è associato però un rilascio di calore inferiore rispetto a quello solido-liquido, che rimane infatti la categoria di PCM più utilizzati nei TES. Inizialmente i materiali con cambiamento di fase solido-liquido si comportano in maniera analoga a quelli per degli SHTES, assorbendo energia termica mediante l'aumento di temperatura; quando poi la temperatura del PCM raggiunge il valore del cambiamento di fase, chiamato temperatura di fusione (in inglese, melting T_M), il materiale continua ad assorbire calore senza un aumento significativo di temperatura fino a raggiungere in toto la fase liquida.

Quando poi il liquido, raffreddandosi, scende sotto la temperatura di cristallizzazione T_C , avverrà il cambio di fase liquido-solido, con il conseguente rilascio del calore latente di cristallizzazione.

2.3.1 Processo di selezione di un PCM

Il processo di selezione di un PCM da utilizzare in una particolare applicazione coinvolge l'analisi di numerosi parametri. I parametri principali da tenere in considerazione sono la temperatura di fusione ed il calore latente di fusione. La temperatura di fusione non deve essere né troppo elevata, per evitare alte perdite, né più bassa di quella necessaria all'utilizzatore, ovvero all'unità di cottura. Fondamentale è anche il valore del calore latente che deve essere il più elevato possibile. Inoltre numerosi altri parametri concorrono alla valutazione della bontà di un PCM rispetto all'altro come stabilità termica, chimica, fisica e replicabilità dei processi di fusione/solidificazione.

Inoltre dato che il PCM dovrà entrare a contatto con contenitori di diverso materiali, sarà necessario anche controllarne la corrosività.

In Figura 22 possiamo vedere una panoramica su tutti i criteri da tenere in considerazione nel processo di selezione di un PCM.

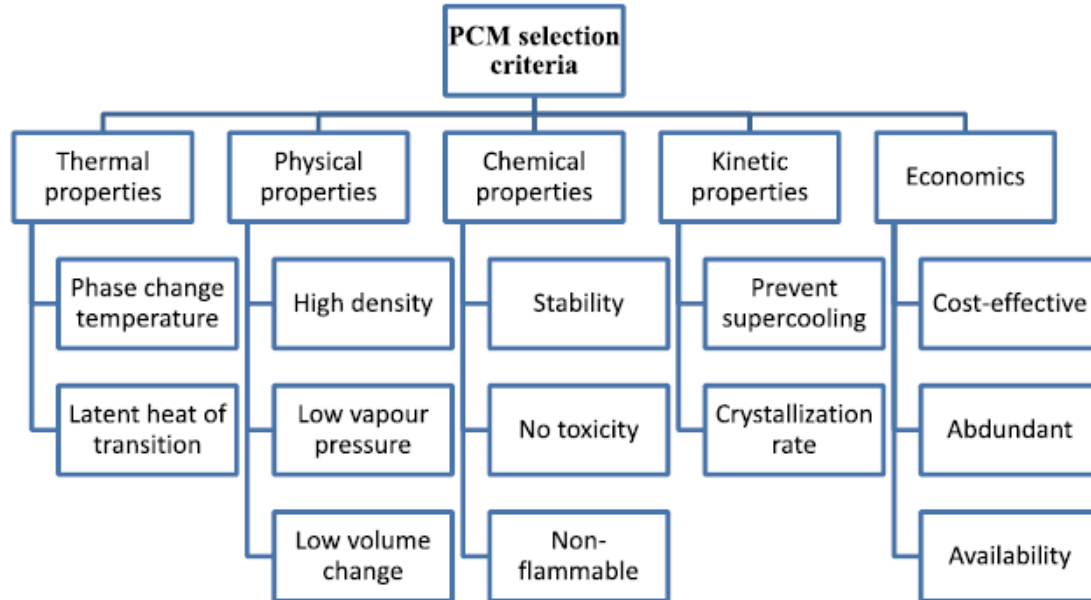


Figura 22: Schematizzazione dei criteri di selezione di PCM (54).

Partendo dalle proprietà termiche assieme alla temperatura di fusione del materiale e al calore latente di fusione viene considerato anche il calore latente di cristallizzazione, così come i valori del calore specifico e della conducibilità termica, la quale più è alta più facilita l'assorbimento ed il rilascio del calore, con tempi di carica e scarica ridotti.

Per quanto riguarda le proprietà fisiche vediamo come un'alta densità del materiale faciliti i processi di accumulo, così come una bassa variazione di volume durante i processi di transizione di fase (55).

Per quanto riguarda le caratteristiche chimiche una delle più importanti è la stabilità termica: i materiali vengono sottoposti a numerosi cicli di fusione/cristallizzazione (da centinaia fino a migliaia di cicli), valutandone poi la variazione di prestazioni, prestando particolare attenzione alle eventuali riduzioni dei valori di calore latente di fusione e cristallizzazione, i quali rimangono tra le principali caratteristiche che determinano la bontà del materiale.

Un'altra caratteristica di cui tener conto è l'impatto ambientale ed il rischio per la salute che i materiali possono avere; questi parametri in questo lavoro sono stati valutati tramite la classificazione NFPA 704, uno standard introdotto dalla National Fire Protection

Association per identificare in modo rapido ed efficiente la pericolosità delle sostanze chimiche.

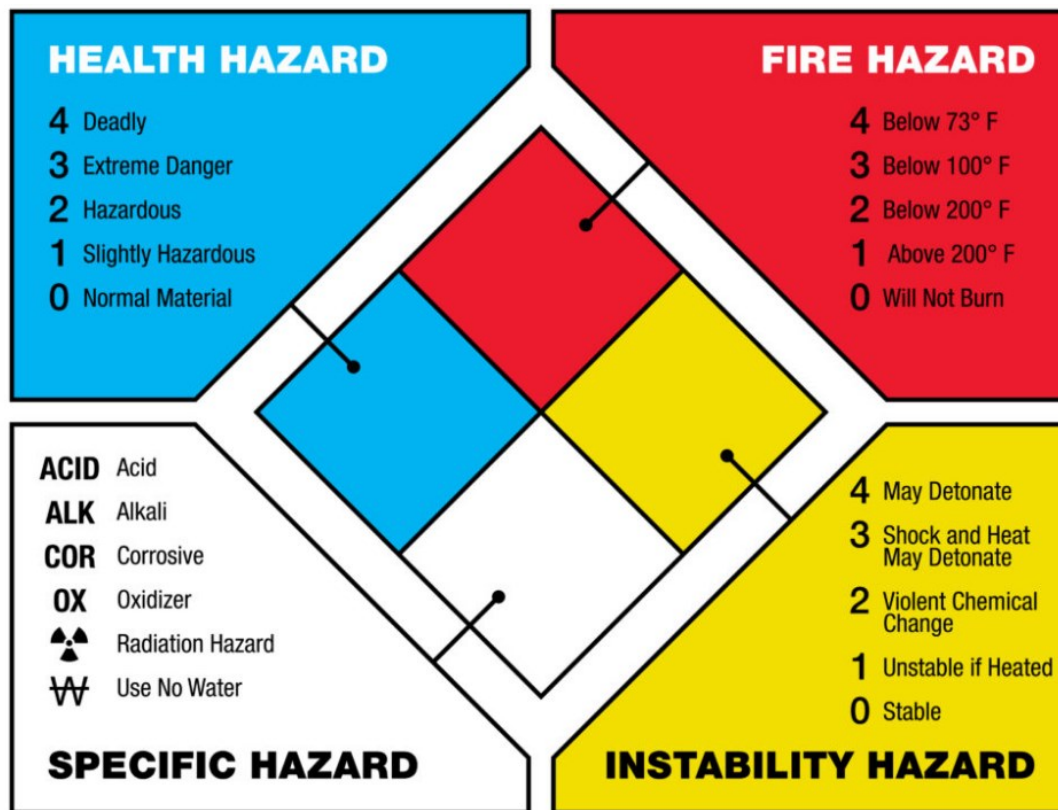


Figura 23: Schema dei parametri di valutazione dello standard NFPA 704 (56).

Lo standard NFPA 704 è utile per determinare quale equipaggiamento deve essere usato o le eventuali precauzioni per il maneggiamento di queste sostanze e l'intervento immediato in caso di incidente. I parametri valutati sono salute, infiammabilità, reattività e speciali; ad ognuno di questi è associato uno specifico colore e, mentre i primi tre parametri sono valutati su una scala da 0 a 4, il parametro speciali è indicato tramite dei simboli. Questi numeri e simboli vengono poi visualizzati all'interno di un rombo, che possiamo poi trovare nelle schede di sicurezza dei materiali, fornite dai produttori. In Figura 23 vediamo il significato dei numeri e dei simboli dell'NFPA 704.

È importante inoltre valutare anche l'eventuale corrosività dei PCM, tenendo conto di eventuali azioni di corrosione che questi possono avere con i materiali dei loro contenitori.

Un altro parametro chimico da analizzare per la selezione di un materiale è la congruenza durante il processo di fusione; alcuni materiali infatti, una volta fusi, tendono a cristallizzare in maniera non congruente, generando delle stratificazioni e compromettendo in maniera sostanziale la possibilità di utilizzo nei forni.

Tra le proprietà cinetiche del materiale da tenere in considerazione vi è la possibilità che il materiale soffra di soprafusione (in inglese, supercooling (55)), ovvero il fenomeno per il quale alcuni materiali, durante il processo di raffreddamento, non avviano il passaggio allo stato solido una volta raggiunta la T_M , iniziandolo solo dopo un certo ΔT , chiamato grado di soprafusione. In presenza di questo fenomeno il PCM potrebbe quindi avviare il processo di solidificazione, e il conseguente rilascio di energia derivante dal calore latente, ad una temperatura inferiore rispetto a quella che ci si aspetterebbe se si prendesse in considerazione il solo valore di temperatura di fusione.

Un altro parametro da prendere in considerazione è la stabilità termica, la quale viene valutata considerando le possibili fluttuazioni dei valori dei vari parametri termici del PCM con l'aumentare dei cicli di carica/scarica di calore.

Ulteriori caratteristiche valutate nel processo di selezione di un PCM riguardano il costo del materiale. Queste tecnologie sono infatti molto promettenti per un utilizzo nei paesi in via di sviluppo, in alternativa agli attuali metodi altamente inquinanti. Il PCM ha infatti un impatto considerevole sul costo totale di un LHTES ed è quindi fondamentale tentare di mantenere il prezzo il più basso possibile, oltre a selezionare prodotti con una facile reperibilità nel mercato e che rispettino standard di sicurezza.

Una prima classificazione dei PCM può esser fatta in funzione della natura dei materiali:

- Organici;
- Inorganici;
- Eutettici.

I PCM organici solitamente utilizzati nei TES (57) sono cere di paraffina, esteri, alcani, acidi grassi e vari altri composti come chetoni, ammidi, zuccheri, dieni e carbonati oleo chimici. I PCM inorganici possono invece essere suddivisi in sali, sali idrati e metalli.

Materiali appositamente progettati per avere determinate proprietà termofisiche sono i PCM eutettici (EPCM). Essi sono formati da una miscela di componenti (frazione molare) organici, inorganici, o una miscela di entrambi, e sono classificabili come EPCM organici, EPCM inorganici ed EPCM organici-inorganici.

A seconda del numero di materiali miscelati tra loro potremmo poi suddividerli in EPCM binari, ternari, quaternari e quinari, ampiamente studiati in letteratura (58).

2.3.2 PCM Organici

I materiali organici sono materiali di origine naturale. Questi materiali solitamente riescono a fondersi e cristallizzarsi ripetutamente senza segregazione di fase (55), cioè quel fenomeno per il quale una parte del materiale tende a solidificare mentre altra permane ancora allo stato liquido. In questo modo si può evitare un drastico calo del valore latente di fusione, che comprometterebbe l'uso stesso del PCM.

I materiali organici cristallizzano solitamente senza supercooling e sono per lo più non corrosivi. I PCM organici sono divisibili in prima istanza in due categorie: paraffine e non-paraffine.

Le paraffine, o cere di paraffina, sono delle miscele di n-alcani a prevalentemente lineare $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)-CH}_3$. L'accumulo termico avviene grazie alla cristallizzazione della catena di (CH_2) che rilascia poi un gran quantitativo di calore latente (55). Le paraffine, grazie alla loro grande disponibilità e all'ampia varietà di temperature di fusione ottenibili sono degli ottimi candidati come PCM ma, a causa dei costi, solo paraffine di grado tecnico possono essere utilizzate nei TES.

Sono poi dei materiali sicuri, non corrosivi, poco costosi ed altamente presenti nel mercato. Le paraffine sono chimicamente inerti e solitamente stabili sotto i 500°C , con una ridotta variazione di volume nel corso del cambiamento di fase.

Per quanto riguarda la loro applicazione nei forni solari in letteratura sono state studiate paraffine in un ampio intervallo di temperatura di fusione. Leucona et al. (59) hanno sperimentato ad esempio l'utilizzo di una paraffina, di grado tecnico con $T_M = 100^\circ\text{C}$, in un forno solare a concentrazione, riscontrando un'ottima stabilità del materiale, assenza di supercooling e buone caratteristiche termiche.

Altre testimonianze di sperimentazioni nell'utilizzo di paraffine le troviamo nel lavoro di Sharma et al. (60) dove si è testata la stabilità ciclica di paraffine con $T_M = 53^\circ\text{C}$.

<i>Materiali</i>	<i>Grado</i>	$T_M [^\circ\text{C}]$	$\Delta H_M [\text{kJ/kg}]$	$C_p [\text{kJ/kg/}^\circ\text{C}]$	<i>Ref</i>
<i>Paraffin 100</i>	Tecnico	100	140	1.8	(59)
<i>Paraffin 106</i>	Tecnico	106	80	-	(61)
<i>Paraffin 53</i>	Commerciale	54	184	2.05	(60)

Tabella 2: Principali proprietà termiche delle paraffine usate in forni solari.

Sottoponendo il materiale a 300 cicli di fusione/solidificazione si è rilevata una variazione del calore latente di fusione tra il 2% ed il 12% ed una degradazione non regolare delle proprietà termiche. Come si vede già dalla Tabella 2 possiamo notare come ci sia un compromesso da tenere in considerazione nella scelta della miglior paraffina: ad un alto valore di temperatura di fusione corrisponde infatti, in media, un valore inferiore di calore latente; d'altra parte, temperature come quelle della Paraffin 53 non permettono alcuni tipi di cotture e di conseguenza il loro ambito di utilizzo risulta più ristretto.

Mentre le paraffine hanno tutte quante delle caratteristiche comuni tra loro, nella categoria delle non-paraffine troviamo una grande varietà di materiali con caratteristiche molto differenti tra loro. Esteri, acidi grassi, zuccheri e alcool sono tra i materiali più comuni che ricadono in questa categoria. Materiali di questa tipologia sono spesso infiammabili e non dovrebbero essere esposti per troppo tempo ad alte temperature, fiamme o agenti ossidanti. Sono PCM caratterizzati di norma da un alto calore latente di fusione, infiammabilità, bassa conducibilità termica, vari livelli di tossicità e da una forte instabilità ad alte temperature.

Acidi grassi, come l'acido benzoico, sono caratterizzati da un alto calore latente di fusione, comparabile con quello delle paraffine. Possono inoltre subire processi di fusione/cristallizzazione senza soffrire del fenomeno del supercooling (62).

In Tabella 3 sono elencate le principali proprietà termiche, trovabili in letteratura, di questi materiali. Possiamo notare come alcuni materiali siano stati ampiamente approfonditi mentre altri no, a causa di alcune problematiche che li affliggono, che renderebbe difficile la loro implementazione in forni solari.

Una delle categorie di PCM organici più promettente dal punto di vista delle caratteristiche termiche è quella degli zuccheri alcolici, detti anche polialcoli. Eritritolo, arabinitolo, inositolo, dulcitol e d-mannitolo sono stati ampiamente studiati in letteratura; queste sostanze sono caratterizzate da un ottimo calore latente e temperature di fusione molto vicine a quelle ottimali per l'utilizzo nei forni solari. Una delle prime problematiche riguarda però la loro stabilità termica. L'eritritolo, ad esempio, nel lavoro di Lecuona et al. (63) è stato sottoposto a un ciclo termico di carica/scarica, mostrando un effetto supercooling di 14 °C e una perdita di calore latente pari a 35 – 40 kJ/kg, oltre ad una diminuzione della temperatura di fusione nell'ordine di 9 – 10 °C.

PCM	T_M [°C]	ΔH_M [kJ/kg]	T_c [°C]	ΔH_c [kJ/kg]	C_{ps} [kJ/kg/°C]	C_{pl} [kJ/kg/°C]	λ_s [W/m°C]	λ_l [W/m°C]	ρ_s [kg/m ³]	ρ_l [kg/m ³]	Ref
Acido benzoico	122.5	198.8									(64)
	121.7	142.8							1266		(60)
Tribromo benzene	121.8	67									(65)
Eritritolo	117	340			2.25	2.61	0.73	0.33	1450		(66)
	118.2	310.6	33.0	213.1	1.38 (20°C)	2.76 (20°C)	2.64 (20°C)	1.17 (140°C)	1480 (140°C)	1300 (140°C)	(61)
D-mannitol	167	326.8							1490		(67)
	165.7	334.5	122.9	234.8							(68)
Arabinitolo	117	169			2.61		0.70		1450		(61)
Dulcitol	180.1	257.2	102.1	245.7							(69)
Inositolo	216.3	185.3	182.3	206.6							(69)
	225.5	351.6	185.7	325.8							(70)
Acetanilide	118.9	222	72.37	141.1	2	2	0.5	0.5	1210	1020	(71)
											(72)
Acetamide	82	263			1.94		0.43		1159		(60)
HDPE	130	255			2.6	2.15	0.48	0.44	952		(66)
	125	178.96	120	193					953		(73)
Acido stearico	55.1	160			2.83		0.18		965		(31)
PCM A164	164	290			2.42				1500		(31)
	168.7	249.7			2.013		0.425		1500		(74)

Tabella 3: Principali caratteristiche termiche PCM organici non-paraffine.

Conclusioni simili si evincono dal lavoro di Tomassetti et al. (75) che, confrontando le proprietà termiche di vari zuccheri alcolici, hanno evidenziato come l'eritritolo abbia tra questi il più alto grado di supercooling. Anche inositol, mannitolo e dulcitol hanno mostrato la stessa problematica, seppur di entità inferiore (Figura 24).

Per ridurre il problema si possono utilizzare delle tecniche che aumentino la nucleazione come l'aggiunta di agenti nucleanti o la microincapsulazione del materiale.

Oltre al supercooling altre problematiche associate all'uso di questi materiali come PCM sono una bassa conducibilità termica e una scarsa stabilità termica.

L'eritritolo è tra questi il materiale più stabile termicamente mentre il mannitolo non è stabile nemmeno se esposto a un'atmosfera inerte (75). L'eritritolo è stato utilizzato anche in forni solari a cottura indiretta, permettendo la cottura del cibo anche in assenza di radiazione solare, durante le ore serali (76).

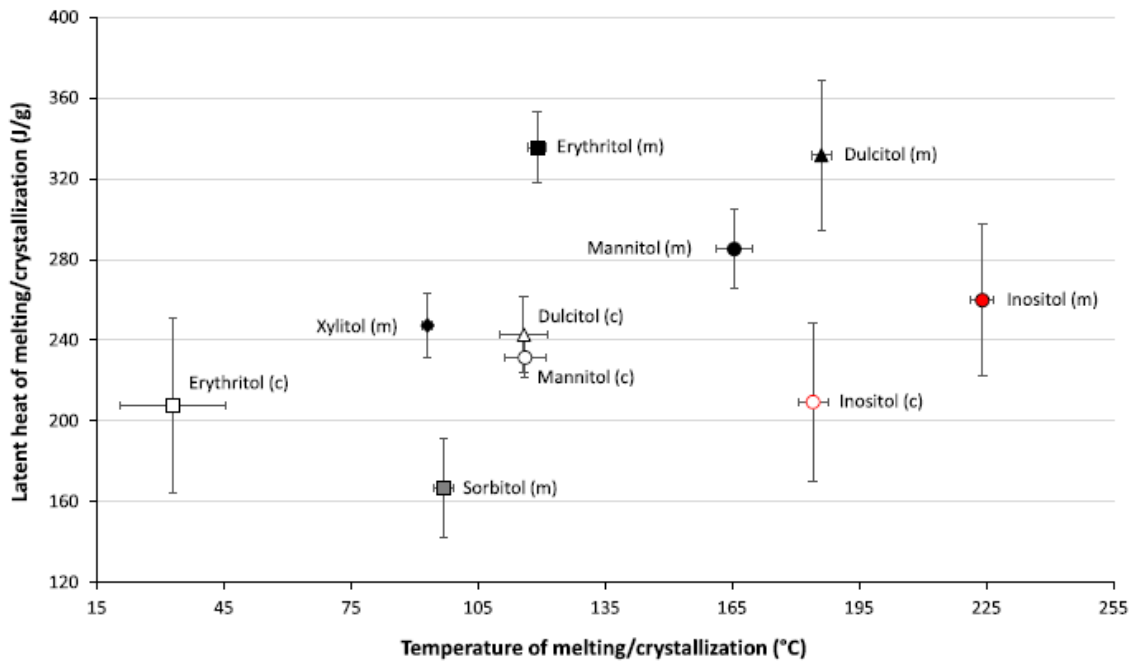


Figura 24: Temperature medie di fusione e cristallizzazione degli zuccheri alcolici studiati. Le barre in figura indicano le deviazioni standard delle proprietà. le lettere (m) e (c) indicano rispettivamente fusione e cristallizzazione (75).

Un altro ostacolo nell'utilizzo di questi materiali è rappresentato dal loro costo, che per sostanze come l'arabinitolo, con purezza del 98% è dell'ordine delle centinaia di euro (77), decisamente troppo elevato, specialmente in potenziali applicazioni in paesi in via di sviluppo. Un'attenta analisi dei costi è stata effettuata da Tomassetti et al. (75) che hanno confrontato i prezzi ai quali i polialcoli sono attualmente reperibili sul mercato, ottenuti da due fornitori (Sigma-Aldrich e Fisher Scientific). Un estratto dei risultati

ottenuti è riportato in Tabella 4, in cui con numero CAS si intende un identificativo numero che individua in maniera univoca una sostanza chimica.

<i>Polialcoli</i>	<i>Numero CAS</i>	<i>Fonte</i>	<i>Purezza %</i>	<i>Taglia massima acquistabile (g)</i>	<i>Prezzo (EUR/g)^a</i>
<i>L-Arabinotolo</i>	7643-75-6	Sigma-Aldrich	Pss ^b	1.0	79.00
		Fischer Scientific	99	100.0	4.79
<i>Inositolo</i>	87-89-8	Sigma-Aldrich	≥99	1000.0	0.38
		Fischer Scientific	99	500.0	0.32
<i>D-Mannitolo</i>	69-65-8	Sigma-Aldrich	≥98	5000.0	0.10
		Fischer Scientific	≥97	5000.0	0.04
<i>Eritritolo</i>	149-32-6	Sigma-Aldrich	≥99	100.0	3.04
		Fischer Scientific	99	100.0	1.50
<i>D-Dulcitol</i>	608-66-2	Sigma-Aldrich	≥99	100.0	0.84
		Fischer Scientific	≥99	500.0	0.44

Tabella 4: Informazioni sul prezzo di alcuni zuccheri alcolici, forniti da Sigma-Aldrich e Fischer Scientific. ^adati ottenuti dai siti ufficiali dei fornitori (ultimo accesso novembre 2021) <https://www.sigmaaldrich.com> e <https://www.fishersci.it>. ^bsigla che sta per Pharmaceutical secondary standard. (75).

Possiamo notare come i prezzi dei polialcoli più promettenti per le loro caratteristiche termiche, come l'eritritolo, siano anche quelli più costosi. In particolare l'arabinotolo, nonostante un ottimo valore di temperatura di fusione ($T_M = 117\text{ °C}$) e un buon valore di calore latente di fusione ($\Delta H_M = 169\text{ kJ/kg}$) è di difficile utilizzo nella pratica proprio per il suo prezzo elevato che va dai 4.79 €/g fino ai 79.00 €/g.

Composti come tribromobenze e acido benzoico sono stati analizzati in maniera ridotta in letteratura poiché, nonostante le loro caratteristiche termiche siano promettenti, risultano avere dei rischi per la salute elevati e sono quindi difficili da maneggiare per un'utenza poco esperta, oltre ad avere un costo piuttosto elevato.

L'acetanilide è uno dei migliori PCM dal punto di vista delle caratteristiche termiche: l'alto valore di calore latente ($\Delta H_M = 222\text{ kJ/kg}$) e la buona temperatura di fusione ($T_M = 118.9\text{ °C}$) la rendono un ottimo candidato per l'utilizzo in forni solari. Nel lavoro di El-Sebaï (78) il materiale è stato sottoposto a 1000 cicli di carica/scarica al fine di valutarne la stabilità termica. La diminuzione riscontrata di temperatura di fusione, cristallizzazione e di calore latente è stata rispettivamente del 3%, 2% e 10% in media, oltre ad avere ottenuto una fusione congruente. L'acetanilide ha però mostrato un certo grado di supercooling, di circa 15°C.

In un altro lavoro (79) El-Sebaï et al. hanno testato anche l'eventuale corrosione che l'acetanilide potrebbe provocare nei confronti del contenitore; mettendola a contatto per 500 cicli di carica/scarica con due materiali, alluminio e acciaio inossidabile, l'acetanilide non ha mostrato nessun segno di corrosione dell'alluminio ma una forte reazione con l'acciaio inossidabile, escludendone quindi l'utilizzo dell'acciaio inossidabile come materiale per il contenitore in future applicazioni.

Nel lavoro di A.B. Shobo et al. (71) si è valutata un'altra problematica che riguarda la sua temperatura di degradazione; la struttura dell'acetanilide inizia in effetti a sfaldarsi intorno a 133.33°C e, raggiunta la temperatura di 230°C, solo il 20% della massa originale è risultata presente nel campione. Se ne può dedurre che, rispetto ad altri materiali che degradano a temperature più elevate, un eventuale uso di acetanilide in forni solari richiederebbe un controllo più accurato della temperatura di esercizio, al fine di evitare una prematura degradazione del PCM.

Nel lavoro di Nayak et al. (80) acetanilide e acido stearico sono stati testati in un forno solare a tubi evacuati. L'acetanilide è risultata essere il PCM migliore, permettendo una cottura del cibo nelle ore serali, con un'efficienza del 30%.

Anche l'acetamide risulta essere un composto promettente dato l'alto valore di calore latente ($\Delta H_M = 263 \text{ kJ/kg}$). La sua bassa temperatura di fusione ($T_M = 82 \text{ }^\circ\text{C}$) lo rende però, come altri materiali, meno utilizzabile per forni solari in cui è richiesta un'alta temperatura, come nel caso della frittura. La sua stabilità termica è stata testata nel lavoro di Sharma et al. (60), ottenendo, dopo 300 cicli di carica/scarica, una variazione del valore di calore latente di fusione compreso tra 1% e 14%, dimostrando quindi una degradazione irregolare delle proprietà termiche. Nonostante questo le variazioni sono piuttosto contenute e quindi possiamo concludere che il materiale ha una buona stabilità termica.

Materiali come HDPE e PCM A164 sembrano promettenti per le loro ottime caratteristiche termiche e, data la scarsità in letteratura di approfondimenti sul loro utilizzo, saranno probabilmente tra i materiali studiati in futuro.

2.3.3 PCM inorganici

Un'altra categoria di PCM largamente studiata è quella dei composti inorganici, come sali, sali idrati, leghe e metalli. I PCM inorganici risultano avere, in media, il doppio del calore latente accumulabile per unità di volume rispetto ai composti organici (81), hanno inoltre una più alta temperatura di utilizzo, una maggior conducibilità termica e dei costi

ridotti. D'altro canto risultano essere materiali altamente corrosivi verso i metalli che solitamente costituiscono i contenitori, necessitando di un più alto costo per la costruzione dei sistemi (82). Inoltre i materiali inorganici soffrono spesso di supercooling e di segregazione di fase nei processi di carica/scarica, caratteristica che inficia notevolmente sul calore accumulabile.

PCM	T_M [°C]	ΔH_M [kJ/kg]	T_c [°C]	ΔH_c [kJ/kg]	C_{ps} [kJ/kg/°C]	C_{pl} [kJ/kg/°C]	λ_s [W/m°C]	λ_l [W/m°C]	ρ_s [kg/m ³]	ρ_l [kg/m ³]	Ref
Acido ossalico diidrato	101	319.7	87.1	330	1.62	1.62	0.57	0.57	1650	1650	(66)
	101	370							1650		(72)
Magnesio cloruro esaidrato $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	122.5	117.3	81.9	123.2	1.72	2.82	0.694	0.57	1569	1450	(83)
	118	167					0.694				(72)
Magnesio nitrato esaidrato $Mg(NO)_2 \cdot 6H_2O$	89	134	69*	154.5*	0.55		0.55		1643		(31)
	77.9*	152.1*									(84)
Sale nitrato $KNO_3 NaNO_3$	220	146			4.1		0.8		2200		(31)

Tabella 5: Principali caratteristiche termiche PCM inorganici *con il 7% di $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

L'acido ossalico diidrato (in inglese Oxalic Acid Dihydrate, OAD), $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, è un materiale dal basso costo di produzione e molto versatile. Le molecole che lo compongono richiedono un'alta energia per rompere i legami durante il processo di fusione ma, allo stesso tempo, ciò fa sì che l'OAD abbia un valore molto alto di calore latente di fusione, che lo rende molto promettente per l'utilizzo nei TES (85). È inoltre un materiale a bassa tossicità con un punto di fusioni di 101°C, superiore al punto di ebollizione dell'acqua. D'altro canto nel corso del processo di fusione dell'OAD è facile produrre perdite data l'alta pressione di vapore che si crea. Come riscontrato da Han et al. (85), l'OAD ha anche una scarsa stabilità termica se sottoposto a vari cicli di carica scarica. Il test è stato effettuato con due diversi contenitori: alluminio e contenitore placcato in oro. Nel primo caso dopo 100 cicli la riduzione percentuale del calore latente di fusione e cristallizzazione è stata rispettivamente del 85.5% e del 89.7%. Nel caso del

contenitore placcato in oro i numeri si riducono in maniera sostanziale arrivando a valori di 55.8% e 42.7%. Si è provato inoltre a miscelarlo con glicole polietilenico (in inglese Poly-ethylene glycol, PEG) al 2.5% (in vari pesi molecolari) per aumentare la stabilità termica. Il miglior campione è risultato essere quello OAD + 2.5% PEG 6000, il quale ha permesso di avere riduzioni percentuali di ΔH_M e ΔH_C rispettivamente del 3% e 14%, permettendo di considerare questa miscela un ottimo candidato per applicazioni termiche. Nonostante ciò, un altro problema riscontrato per questo materiale è il supercooling, il quale però può essere mitigato aggiungendo all'OAD piccole quantità di un agente che favorisca la nucleazione (85).

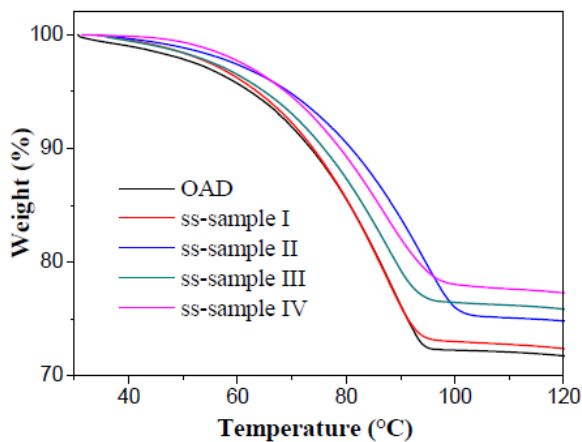


Tabella 6: Grafico perdita di peso con vari composti di OAD-Bentonite (86).

Una problematica associata all'OAD è anche la perdita di volume con l'aumento di temperatura. Nel lavoro di Han et al. (86) si è tentato di bilanciare la perdita aggiungendo bentonite in varie percentuali sul totale.

Il miglior candidato è risultato essere il campione con frazioni in massa dell'OAD dell'83.3 wt%, rendendo quindi questo composto un ottimo materiale per accumulatori termici. Nel lavoro di Vigneswaran et al. (87) l'OAD è stato implementato in forno solare a scatola, permettendo con successo la cottura nelle ore serali e con un'efficienza di scarica del 57%.

Un altro PCM inorganico valutato in letteratura è il magnesio cloruro esaidrato, (in inglese Magnesium Chloride Hexahydrate, MCH), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, materiale promettente per le sue buone caratteristiche termiche, per le ottime caratteristiche ambientali, e per l'assenza di tossicità. In virtù di ciò El-Sebaei et al. (88) hanno provato a testarne le caratteristiche di stabilità termica. Dopo il primo esperimento, eseguiti 500 cicli di carica/scarica, il MCH aveva riscontrato una preoccupante diminuzione del calore latente del 45.2%. Ciò era dovuto alla forma del contenitore che, non essendo sigillato,

permetteva la fuoriuscita dell'acqua tramite evaporazione. Per compensare questa perdita nel secondo esperimento, spinto fino a 1002 cicli di carica e scarica, il materiale è stato inserito in un contenitore sigillato, aggiungendo anche periodicamente dell'acqua per bilanciare le perdite dovute all'evaporazione. In questo modo la perdita di calore latente si è ridotta al solo 5.1%, dovuta principalmente alla diluizione del sale idrato causata dall'aggiunta dell'acqua (88). Il MCH si può quindi considerare un materiale ciclicamente stabile, purché si utilizzino dei contenitori sigillati.

Anche la scelta del contenitore deve esser fatta con criterio dato che, in contatto con alluminio e acciaio inossidabile, l'MCH ha mostrato segni di corrosione con entrambi, dopo esser stato sottoposto a 500 cicli (79).

Il MCH non è inoltre soggetto al fenomeno del supercooling nel corso della solidificazione e ha manifestato, solo in pochi casi, una variazione della temperatura di solidificazione nell'ordine dei $0.1^{\circ}\text{C} - 3.5^{\circ}\text{C}$ (88).

Una testimonianza dell'utilizzo dell'MCH in forni solari la troviamo nel lavoro di Bhave et al. (89) che hanno incapsulato il PCM in tubi di alluminio, utilizzando Taurus Therm 500 come fluido per il trasferimento del calore. Per prevenire i problemi di congruenza e segregazione di fase durante il processo di carica /scarica è stata inoltre aggiunta dell'acqua al MCH. Il sistema di accumulo ha ottenuto buoni risultati con un'efficienza pari al 32.66%.

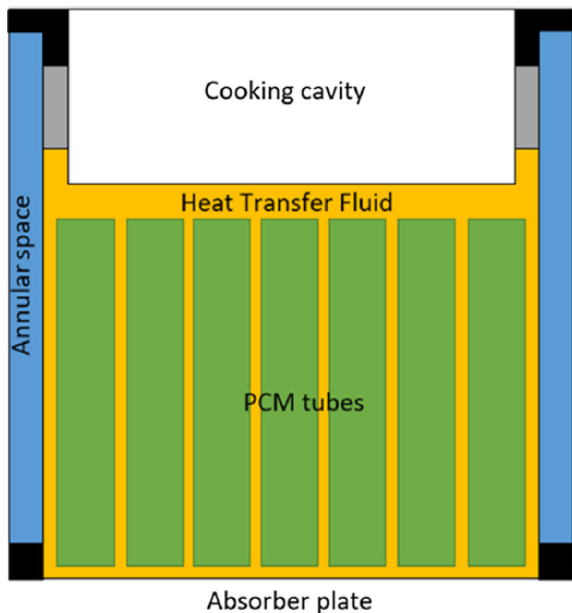


Figura 25: Schema di un LHTES implementato in un forno solare a cottura indiretta (89).

Il magnesio nitrato esaidrato (in inglese Magnesium Nitrate Hexahydrate, MNH), $\text{Mg}(\text{NO})_2\text{6H}_2\text{O}$, è anche questo un promettente PCM dalle buone caratteristiche termiche.

La sua stabilità termica è stata testata da Nagano et al. (84): tenendo conto del fatto che i reagenti industriali differiscono tra di loro a seconda della purezza, si è pensato di testare il MNH in una miscela contenente il 7.0 % in peso molecolare di $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Ne è risultato che dopo 1000 cicli di fusione/solidificazione il materiale non ha subito variazioni sostanziali delle proprietà termiche, rendendolo un PCM con una lunga aspettativa di vita. D'altro canto il MNH, avendo una temperatura di fusione inferiore a quella di ebollizione dell'acqua, risulta avere uno svantaggio rispetto ad altri PCM, essendo utilizzabile solamente in alcuni tipi di cotture a bassa temperatura.

Tra i PCM inorganici troviamo infine il sale nitrato KNO_3NaNO_3 , il quale, nonostante un buon valore di calore specifico e di calore latente di fusione, risulta esser poco studiato nelle applicazioni in forni solari a causa della sua temperatura di fusione ($T_M = 220\text{ }^\circ\text{C}$) troppo elevata. Temperature nell'ordine dei 220°C vengono raggiunte facilmente solo in determinate tipologie di forni solari, come i forni a concentrazione, e in condizioni meteorologiche favorevoli, mentre sono difficilmente ottenibili con tecnologie più semplici ed economiche, come i forni solari a scatola.

2.3.4 PCM eutettici

I PCM eutettici sono materiali composti da almeno due componenti, che fondono e cristallizzano in maniera congruente, comportandosi come un unico componente nel corso del cambiamento di fase. La miscela scelta per creare il PCM eutettico può comprendere solo PCM organici (90), solo PCM inorganici (91), o una miscela di entrambi (92). D'altro canto questi materiali solitamente presentano delle problematiche come scarsa stabilità termica, bassa conducibilità termica, alta infiammabilità, variazione di volume elevata durante il cambiamento di fase, corrosività e una temperatura di solidificazione soggetta a supercooling. Queste caratteristiche ne limitano notevolmente le possibilità applicative (93).

Questo tipo di materiali sono ampiamente utilizzati come LHTES come testimoniato anche da Rathod et al. (94) che, in un lavoro di rassegna sulla stabilità termica dei PCM ha evidenziato come la maggior parte dei PCM eutettici organici abbia una temperatura di fusione nell'intervallo che va da 20°C a 60°C , mentre gli eutettici inorganici possano raggiungere quasi gli 80°C . Questa caratteristica, assieme alle altre problematiche prima citate, rende questo tipo di materiali poco appetibili per un utilizzo nei forni solari dato che sarebbero di difficile utilizzo in cotture che richiedono la bollitura dell'acqua

(100°C). I PCM eutettici metallici presentano invece la problematica opposta, ovvero temperature di fusione elevate rispetto a quella ottimale per l'utilizzo in forni solari (~130°C). Uno dei più promettenti PCM eutettici (Sn63/Pb37) è stato analizzato da Mawire et al. (95); nonostante una temperatura di fusione elevata ($T_M = 183^\circ\text{C}$) ed un basso calore latente di fusione ($\Delta H_M = 52.1 \text{ kJ/kg}$) questo materiale risulta comunque utilizzabile grazie alla sua alta densità ($\rho = 8400 \text{ kg/m}^3$) che permette, in poco spazio, di immagazzinare buone quantità di calore. Un'altra testimonianza dell'utilizzo di un PCM eutettico è presente nel lavoro di Coccia et al. (96); il materiale in questione, composto dal 53% di KNO_3 , 40% di NaNO_2 e 7% di NaNO_3 , è stato utilizzato in un forno solare a scatola ad alta temperatura. Il PCM eutettico ha mostrato una temperatura di fusione di $T_M = 145.2^\circ\text{C}$ ed un calore latente di fusione pari a $\Delta H_M = 101.5 \text{ kJ/kg}$. Nel corso dell'esperimento sono stati realizzati varie configurazioni per controllare il comportamento del sistema con e senza l'ausilio del TES. I risultati dicono che in presenza dell'accumulatore le prestazioni in cottura risultano lievemente penalizzate ma, in assenza di radiazione solare, la presenza del TES ha provveduto a stabilizzare ed estendere l'utilizzo del forno. In particolare, il tempo di raffreddamento nell'intervallo compreso tra 170°C e 130°C è risultato essere dal 65.12% al 107.98% più lungo rispetto alla configurazione priva di TES, confermando l'efficacia della soluzione proposta (96).

2.3.5 Confronto PCM

Abbiamo visto come ogni tipologia di PCM presenti dei vantaggi e degli svantaggi rispetto agli altri. In un periodo in un cui l'impatto ambientale rappresenta una delle problematiche maggiormente tenute in considerazione, ogni applicazione tecnologica deve essere valutata sia in funzione della tossicità, sia in funzione del rischio che può apportare alla salute.

MATERIALI	Health Hazard	Fire Hazard	Instability Hazard	Special Hazard
Paraffin 100	1	1	0	0
Paraffin 106	1	1	0	0
Paraffin 53	1	1	0	0
Acido benzoico	2	1	0	OX
Tribromobenzene	2	0	0	0
Eritritolo	0	0	0	0
D-mannitol	0	1	0	0
Arabinolo	0	1	0	0
Inositolo	1	0	0	0
Dulcitol	0	0	0	0
Acetanilide	2	1	0	0
Acetamide	2	1	1	0
HDPE	0	1	0	BIO HAZARD
Acido stearico	1	1	0	0
Acido ossalico diidrato	3	1	0	0
Magnesio cloruro esaidrato $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0	0	0	ACID
Magnesio nitrato esaidrato $Mg(NO)_2 \cdot 6H_2O$	2	0	0	OX
Sale nitrato $KNO_3 NaNO_3$	2	0	1	OX

Tabella 7: Parametri NFPA 704 di PCM organici e inorganici.

I materiali utilizzati nei SHTES sono ottimali da questo punto di vista essendo per lo più formati da materiali naturali come pietra e ferro, oppure da oli alimentari o meccanici, che non presentano alcun rischio per la salute.

Per quanto riguarda i PCM invece alcune delle sostanze analizzate necessitano un approfondimento dato che possono presentare un rischio sia per la salute, sia un rischio tecnico a causa della loro corrosività o infiammabilità. Per un confronto oggettivo il rischio è stato valutato tramite la classificazione NFPA 704.

In Tabella 7 vediamo i valori associati ai PCM organici ed inorganici valutati fin ora, mentre in Figura 23 è possibile trovare il significato dei valori associati dallo standard ai vari materiali.

I PCM organici presentano maggiori problematiche di infiammabilità. D'altra parte sono in media meno rischiose per la salute e non richiedono particolari attenzioni nel maneggiarli. I PCM inorganici sono invece poco infiammabili ma presentano delle problematiche sia per la salute, sia di corrosione.

Le numerose caratteristiche da tenere in considerazione per la selezione di un PCM fa sì che non si possano classificare in maniera assoluta per ogni tipologia di applicazione.

Il budget disponibile, la complessità tecnologica del forno utilizzato ed il metodo di cottura sono solo alcune delle caratteristiche che possono far virare la scelta da un PCM ad un altro. Allo stesso modo materiali tossici, inquinanti o altamente infiammabili sono sconsigliabili per un utilizzo domestico e più adatti ad un ambiente controllato industriale.

In Figura 26 (81) sono riassunti i svantaggi e vantaggi delle varie tipologie di PCM.

Nonostante vi siano numerosi benefici derivanti dall'utilizzo dei PCM, ci sono molte limitazioni nel loro possibile utilizzo in forni solari. La quantità di PCM utilizzata per esempio risulta essere fondamentale: basse quantità ridurrebbero il quantitativo di calore accumulato mentre alte quantità necessitano di tempi di carica del TES più lunghi. In letteratura pochi studi hanno analizzato questo aspetto e l'influenza del quantitativo di PCM sulle prestazioni è uno degli aspetti più interessanti che possono essere analizzati in futuro (64). Un'altra caratteristica dei PCM è la loro bassa conducibilità termica; per applicazioni in forni solari è infatti fondamentale che il sistema sia quanto più responsivo alla richiesta di accumulo/rilascio del calore verso l'utilizzatore. Una bassa conducibilità rende il sistema meno reattivo e quindi è necessario porre particolare attenzione ai meccanismi di controllo termico del sistema.

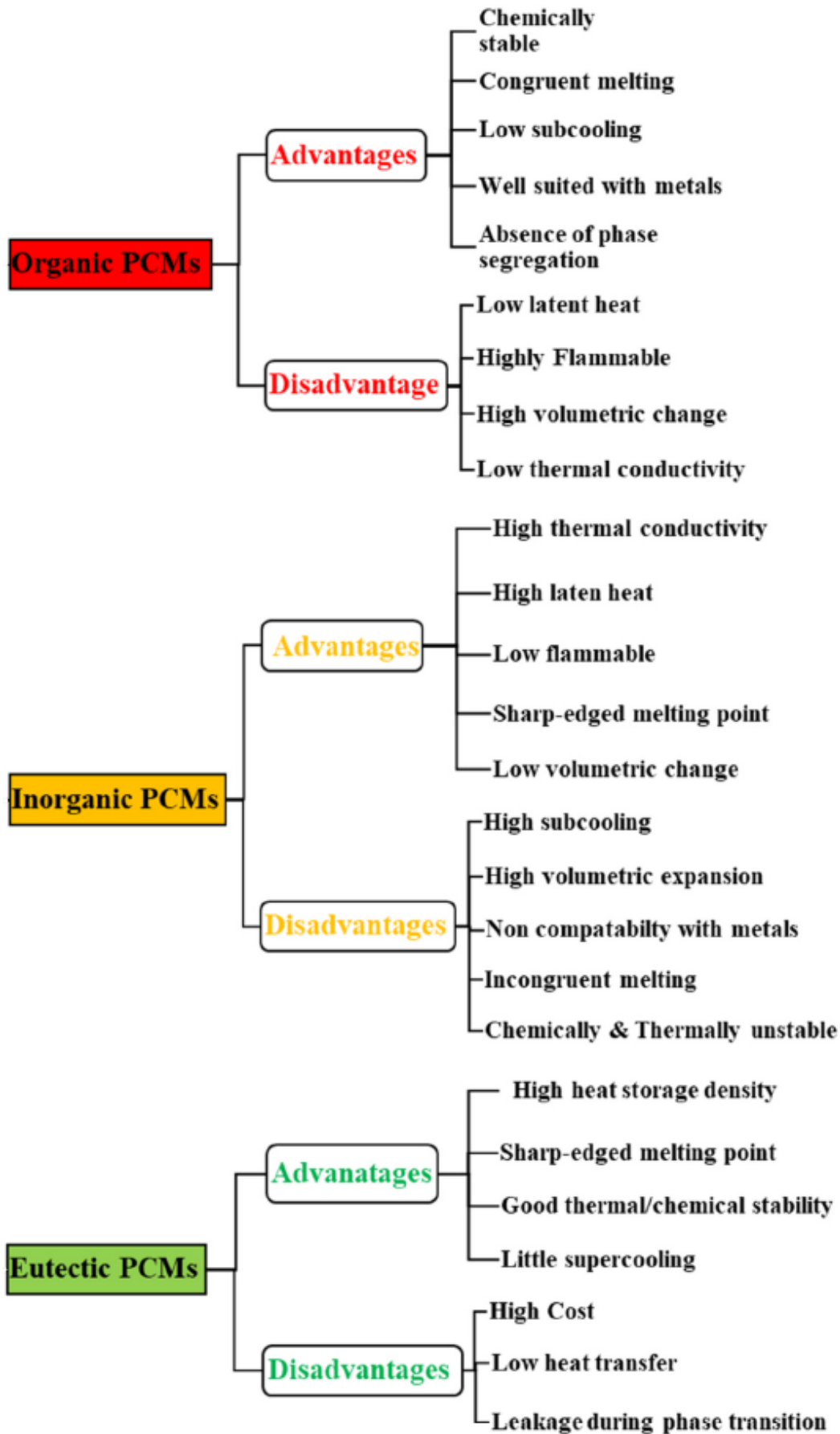


Figura 26: Vantaggi e svantaggi delle diverse tipologie di PCM (81).

Inoltre le applicazioni ad alta temperatura dei PCM determinano un aumento delle possibili perdite, oltre a facilitare eventuali processi corrosivi del materiale che funge da contenitore per l'accumulatore (64).

Un altro aspetto da tenere in considerazione riguarda il meccanismo stesso di accumulo di calore nei LHTES: i PCM, infatti, immagazzinano energia soprattutto nell'intorno della loro temperatura di fusione mentre al di fuori di questo intervallo risultano meno efficaci e prestanti.

Combinare i PCM con materiali che sfruttano il calore latente sembra un'ottima soluzione per ottenere i benefici di una e dell'altra tecnologia. Nallusamy et al. (97) hanno provato a combinare della paraffina in capsule con dell'acqua la quale funge sia da fluido per il trasferimento del calore, sia da LHTES. I test in fase di carica sono stati effettuati a varie temperature di ingresso, così da valutare l'influenza sulle prestazioni sia della temperatura sia della portata del fluido di scambio. I processi di scarica sono stati effettuati simulando una richiesta di calore sia continua che discontinua. I risultati hanno messo in luce come il sistema, rispetto a quello privo del PCM, sia molto performante, specialmente con richiesta intermittente di calore.



Figura 27: Vista fotografica configurazione sperimentale che combina l'uso di SHTES e LHTES (97).

Tra i PCM meno sperimentati in letteratura citiamo infine quelli a cambiamento solido-solido in cui non avviene un vero e proprio cambiamento di fase ma solo un cambiamento della struttura cristallina. La problematica principale di questi materiali è infatti il cambiamento di fase molto lento e il basso calore latente (98).

2.4 ACCUMULO TERMICO TRAMITE REAZIONI TERMOCHIMICHE

I sistemi di accumulo tramite energia termochimica utilizzano reazioni chimiche che assorbono o rilasciano energia termica. Essi si basano su tre stadi: dissociazione endotermica, accumulo dei prodotti di reazione, e reazione esotermica dei prodotti dissociati. Il passaggio finale ricrea nuovamente il materiale iniziale, permettendo al sistema di ripetersi.

L'energia termica può quindi essere immagazzinata tramite reazioni termochimiche reversibili come l'ossidazione parziale dei metalli, la calcinazione dei carbonati metallici e la disidratazione degli idrossidi metallici. Sfortunatamente, tutti questi sistemi soffrono di uno o più svantaggi quali alto costo, reversibilità limitata o perdite di capacità nel corso dei cicli (99). Una valida alternativa può essere rappresentata dagli idruri metallici.

Un'ampia gamma di composti di questo tipo può reagire (in modo reversibile) con le molecole di H_2 in un ampio intervallo di temperature, con capacità di accumulo di calore teoriche che superano, anche in maniera sostanziale, molti altri candidati termochimici (99).

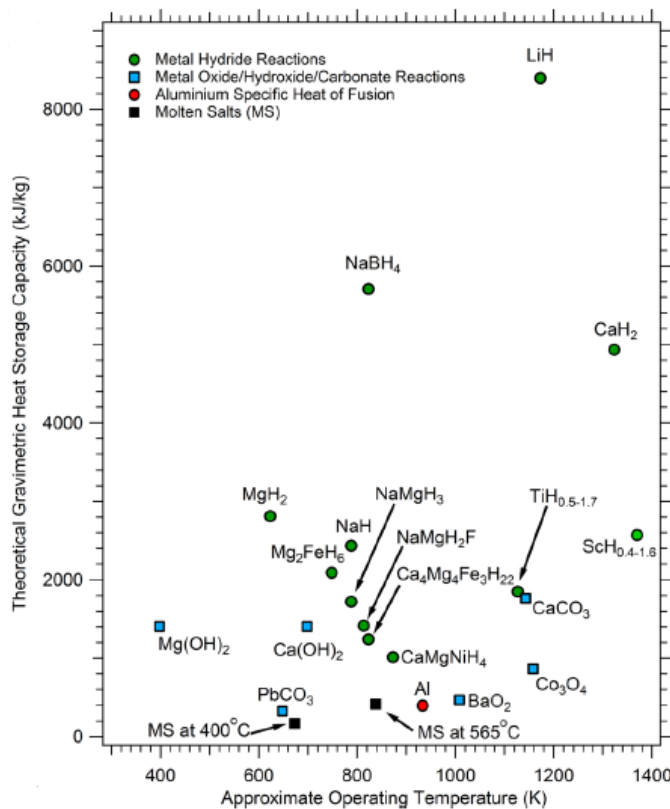
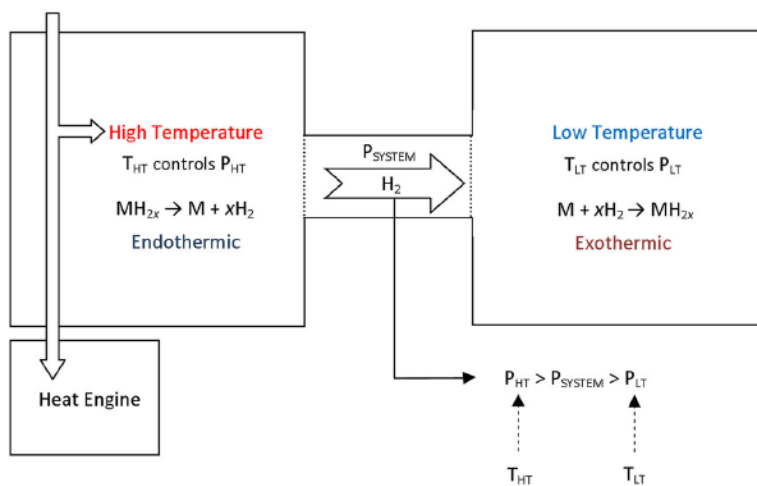


Figura 28: Capacità di accumulo di calore teorica di vari sistemi termochimici compresi idruri metallici, ossidi metallici, idrossidi metallici e carbonati metallici (99).

Ad esempio, la capacità di accumulo di calore di alcuni idruri metallici è fino a 30 volte superiore a quella disponibile dagli attuali sali di nitrato fuso.

Questo tipo di tecnologie utilizza sia idruri metallici ad alta temperatura (in inglese high-temperature metal hydride, HTMH), che idruri metallici a bassa temperatura (in inglese low-temperature metal hydride, LTMH).

L'HTMH funge da accumulatore di calore per il sistema mentre l'LTMH da accumulo di idrogeno. Il sistema contenente l'HTMH durante il giorno è mantenuto ad una pressione, e temperatura T_{HT} , di equilibrio maggiori rispetto alla pressione, ed alla temperatura T_{LT} , di equilibrio dell'LTMH. Nel momento in cui si passa alle operazioni notturne, o quando le condizioni climatiche lo necessitano, la pressione di equilibrio dell'LTMH deve essere superiore a quella dell'HTMH. Questa differenza può essere ottenuta sia diminuendo la temperatura T_{HT} , sia aumentando la T_{LT} . Ciò induce un flusso di H_2 dall'LTMH al HTMH dove viene utilizzato in una reazione altamente esotermica che genera il calore richiesto.



NIGHT CYCLE

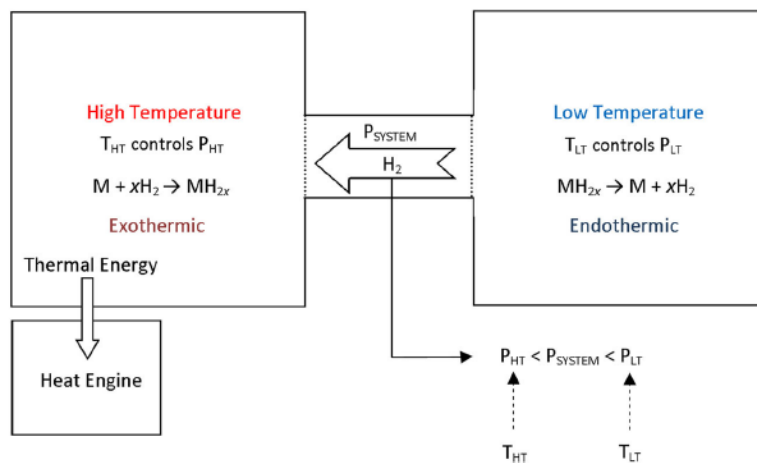


Figura 29: Schema di un TES di un sistema solare a concentrazione con accumulo termochimico (99).

Mentre queste tecnologie sono state utilizzate spesso per la produzione di potenza elettrica, non sono presenti in letteratura delle rassegne che testimoniano l'integrazione di sistemi di accumulo termochimico con forni solari.

La principale problematica di queste tecnologie, oltre al costo, rimane la scarsa controllabilità del sistema, che rende difficile il loro utilizzo (26).

La testimonianza più rilevante di un'applicazione di questo tipo si rileva nel lavoro di Ayub et al. (100), che hanno integrato un sistema TES termochimico basato sugli idruri metallici ad una unità di cottura per panetteria. I tre sottosistemi necessari a questa integrazione sono: il collettore solare parabolico, il sistema di accumulo e l'unità di cottura.

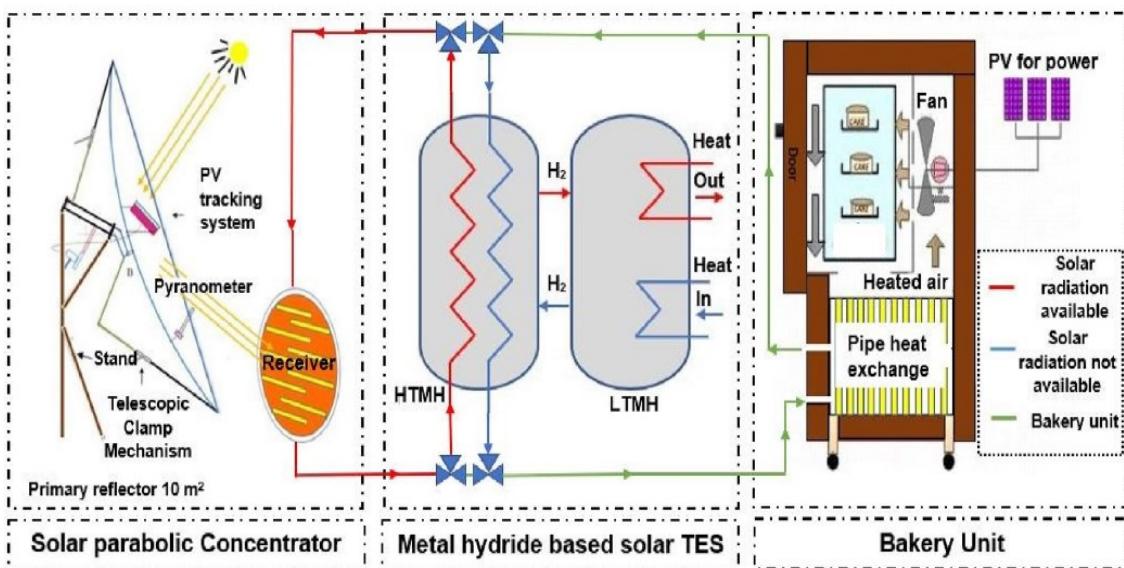


Figura 30: Schema del sistema di accumulo termochimico per unità di cottura (100).

Il sistema TES provvede a immagazzinare l'energia solare dal concentratore durante le ore diurne per poi restituire l'energia durante le ore notturne, o quando le condizioni climatiche non sono favorevoli.

Durante il giorno, l'unità di cottura viene alimentata direttamente dalla radiazione solare concentrata dal ricevitore. L'eccesso di energia termica viene invece accumulato nel TES. Durante il processo di ricarica l'HTMH assorbe il calore dal concentratore parabolico, grazie ad un fluido termovettore ad alta temperatura e rilascia idrogeno grazie alla deidrogenazione dell'idruro metallico. L'idrogeno libero viene poi assorbito dal LTMH tramite un processo esotermico. Di notte l'idrogeno è trasferito dall'LTMH all'HTMH dove viene rilasciato calore dal processo di idrogenazione. Per completare la

deidrogenazione dell'LTMH viene ceduto calore dall'acqua calda, che ha assorbito calore durante il processo di assorbimento dell'idrogeno da parte dell'LTMH stesso.

Nel sistema è inoltre previsto un riscaldatore elettrico azionato da una batteria, alimentata da un sistema fotovoltaico. Ciò è dovuto al fatto che spesso il calore fornito dall'LTMH all'acqua calda non è sufficiente ad alimentare il successivo processo di deidrogenazione.

I dati ottenuti dal sistema hanno evidenziato un'efficienza media di conversione del calore per l'HTMH del 45.47% durante il processo di carica e del 43.26% durante il processo di scarica, mentre per quanto riguarda l'efficienza exergetica, questa si attesta al 39.70% durante il processo di carica e al 32.25% durante il processo di scarica dell'HTMH (100).

In un lavoro successivo il sistema è stato poi analizzato dal punto di vista economico confrontando le prestazioni con l'utilizzo di idruro di magnesio (MgH_2) puro, con le prestazioni di un sistema coadiuvato dall'utilizzo di anidride vanadica (V_2O_5), in aggiunta al MgH_2 . Calcolando i costi da sostenere durante l'intero ciclo di vita di un sistema come questo si è riscontrata una diminuzione notevole delle spese, che vanno da 32.28 \$/kWh a 3.954\$/kWh tra il primo ed il secondo caso, con un risparmio del 87.75% sui costi a parità di energia termica prodotta (101).

Questi sistemi risultano quindi promettenti dal punto di vista delle efficienze termiche prodotte ma mantengono dei costi più elevati rispetto a sistemi più consolidati nell'utilizzo con forni solari come LHTES e SHTES.

3 CONFRONTO SISTEMI DI ACCUMULO TERMICO UTILIZZATI IN FORNI SOLARI

L'accumulo di calore in forni solari avviene mediante tre tipologie di accumulo: sensibile, latente e termochimico. Nazir et al. (57) hanno confrontato capacità di immagazzinamento, fattibilità commerciale e durabilità delle tre tipologie di accumulo come possiamo vedere in Figura 31. Nonostante il lavoro non sia specifico per un utilizzo in forni solari, i vantaggi e gli svantaggi evidenziati sono comuni per ogni applicazione e quindi riscontrabili anche nei campi applicativi di nostro interesse.

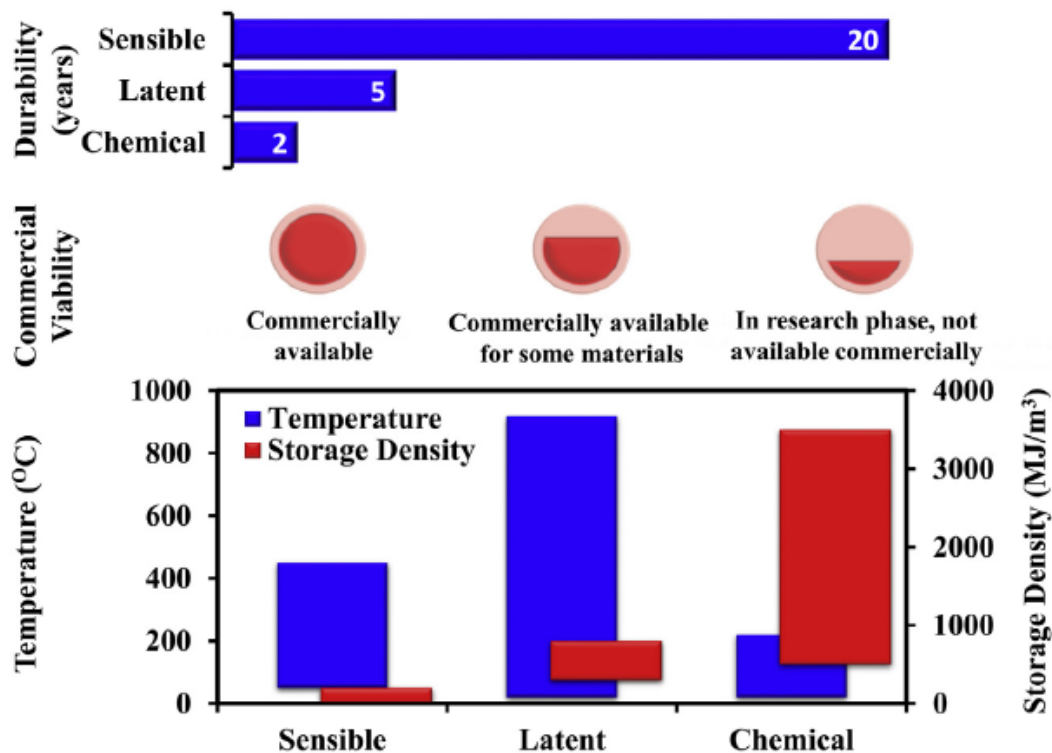


Figura 31: Capacità di accumulo, fattibilità commerciale e durabilità dei TES (57).

Possiamo notare come la capacità di accumulo termico dei sistemi LHTES sia superiore in media agli accumulatori che sfruttano calore sensibile, grazie agli alti valori assunti dal calore latente di fusione. Il più alto valore di densità di immagazzinamento è però quello dell'accumulo termochimico, il che lo rende appetibile anche per un utilizzo nel campo dei forni solari. La principale problematica di questo tipo di soluzione risiede però

nell'alto costo di produzione che ne limita notevolmente i campi applicativi, limitandone ad oggi l'utilizzo in ambito industriale/commerciale piuttosto che domestico.

Nonostante capacità di accumulo termico maggiori rispetto ai SH, i TES che sfruttano i PCM sono limitati dalla loro bassa durabilità. Come possiamo vedere in Figura 31 Nazir et al. hanno stimato la durabilità dei SHTES in circa 20 anni di utilizzo mentre i PCM di soli 5 anni, a causa della stessa natura del materiale.

Proprietà	SHTES	LHTES	SHTES + LHTES
Principio	Accumulo termico mediante il riscaldamento di un materiale, senza che avvenga cambiamento di fase.	Accumulo termico sia mediante il riscaldamento di un materiale, sia tramite il calore latente sviluppato dal suo cambiamento di fase.	L'energia immagazzinata è determinata dal calore latente, l'accumulatore sensibile aiuta a contenere le perdite.
Temperature	Fino a circa 200°C	Fino a circa 400°C	Fino a circa 400°C
Materiali	Rocce, sabbia, oli alimentari, olio motore.	Organici, inorganici ed eutettici.	Combinazione di materiali sensibili e latenti.
Vantaggi	Tecnologia consolidata e di lunga durata.	Alta densità di energia termica, varietà di temperature raggiunte.	Stabilità di temperatura nei processi di carica e scarica. Alta densità di energia.
Svantaggi	Bassa densità di energia accumulata.	Bassa conducibilità termica, ridotta vita di utilizzo del materiale.	Complessità costruttiva superiore
Costo	Basso	Medio	Alto

Tabella 8: Confronto tra SHTES, LHTES e i sistemi combinati SH+LH.

Come abbiamo visto nel capitolo 2 spesso i PCM, quando sottoposti a più cicli di fusione/solidificazione, le loro caratteristiche termiche tendono a deteriorare, con conseguente diminuzione delle loro capacità di accumulo.

Questo fenomeno è da tenere in considerazione in un'ottica di selezione della tecnologia da utilizzare. I SHTES sono infatti largamente commercializzati e utilizzati mentre le applicazioni dei PCM sono più limitate. Ancor minore risulta la durabilità degli accumuli termochimici, fino a dieci volte inferiore rispetto ai SHTES (57).

Allo stesso tempo però i LHTES hanno un varietà di temperatura di utilizzo vastissima in funzione del PCM selezionato, che li rende adattabili a vari tipi di applicazioni. PCM ad alta temperatura sono però consigliabili per applicazioni industriali dato che, per applicazioni su scala domestica, questi potrebbero presentare problemi di sicurezza.

I forni solari, come già espresso nel capitolo 1.5.2, possono essere classificati a seconda del metodo di cottura che può avvenire in maniera diretta o indiretta. A seguire troviamo le varie tipologie di accumulo termico utilizzate in questi forni, confrontate tra loro e analizzate in modo critico, valutandone pro e contro.

3.1 ACCUMULO TERMICO IN FORNI SOLARI A COTTURA

DIRETTA

Ai forni a cottura diretta possono essere associati sia accumuli termici sensibili che latenti, sia una combinazione tra i due. In letteratura si è trovata un'ampia testimonianza di implementazione di accumulo sensibile nei forni a cottura diretta. Il calore in questa tipologia di accumulo viene immagazzinato mediante il riscaldamento del materiale, senza che avvenga un cambiamento di fase. I materiali più utilizzati sono sabbia, oli termici, oli alimentari e vari tipi di roccia. La sabbia è uno dei materiali più studiati grazie ad un buon valore di calore specifico ($c_p = 800 \text{ J/kg K}$) abbinato ad un ottimo valore di conducibilità termica ($k = 800 \text{ W/m K}$). La sabbia, inoltre, data la sua struttura in granelli, permette di ottenere una buona superficie di contatto con le altre parti del sistema. Tra i vari utilizzi della sabbia come SHTES il migliore è quello che crea una miscela tra sabbia e carbone con un rapporto di 4:6, realizzato da Bob e Benjamin (49), che ha permesso di raggiungere efficienze di conversione di energia pari al 37.1%, realizzando un TES di ottima qualità per forni solari. Sconsigliabile è invece l'utilizzo di sfere di ferro che, nonostante buone caratteristiche termiche ($c_p = 450 \text{ J/kg K}$, $k =$

80.4 W/m K), risultano inefficaci data la scarsa superficie di scambio termico tra TES e utilizzatore, dovuta alla loro forma geometrica (42), che ha spesso provocato una non perfetta cottura dei cibi a causa delle basse temperature raggiunte.

I SHTES sono tecnologie consolidate che, dato il vantaggio di avere una lunga durabilità (circa vent'anni), non necessitano una sostituzione frequente del materiale.

I materiali utilizzati nei SHTES sono poco costosi, permettendo un utilizzo di queste tecnologie anche in paesi in via di sviluppo. La bassa densità di energie accumulata limita però i loro campi di utilizzo.

I PCM, organici, inorganici ed eutettici, sono utilizzati nei forni a cottura diretta posizionandoli sotto la superficie assorbente. I PCM presentano una densità di energia termica superiore rispetto ai materiali ad accumulo sensibile e sono molto versatili, grazie ad un'ampia varietà di temperature di utilizzo. Tra gli svantaggi associati all'utilizzo dei PCM troviamo la loro scarsa conducibilità termica, l'alto costo e una ridotta durabilità del materiale (circa cinque anni) che dovrà quindi essere sostituito con maggiore frequenza. Tra i PCM più utilizzati nei forni a cottura diretta troviamo le paraffine, l'eritritolo e l'acetamide. La Paraffin 100 utilizzata da Lecuona et al. (59) risulta essere uno dei materiali più promettenti poiché il suo valore moderato di calore latente fusione ($\Delta H_M = 140 \text{ kJ/kg}$) è bilanciato da ottime caratteristiche chimiche e termiche. Le paraffine sono infatti materiali sicuri, non corrosivi, poco costosi ed altamente presenti nel mercato. Sono chimicamente inerti e solitamente stabili sotto i 500°C, con una ridotta variazione di volume nel corso del cambiamento di fase.

L'eritritolo è un materiale largamente studiato in letteratura soprattutto a causa del suo ottimo valore di calore latente di fusione ($\Delta H_M = 310.6 \text{ kJ/kg}$) e di una temperatura di fusione ($T_M = 118.2 \text{ °C}$) ottima per le applicazioni in forni solari. La sua problematica principale rimane il supercooling, che può essere limitato aggiungendo al materiale degli agenti che favoriscano la nucleazione.

I sali idrati sembrano ottimi candidati come PCM per le loro buone caratteristiche termiche. L'acido ossalico deidrato (OAD) per esempio presenta un valore di temperatura di fusione pari a $T_M = 101 \text{ °C}$ e un valore di calore latente di fusione pari a $\Delta H_M = 319.7 \text{ kJ/kg}$. Come possiamo vedere in Tabella 7 la maggior problematica associata all'OAD è legata al suo alto rischio per la salute, che ne determina la minore appetibilità per un utilizzo in forni a cottura diretta, per la sua vicinanza con il cibo in cottura. Rimane comunque un valido candidato per l'utilizzo in forni solari a cottura indiretta.

Nel lavoro di Vigneswaran et al. (87) l'OAD è stato comunque implementato in forno solare a scatola, permettendo con successo la cottura nelle ore serali e con un'efficienza di scarica del 57%. Altre problematiche relative all'OAD sono il supercooling e la stabilità termica. Quest'ultima può essere mitigata miscelando l'OAD con del PEG (86). In forni solari a cottura diretta sono stati utilizzati anche PCM eutettici come quello presente nel lavoro di Coccia et al. (96); il materiale, composto dal 53% di KNO_3 , 40% di NaNO_2 e 7% di NaNO_3 , è stato implementato in un forno solare a scatola ad alta temperatura. Il PCM eutettico ha mostrato una ottima temperatura di fusione ($T_M = 145.2 \text{ }^\circ\text{C}$) ed un discreto calore latente di fusione ($\Delta H_M = 101.5 \text{ kJ/kg}$) provvedendo a stabilizzare ed estendere l'utilizzo del forno anche nelle ore serali, in cui non è disponibile la radiazione solare.

Una delle applicazioni più interessanti di accumulo termico in forni solari a cottura diretta rimane l'esperimento condotto da Yadav et al. (43) che hanno provato ad incrementare l'efficienza (raggiungendo valori fino al 70%), combinando un accumulo termico sensibile, utilizzando sabbia, con un accumulo latente, tramite l'utilizzo di acetamide ($T_M = 82 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta H_M = 263 \text{ kJ/kg}$). La temperatura di fusione dell'acetamide è però al limite per quanto riguarda i valori necessari alla cottura.

La struttura del TES, composta da due cilindri concentrici (Figura 19), ha previsto il posizionamento del PCM nel cilindro interno, collocando la sabbia all'esterno, con la funzione di prolungare l'azione dell'acetamide grazie ad una consistente diminuzione delle perdite.

3.2 ACCUMULO TERMICO IN FORNI SOLARI A COTTURA

INDIRETTA

Ai forni solari a cottura indiretta possono essere associati accumuli termici sensibili, latenti e termochimici. I SHTES più utilizzati in questa tipologia di forni risultano essere quelli che sfruttano oli termici, sia alimentari che industriali. Tra gli oli più utilizzati troviamo sicuramente l'olio di girasole che grazie al suo alto valore di calore specifico ($c_p = 2115 \text{ J/kg K}$) e ad un buon valore di conducibilità ($K = 0.161 \text{ W/m K}$) rispetto ad altri oli termici, è risultato più efficace degli altri oli termici in ogni condizione di utilizzo (34).

L'olio di cocco è un altro dei materiali più promettenti utilizzati nei SHTES grazie alle sue buone caratteristiche termiche ($c_p = 2200 \text{ J/kg K}$; $K = 0.17 \text{ W/m K}$). La sua implementazione in un forno solare a cottura indiretta (utilizzando glicole etilenico come fluido termovettore) (51) ha permesso di ottenere ottimi risultati dato che il sistema ha permesso di cuocere 0.5 kg di riso in 1h-1.5h mentre un forno convenzionale a scatola, usato come metro di paragone, impiega dalle 2.5h alle 3h per cuocerne la stessa quantità di riso.

I LHTES associati ai forni solari a cottura indiretta vedono la presenza anche questi di un fluido termovettore che, dopo avere assorbito energia nei vari sistemi a concentrazione, trasferisce il calore al PCM che lo accumula sia tramite il suo riscaldamento (in maniera analoga ai materiali dei SHTES) sia tramite il suo cambiamento di fase. Il calore è poi trasferito dal PCM all'unità di cottura in maniera analoga ai forni a cottura diretta.

Anche in questo tipo di forni uno dei materiali più studiati è l'eritritolo che ha mostrato in queste applicazioni gli stessi pregi e difetti visti nei forni solari a cottura diretta ma anche materiali citati in precedenza come le paraffine rimangono degli ottimi candidati grazie alla loro stabilità termica e chimica.

L'acetanilide ($T_M = 118.9 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta H_M = 222 \text{ kJ/kg}$) presenta una buona stabilità termica ma un problema di supercooling rilevante, oltre ad un moderato rischio per la salute ed è moderatamente corrosiva a contatto con acciaio inossidabile. La sua implementazione in forni solari a cottura indiretta ha portato buoni risultati, permettendo la cottura nelle ore serali e raggiungendo efficienze del 30%. Una delle limitazioni principali dei materiali come l'acetanilide è proprio il rischio per la salute, che ne limita i campi applicativi ai soli forni a cottura indiretta, così da scongiurare l'eventualità che questi materiali entrino in contatto con il cibo da cuocere.

Un altro PCM analizzato per l'uso in forni solari a cottura indiretta è il magnesio cloruro esaidrato ($T_M = 122.5 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta H_M = 117.3 \text{ kJ/kg}$). Questo PCM presenta caratteristiche termiche inferiori rispetto all'acetanilide, oltre ad essere corrosivo in presenza di alcuni materiali che sono tipicamente usati come contenitore per i PCM quali acciaio inossidabile e alluminio (79). Si è riscontrato inoltre un persistente problema di supercooling e una stabilità termica variabile: in caso di contenitore aperto le proprietà termiche sono peggiorate notevolmente a causa dell'evaporazione dell'acqua; in caso di contenitore sigillato ha manifestato un'ottima stabilità termica con una riduzione del 5.1% del calore latente dopo 1002 cicli di carica/scarica.

Queste problematiche sono state risolte incapsulando il PCM come si vede nel lavoro di Bhave et al. (89) che hanno implementato il sistema in un forno solare a cottura indiretta, ottenendo un'efficienza del 32.66%. In questo caso il magnesio cloruro esaidrato non ha mostrato segni di corrosione nei confronti del contenitore, grazie all'incapsulamento del PCM.

Ayub et al. (100) hanno invece provato ad implementare un sistema con accumulo termochimico ad un forno solare a cottura indiretta, utilizzando idruri metallici come l'idruro di magnesio (MgH_2). Le efficienze di conversione di calore risultanti sono molto promettenti con valori del 45.47% durante il processo di carica e del 43.26% durante il processo di scarica.

3.3 FUTURI AMBITI PER LA RICERCA

Le prospettive di sviluppo per le tecnologie di accumulo termico in forni solari sono ancora notevoli, specialmente in alcuni ambiti trattati in questo elaborato.

Molti PCM presenti in letteratura, infatti, hanno ottime caratteristiche termiche ma non sono ancora stati testati in alcun apparato sperimentale. Particolare attenzione è da porre verso i PCM eutettici, materiali dalle grandi potenzialità date le molteplici miscele potenzialmente realizzabili, e non ancora analizzate a fondo.

I difetti presentati da alcuni materiali, quali instabilità termica, chimica o segregazione di fase, possono essere infatti limitati tramite la creazione di miscele eutettiche.

L'implementazione combinata di LHTES e SHTES in forni solari, nonostante sia una soluzione più costosa delle altre, è quella che ha ottenuto valori di efficienza maggiore e andrebbe esplorata con una maggiore varietà di combinazioni.

4 CONCLUSIONI

In questo elaborato sono state analizzate le tecnologie attualmente in uso in forni solari, concentrando l'attenzione sui possibili sistemi di accumulo termico, ad oggi fondamentali per permettere un utilizzo dei forni anche in assenza di radiazione solare, così da rendere queste tecnologie più utili e versatili.

I forni solari sono tecnologie promettenti dato che possono potenzialmente sostituire metodi di cottura tradizionali che utilizzano combustibili fossili, con il conseguente rilascio di gas serra in atmosfera. Il loro utilizzo può essere cruciale specialmente in paesi in via di sviluppo dove vengono usati anche combustibili non commerciali quali legname, scarti agricoli o deiezioni animali, portando a deforestazione, inquinamento e alto rischio per la salute degli utenti. Le tecnologie con cui vengono costruiti i forni solari richiedono materiali, processi produttivi e costi differenti a seconda dell'applicazione. Sono stati analizzati i sistemi di accumulo che sfruttano il calore sensibile, latente e il calore derivante da reazioni termochimiche ad oggi implementati in forni solari, cercando di confrontare le tecnologie, tenendo conto dei possibili utilizzi.

I forni solari a cottura diretta sono risultati essere solitamente più economici grazie ad una minore complessità costruttiva, rendendo queste tecnologie le più idonee ad un utilizzo in campo domestico, specialmente nei paesi del terzo mondo. I SHTES sono stati largamente utilizzati in questa tipologia di forni grazie al loro costo ridotto e alla loro lunga durabilità. Tra i materiali più promettenti vi sono la pietra e la sabbia; quest'ultima, combinata con il carbone in un rapporto di 4:6, è risultata essere un ottimo materiale raggiungendo efficienze del 37.1%. I PCM più adatti ai forni solari a cottura diretta sono le paraffine che, grazie ad un'ottima stabilità termica e chimica, unita ad un costo ridotto, risultano facilmente implementabili e affidabili. Anche alcuni polialcoli come l'eritritolo sono materiali promettenti dato che, nonostante una maggiore instabilità termica e chimica presentano una maggior capacità di accumulo termico rispetto ai materiali dei SHTES. L'OAD ha mostrato ottime caratteristiche termiche ma solleva molti dubbi a causa della pericolosità per la salute, che ne inficia la possibilità di utilizzo in forni a cottura diretta a causa della vicinanza tra il PCM e il cibo. Rimane comunque un buon candidato per forni solari a cottura indiretta. Molto interessanti sono anche le sperimentazioni che hanno provato ad unire LHTES e SHTES in modo da sfruttare i pregi di entrambi, limitandone i difetti. Questi sistemi, sicuramente più costosi, permettono di

raggiungere efficienze molto elevate (70%) ma sono stati fino ad ora poco studiati e rappresentano quindi una futura opportunità di ricerca.

I forni solari a cottura indiretta sono più costosi, data la maggior complessità costruttiva, ma permettono di raggiungere temperature più elevate grazie a sistemi di concentrazione della radiazione solare più performanti. Questi forni hanno il vantaggio di separare il sistema di concentrazione da quello di accumulo termico, che sono messi in contatto tra loro tramite un fluido termovettore. Sono stati testati sia per un utilizzo in ambito domestico che industriale. I SHTES più adatti a questi forni sono risultati gli oli alimentari (olio di cocco, olio di girasole) per le loro ottime caratteristiche termiche che li rendono più idonei ad un utilizzo ad alte temperature.

L'eritritolo e l'acetanilide sono buoni candidati per l'utilizzo in forni solari a cottura indiretta, nonostante il loro persistente problema del supercooling, per il quale devono essere presi provvedimenti come, ad esempio, l'aggiunta di sostanze che favoriscano la nucleazione. Un altro ottimo materiale è il magnesio cloruro esaidrato, il quale richiede però incapsulamento e aggiunta di acqua per ottenere una buona stabilità ciclica e non risultare corrosivo verso i contenitori utilizzati.

I PCM eutettici sono stati analizzati solo recentemente come possibili materiali da utilizzare in forni solari ma hanno già dimostrato di riuscire a stabilizzare e prolungare la cottura nelle ore serali e rappresentano un buono spunto per future sperimentazioni.

Un altro possibile ambito di studio per la ricerca prevede l'implementazione di accumuli termochimici che però dato il loro costo elevato, la scarsa durabilità e l'alta complessità costruttiva sembrano più adatti per un utilizzo in ambito commerciale e industriale.

5 BIBLIOGRAFIA

1. Agency, I.E. Key World Energy Statistics. Paris : IEA, 2021.
2. Developing a roadmap for the modernisation of city quarters e Comparing the primary energy demand and greenhouse gas emissions. Hannes Harter, Verena Weiler, Ursula Eicker. 2017.
3. Renewable energy in India: Status and potential. Indu R. Pillai, Rangan Banerjee. 2007.
4. Renewable energy strategies for rural Africa: is a PV-led renewable energy strategy the right approach for providing modern energy to the rural poor of sub-Saharan Africa? Stephen Karekezi, Waeni Kithyoma. 2002.
5. Energy demand model for residential sector: a first principles approach. R Subbiah, A Pal, EK Nordberg, A Marathe, MV Marathe. 2017.
6. Smil, Vaclav. General energetics: energy in the biosphere and civilization. New York : John Wiley & Sons, 1991.
7. NASA. The Earth's energy budget. [Online]
8. Servizi a rete. [Online] [Riportato: 15 09 2022.] <https://www.serviziarete.it/solare-termico-nelle-reti-teleriscaldamento/>.
9. Mother Earth News. [Online] [Riportato: 15 09 2022.] <https://www.motherearthnews.com/diy/solar-water-heater-zm0z12fmzphe/>.
10. Solar process heat in industrial systems. Shahjadi Hisan Farjana, Nazmul Huda, M.A. Parvez Mahmud, R. Saidur. 2018.
11. SP Sukhatme, JK Nayak. Solar Energy: Principles of Thermal Collection and Storage. s.l. : McGraw-Hill, 2008.
12. Parabolic trough solar thermal power plant Noor I in Morocco. Zineb Aqachmar, Amine Allouhi, Abdelmajid Jamil, Belgacem Gagouch, Tarik Kousksou. 2019.
13. A comprehensive review on solar cookers. Erdem Cuce, Pinar Mert Cuce. 2012, Applied Energy.
14. Renewable energy programmes in India. S. Jebaraj, S. Iniyan. 2006, Energy Issues 26.
15. Multi-criteria evaluation of cooking devices with special reference to utility of parabolic solar cooker (PSC) in India. S.D. Pohekar, M. Ramachandran. 2006, Energy 31.
16. Multi-criteria evaluation of cooking energy alternatives for promoting parabolic solar cooker in India. S.D. Pohekar, M. Ramachandran. 2004, Energy 29.
17. Association, S.C.I. Solar Cookers Distribution. [Online] [Riportato: 16 09 2022.] <https://www.solarcookers.org/partners/distribution-solar-cookers>.

18. Characterisation and design methods of solar cookers. Klemens Schwarzer, Maria Eugenia Vieira da. 2007.
19. Theoretical and Experimental Comparison of Box Solar Cookers with and without Internal Reflector. Mulu Bayray Kahsay, John Paintin, Anwar Mustefa, Asfaw Haileselassie, Meseret Tesfay, Biniam Gebray. 2013.
20. Design and development of efficient multipurpose domestic solar cookers/dryers. N. Kumar, S. Agravat, T. Chavda, H.N. Mistry. 2008, Renew.
21. Design optimization of solar cooker. U.S. Mirdha, S.R. Dhariwal. 2007.
22. Optimization of the parabolic mirror position in a solar cooker using the response surface method. H. Zamani, M. Moghiman, A. Jianifar. 2015.
23. Solar Cookers International. [Online] [Riportato: 18 09 2022.] [https://solarcooking.fandom.com/wiki/Parabolic_Trough_Solar_Cooker_\(McMullin\)?file=Parabolic_trough1.jpg](https://solarcooking.fandom.com/wiki/Parabolic_Trough_Solar_Cooker_(McMullin)?file=Parabolic_trough1.jpg).
24. Design, development and testing of a portable parabolic solar kitchen. Arenas, José M. 2006.
25. Evaluation of 3 solar cooker projects in Burkina Faso/West Africa. Hermann-Sanou, Monika. 2004.
26. Solar Cookers and Dryers: Environmental Sustainability and Nutraceutical Content in Food Processing. Chiara Battocchio, Fabio Bruni, Giovanni Di Nicola, Tecla Gasperi, Giovanna Iucci, Daniela Tofani, Alessandro Varesano, Iole Venditti. 2021.
27. Performance study of a box-type solar cooker employing an asymmetric compound parabolic concentrator. A. Harmim, M. Merzouk, M. Boukar, M. Amar. 2012.
28. Innovative portable solar cooker using the packaging waste of humanitarian supplies. Alberto Regattieri, Francesco Piana, Marco Bortolini, Mauro Gamberi, Emilio Ferrari. 2016.
29. A review of vacuum tube based solar cookers with the experimental determination of energy and exergy efficiencies of a single vacuum tube based prototype. Farooqui. 2014.
30. Thermal Energy Storage Technologies. Chian Wen Chan, Nigel Russell. 2011.
31. A review of thermal energy storage designs, heat storage materials and cooking performance of solar cookers with heat storage. Lameck Nkhonjera, Tunde Bello-Ochende, Geoffrey John, Cecil K. King'onde. 2016.
32. A natural convection flat-plate collector solar cooker with short term storage. I. Haraksingh, I.A.Mc Doom, O. St. C. Headley. 1996.
33. Charging of a heat storage coupled with a low-cost small-scale solar parabolic trough for cooking purposes. Maxime Mussard, Ole Jørgen Nydal. 2013.
34. Performance comparison of thermal energy storage oils for solar cookers during charging. Ashmore Mawire, Abigail Phori, Simeon Taole. 2014.

35. Investigation of a small scale double-reflector solar concentrating system with high temperature heat storage. Chee Woh Foong, Ole Jørgen Nydal, Jørgen Løvseth. 2011.
36. Box type solar cookers with sensible thermal energy storage medium: A comparative experimental investigation and thermodynamic analysis. Cuce, Pinar Merte. 2018.
37. A natural convection flat-plate collector solar cooker with short term storage. I. Haraksingh, I.A. Mc Doom, O.St.C. Headley. 1996.
38. Cameo Chemical. [Online] [Riportato: 29 09 2022.] <http://cameochemicals.noaa.gov/chris/OCC.pdf>.
39. Heat transfer properties of engine oils. . Wrenick S, Sutor P, Pangilinan H, Schwarz EE. 2005.
40. Design, fabrication and performance assessment of a solar cooker with optimum composition of heat storage materials. B.C. Anilkumar, Ranjith Maniyeri, S. Anish. 2020.
41. Simulated performance of thermal storage in a solar cooker. P. Kariuki Nyahoro, Richard R. Johnson, John Edwards. 1997.
42. Investigation and Performance analysis of Scheffler reflector solar cooking system integrated with sensible and latent heat storage materials. Hitesh Panchal, Kishor Kumar Sadasivuni. 2018.
43. Thermal performance evaluation of solar cooker with latent and sensible heat storage unit for evening cooking. Vikrant Yadav, Yogender Kumar, Himanshu Agrawal, Avadhesh Yadav. 2015.
44. Wardieh. [Online] [Riportato: 29 09 2022.] www.wardieh.com.
45. Simulated energy and exergy analyses of the charging of an oil-pebble bed. A. Mawire, M. McPherson, R.R.J. van den Heetkamp. 2008.
46. Performance Evaluation of a Solar Cooker with Low Cost Heat Storage Material. Abhishek Saxena, Mehmet Karakilcik. 2017.
47. American Elements. [Online] [Riportato: 29 09 2022.] <https://www.americanelements.com/iron-balls-7439-89-6>.
48. Performance of Sunflower Oil as a sensible heat storage medium for domestic applications. Mawire, Ashmore. 2016.
49. Bob R, Benjamin N. A comprehensive guide to solar water and space heating systems. 2010 : New Society Publishers.
50. Performance and testing of a hot box storage solar cooker. Nahar, N.M. 2003.
51. Evacuated Tube Solar Cooker with Ethylene Glycol as Sensible Heat Storage Medium. Nitish Kanetkar, L. K. Sreepathi, Mobi Mathew. 2018.

52. Performance of Sunflower Oil as a sensible heat storage medium for domestic applications. Mawire, Ashmore. 2016.
53. Phase change materials for thermal energy storage. Kinga Pielichowska, Krzysztof Pielichowski. 2014.
54. Synthesis of organic phase change materials (PCM) for energy storage applications: A review. Suhanyaa S. Magendran, Fahad Saleem Ahmed Khan, N.M. Mubarak, Mahesh Vaka, Rashmi Walvekar, Mohammad Khalid, E.C. Abdullah, Sabzoi Nizamuddin, Rama Rao Karri. 2019.
55. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. Atul Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi. 2009.
56. Building Maps. [Online] [Riportato: 30 09 2022.] <https://www.building-maps.com/how-to-read-an-nfpa-fire-diamond/>.
57. Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. Hassan Nazir, Mariah Batool, Francisco J. Bolivar Osorio, Marllory Isaza-Ruiz, Xinhai Xu, K. Vignarooban, Patrick Phelan, Inamuddin, Arunachala M. Kannan. 2019.
58. Fatty acids based eutectic phase change system for thermal energy storage applications. Hassan Nazir, Mariah Batool, Majid Ali, Arunachala M. Kannan. 2018.
59. Solar cooker of the portable parabolic type incorporating heat storage based on PCM. Antonio Lecuona, José-Ignacio Nogueira, Rubén Ventas, María-del-Carmen Rodríguez-Hidalgo, Mathieu Legrand. 2013.
60. Accelerated thermal cycle test of latent heat-storage materials. S. D. Sharma, D. Buddhi and R. L. Sawhney S. D. Sharma, D. Buddhi and R. L. Sawhney. 1998.
61. Solar energy storage using phase change materials. Murat Kenisarin, Khamid Mahkamov. 2007.
62. Heat of fusion system for solar energy storage. In: Proceedings of the workshop on solar energy storage subsystems for the heating and cooling of buildings. Lane GA, Glew DN. 1975.
63. Solar cooker of the portable parabolic type incorporating heat storage based on PCM. . Antonio Lecuona, José-Ignacio Nogueira, Rubén Ventas, María-del-Carmen Rodríguez-Hidalgo, Mathieu Legrand. 2013.
64. Improving solar cooker performance using phase change materials: A comprehensive review. Adil A.M. Omara, Abuelnuor A.A. Abuelnuor, Hussein A. Mohammed, Daryoush Habibi, Obai Younis. 2020.
65. Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage. A review. Kenisarin, Murat M. 2014.
66. Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials – A review. . Jose Pereira da Cunha, Philip Eames. 2016.

67. Performance assessment of a solar domestic cooking unit integrated with thermal energy storage system. G. Kumaresan, V.S. Vigneswaran, S. Esakkimuthu, R. Velraja. 2016.
68. Thermal energy storage properties of mannitol–fatty acid esters as novel organic solid–liquid phase change materials. Sari, Ahmet. 2012.
69. Thermal stability test of sugar alcohols as phase change materials or medium temperature energy storage application. Aran Solé, Hannah Neumann, Sophia Niedermaier, Luisa F. Cabeza, Elena Palomo. 2014.
70. Graphene nanoplatelets enhanced myo-inositol for solar thermal energy storage. D.K. Singh, S. Suresh, H. Singh. 2017.
71. Rapid thermal cycling of three phase change materials (PCMs) for cooking . A. B. Shobo, A. Mawire, M. Aucamp. 2018.
72. Optimum selection of phase change material for solar box cooker integrated with thermal energy storage unit using multi-criteria decision-making technique. B.C. Anilkumar, Ranjith Maniyeri, S. Anish. 2021.
73. Synthesis and thermal properties of the MA/HDPE composites with nano-additives as form-stable PCM with improved thermal conductivity. Yaojie Tang, Di Su, Xiang Huang, Guruprasad Alva, Lingkun Liu, Guiyin Fang. 2016.
74. Experimental Study of Latent Heat Thermal Energy Storage System . Ashish Kumar, Pardeep Shahi, Sandip K Sah. 2018.
75. A review on thermophysical properties and thermal stability of sugar alcohols as phase change materials. Sebastiano Tomassetti, Alessia Aquilanti, Pio Francesco Muciaccia, Gianluca Coccia, Christoph Mankel, Eduardus A.B. Koenders, Giovanni Di Nicola. 2022.
76. Thermal performance of a solar cooker based on an evacuated tube solar collector with a PCM storage unit. S.D. Sharma, Takeshi Iwata, Hiroaki Kitano, Kazunobu Sagara. 2004.
77. Fisher Sci. [Online] [Riportato: 30 09 2022.]
<https://www.fishersci.it/shop/products/1-arabitol-98-1/11434444/en>.
78. Fast Thermal Cycling of Acetanilideas a Storage Material for Solar Energy Applications. El-Sebaei, A. A. 2013.
79. Fast thermal cycling of acetanilide and magnesium chloride hexahydrate for indoor solar cooking. A.A. El-Sebaei, S. Al-Amir, F.M. Al-Marzouki, Adel S. Faidah, A.A. Al-Ghamdi, S. Al-Heniti. 2009.
80. Solar Cooker Study under Oman Conditions for Late Evening Cooking Using Stearic Acid and Acetanilide as PCM Materials. Nagaraj Nayak, Hatim Abu Jarir, and Haitham Al Ghassani. 2016.
81. A comprehensive review on phase change materials for heat storage applications: Development, characterization, thermal and chemical stability. V.V. Tyagi, K. Chopra,

- R.K. Sharma, A.K. Pandey, S.K. Tyagi, Muhammad Shakeel Ahmad, Ahmet Sari, Richa Kothari. 2022.
82. Morphology and thermal properties of electrospun fatty acids/polyethylene terephthalate composite fibers as novel form-stable phase change materials. Changzhong Chen, Linge Wanga, Yong Huang. 2008.
83. Expanded graphite for thermal conductivity and reliability enhancement and supercooling decrease of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ phase change material. Zichen Song, Yong Deng, Jinhong Li, Hongen Nian. 2018.
84. Thermal characteristics of magnesium nitrate hexahydrate and magnesium chloride hexahydrate mixture as a phase change material for effective utilization of urban waste heat. K. Nagano, K. Ogawa, T. Mochida, K. Hayashi b, H. Ogoshi. 2003.
85. Test and improvement of the cyclic stability of oxalic acid dihydrate for thermal energy storage. Lipeng Han, Shaolei Xie, Guixiang Ma, Jinhe Suna, Yongzhong Jia, Yan Jing. 2016.
86. Preparation and thermal characterization of oxalic acid dihydrate/bentonite composite as shape-stabilized phase change materials for thermal energy storage. Lipeng Han, Shaolei Xie, Jinhe Sun and Yongzhong Jia. 2017.
87. Performance evaluation of solar box cooker assisted with latent heat energy storage system for cooking application. Vigneswaran V. S., Kumaresan G, Sudhakar P, Santosh R. 2017.
88. One thousand thermal cycles of magnesium chloride hexahydrate as a promising PCM for indoor solar cooking. A.A. El-Sebaei, S. Al-Heniti, F. Al-Agel, A.A. Al-Ghamdi, F. Al-Marzouki. 2010.
89. Development of a solar thermal storage cum cooking device using salt hydrate. Atul G. Bhave, Kavendra A. Thakare. 2018.
90. Long-term thermal and chemical reliability study of different organic phase change materials for thermal energy storage applications. R. K. Sharma, P. Ganesan, V. V. Tyagi. 2016.
91. Zinc-rich eutectic alloys for high energy density latent heat storage applications. E. Risueno, A. Faik, A. Gil, J. Rodríguez-Aseguinolaza, M. Tello, B. D'Aguzzo. 2017.
92. Phase Change Materials for Low Temperature Solar Thermal Applications. S.D. Sharma, H. Kitano, K. Sagara. 2004.
93. Fabrication and characterization of capric–lauric–palmitic acid/electrospun SiO_2 nanofibers composite as form-stable phase change material for thermal energy storage/retrieval. Yibing Cai, Guiyan Sun, Mengmeng Liu, Jin Zhang, Qingqing Wang, Qufu Wei. 2015.
94. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review. Manish K. Rathod, Jyotirmay Banerjee. 2013.

95. Performance comparison of four spherically encapsulated phase change materials for medium temperature domestic applications. Ashmore Mawire, Katlego A. Lentswe, Adedamola Shobo. 2019.
96. Experimental validation of a high-temperature solar box cooker with a solar-salt-based thermal storage unit. Gianluca Coccia, Giovanni Di Nicola, Sebastiano Tomassetti, Mariano Pierantozzi, Manila Chieruzzi, Luigi Torre. 2018.
97. Experimental investigation on a combined sensible and latent heat storage system integrated with constant/varying (solar) heat sources. N. Nallusamy, S. Sampath, R. Velraj. 2007.
98. Critical review of latent heat storage systems for free cooling in buildings. Rami Zeinelabdein, Siddig Omer, Guohui Gan. 2018.
99. Metal hydrides for concentrating solar thermal power energy storage. D. A. Sheppard, M. Paskevicius, T. D. Humphries, M. Felderhoff, G. Capurso, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. Klassen, P. A. Ward, J. A. Teprovich Jr., C. Corgnale, R. Zidan, D. M. Grant, C. E. Buckley. 2015.
100. Performance improvement of solar bakery unit by integrating with metal hydride based solar thermal energy storage reactor. Iqra Ayub, Muhammad Salman Nasir, Yang Liu, Anjum Munir, Fusheng Yang. 2020.
101. Exergo-economic analysis for screening of metal hydride pairs for thermochemical energy storage for solar baking system. Iqra Ayub, Muhammad Salman Nasir, Yang Liu, Anjum Munir, Zhen Wu, Fusheng Yang, Zaoxiao Zhang. 2022.
102. Experimental investigation on heat extraction from a rock bed heat storage system for high temperature applications. Okello D, Nydal O, Karidewa N, Banda JK. 2016.