

Trabajo Fin de Máster

Estudio de la cristalización de polialcoholes.
Comparación entre xilitol y la mezcla eutéctica
xilitol-eritritol

Autor/es

Miguel Navarro García

Director/es

Ana Lázaro Fernández

Mónica Delgado Gracia

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Enero 2022

Resumen

Este trabajo estudia la cristalización de la mezcla eutéctica de xilitol y eritritol, además de comparar las tres sustancias entre sí, para su uso como material de almacenamiento de energía térmica.

En primer lugar, se ha llevado a cabo una revisión de conceptos relevantes en el trabajo. Se ha revisado la literatura acerca del almacenamiento de energía térmica, haciendo hincapié en el almacenamiento mediante materiales de cambio de fase y en los materiales utilizados en el estudio: los polialcoholes. Se han revisado también las distintas propiedades térmicas de los materiales utilizados en este trabajo, xilitol, eritritol y su mezcla eutéctica, así como los mecanismos de la cristalización.

La instrumentación empleada en este trabajo incluye un reómetro de esfuerzo controlado, un calorímetro diferencial de barrido (DSC) y un analizador termo-mecánico (TMA). Con esta instrumentación se pueden caracterizar los materiales empleados en este estudio.

La función del reómetro de esfuerzo controlado es doble. Por un lado, el reómetro permite caracterizar el material, y por otro permite estudiar la influencia de la temperatura y de la velocidad de cizalla en la cristalización. Con un reómetro se puede observar si el comportamiento del material bajo cizalla es newtoniano o no newtoniano; además de estudiar la influencia de la temperatura en la viscosidad. La cristalización se puede estudiar también con un reómetro, pues la viscosidad y la cristalización están íntimamente relacionadas (por ejemplo, mediante el modelo de Krieger-Dougherty). Se han realizado ensayos bajo distintas condiciones de temperatura y de cizalla, con el fin de encontrar alguna influencia de estos en la velocidad de cristalización.

Con el calorímetro diferencial de barrido se pretende comparar la entalpía y la temperatura de fusión de las sustancias empleadas en este trabajo, al igual que la técnica de obtención de la mezcla eutéctica. Con el calorímetro se ha determinado tanto la entalpía de cambio de fase como la temperatura de fusión. Por otra parte, con el analizador termo-mecánico se ha determinado la densidad de la mezcla eutéctica.

Contents

Resumen.....	2
1. Introducción.....	3
1.1 Motivación	3
1.2 Objetivos, alcance y marco del trabajo	6
2. Estado de la literatura	6
2.1 Almacenamiento de energía térmica (TES) mediante Materiales de cambio de fase (PCM)	6
2.2 Cristalización	7
2.3 Polialcoholes como material de cambio de fase.....	9
2.4 Xilitol y eritritol, y su mezcla eutéctica	10
3. Métodos	11
3.1 Calorímetro diferencial de barrido.....	11
3.2 Reómetro	12
3.3 Analizador termo-mecánico.....	12
4. Resultados	14
4.1 Entalpía y temperatura de fusión.....	14
4. 2 Reología y cristalización.....	16
4.3 Densidad	20
5. Conclusiones	21
Bibliografía	23

1. Introducción

1.1 Motivación

La energía solar o la energía eólica son fuentes de energía renovable muy relevantes, pero que tienen una dependencia de las variables climatológicas. Debido a esta intermitencia de las fuentes de generación renovable, la generación y la demanda no siempre están sincronizadas. Por lo tanto, el almacenamiento de energía es necesario para poder llevar a cabo un uso

eficiente de estos recursos renovables, a la vez que se consigue un modelo energético más sostenible. Existen muchos tipos de almacenamiento de energía, como almacenamiento de energía mediante reacciones químicas (baterías, células de combustible de hidrógeno), energía potencial (centrales de bombeo, volantes de inercia) o de energía térmica [1]. Este trabajo, se centrará en este último tipo: el almacenamiento de energía térmica (o TES, del inglés Thermal Energy Storage). La aplicación de los sistemas de almacenamiento de energía térmica no solo se da en casos con energías renovables, sino que estos sistemas también pueden funcionar en integración con energía no renovable, por ejemplo, aprovechando el calor de los gases de salida de un proceso de turbina de gas.

Los sistemas de almacenamiento de energía térmica se pueden dividir a su vez en tres tipos [2]:

- 1) termoquímico
- 2) calor sensible
- 3) calor latente.

En la primera categoría, el almacenamiento de energía se produce mediante reacciones reversibles mientras que la segunda categoría utiliza la diferencia de temperaturas entre las operaciones de carga-descarga.

La última categoría, en la que se centra este trabajo, se basa en el calor latente de los materiales elegidos para el almacenamiento. El calor almacenado dependerá tanto de la cantidad de material almacenado, como de la entalpía de cambio de fase de este material.

Las ecuaciones 1 y 2 muestran qué variables afectan al calor almacenado por cada material. Se ve cómo cada parámetro afecta linealmente al calor almacenado, donde m es la masa del material, c_p es el calor específico, ΔT es el salto de temperatura y Δh hace referencia a la entalpía de cambio de fase del material.

$$Q_{sens} = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad ec. 1$$

$$Q_{lat} = m \cdot \Delta h \quad ec. 2$$

Para la elección de un sistema de almacenamiento de energía mediante cambio de fase, el rango de temperaturas de la aplicación es un factor limitante, ya que el material elegido para el sistema deberá tener su cambio de fase en ese rango (Figura 1). Para poder comparar el uso de sistemas

de calor latente o de calor sensible, es recomendable observar la densidad de energía almacenada por cada tipo de sistemas, para el rango de temperaturas dado.

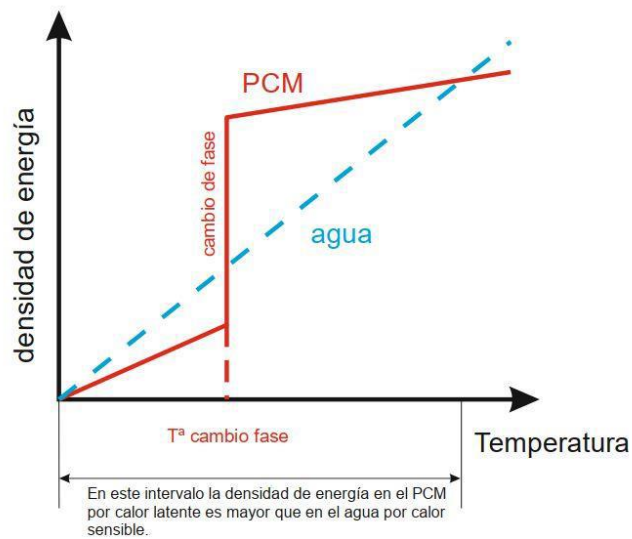


Figura 1. Comparación de la densidad de energía entre agua y un material de cambio de fase [3].

Los materiales que trabajan en los sistemas de almacenamiento mediante calor latente se denominan PCM, del inglés phase change material (material de cambio de fase, en español). Aunque existen diferentes materiales que pueden utilizarse como PCM, en este trabajo se estudiará la mezcla entre dos polialcoholes.

El cambio de fase de líquido a sólido de algunos materiales puede presentar comportamientos que comprometan su viabilidad en sistemas de almacenamiento de energía térmica. Dichos comportamientos pueden ser: subenfriamiento y lenta velocidad de cristalización. En el primero, se produce un retardo en la formación del primer cristal, por lo que el material se mantiene en fase líquida estando por debajo de la temperatura de fusión. Una vez formado el primer cristal, se inicia el cambio de fase, aumentando su temperatura hasta la temperatura de fusión. En algunos materiales, la velocidad a la que crecen estos cristales es lenta y por lo tanto su capacidad de ceder calor a una velocidad adecuada se ve comprometida.

El trabajo previo a este trabajo de fin de máster fue realizado en el trabajo de fin de grado del mismo autor. Los resultados obtenidos en este último trabajo fueron utilizados en la publicación del artículo "Triggering and acceleration of xylitol crystallization by seeding and shearing: Rheo-optical and rheological investigation", publicado en la revista "Solar Energy Materials and Solar Cells", número 220; artículo del cual el autor de este trabajo es co-autor [4]. Además, algunos de los resultados han sido expuestos en distintos congresos internacionales:

- **Enerstock 2021**, 15th International Conference on Energy Storage como póster
- **Eurotherm 2021**, 8th European Thermal Sciences Conference
- **ICP 2021**, International Conference on Polygeneration 2021
- **ISEC 2022**, International Sustainable Energy Conference 2022
- **WSED 2022**, World Sustainable Energy Days 2022

En este último, el autor del trabajo ha sido invitado el como joven investigador por parte del propio congreso.

1.2 Objetivos, alcance y marco del trabajo

El objetivo principal del trabajo es caracterizar la mezcla xilitol-eritritol para poder estudiar su viabilidad como material de cambio de fase. Para ello, se han utilizado diferentes técnicas que permiten obtener la densidad, viscosidad, entalpía y temperatura de cambio de fase. Para poder estudiar la cristalización de la mezcla, se han utilizado las gráficas de fuerza normal obtenidas en el reómetro, con las que se ha calculado el tiempo de cristalización de la mezcla.

El trabajo de fin de máster es un trabajo de investigación que se enmarca en un proyecto de I+D+i orientado a los “Retos de la sociedad” realizado por varios investigadores del grupo GITSE (Grupo de Ingeniería Térmica y Sistemas Energéticos), perteneciente a la Universidad de Zaragoza. El proyecto se titula ‘TRIGEN-SOL: Síntesis y optimización de sistemas de trigeneración neutros en carbono basados en energía solar térmica y biomasa apoyados con almacenamiento térmico. Referencia PID2020-115500RB-I00 TRIGENSOL’

El material que se ha estudiado en este trabajo es una mezcla eutéctica entre xilitol y eritritol. Ambas sustancias fueron descubiertas hace más de 100 años (xilitol en 1891 [5], eritritol en 1848 [6]), y han sido extensamente utilizadas por la industria alimentaria. Sin embargo, hasta ahora pocos trabajos han estudiado su viabilidad como PCM. El crecimiento de aplicaciones térmicas con temperaturas medias o bajas ha aumentado su popularidad (agua caliente sanitaria en viviendas, calefacción de distrito...) y es necesario un estudio más intensivo de este tipo de sustancias para estudiar su viabilidad.

La mezcla eutéctica se produce cuando la composición molar de la mezcla es 25% eritritol y 75% xilitol, que se corresponde con una composición másica de 21:79. Al ser una composición eutéctica, la temperatura de fusión es menor que la de los componentes. En este caso, la temperatura de fusión es de 82.2°C, mucho menor que la del xilitol (92°C) y la del eritritol (118.8°C) [7]. La mezcla eutéctica se puede encontrar en estado subenfriado, aunque por el momento no se han estudiado técnicas para promover su cristalización. El xilitol también puede encontrarse en estado líquido subenfriado, y para activar y promover su cristalización sí que se han estudiado diferentes técnicas, como burbujeo o siembra y agitación [6, 4]. En este trabajo se utilizará esta última técnica para poder estudiar la cristalización de la mezcla eutéctica. Para ello, se utilizará el mismo método que el utilizado en el estudio de Delgado et al. (2021) [4], donde se utiliza un reómetro de esfuerzo controlado, pues la cristalización y la viscosidad están relacionadas. Este estudio, del que formo parte como autor, utiliza parte de las conclusiones que se encontraron en mi trabajo de fin de grado “Estudio de la cristalización de polialcoholes para su uso como material de cambio de fase”. Este trabajo de fin de máster es una continuación del trabajo de fin de grado, con el fin de estudiar si el xilitol o su mezcla con eritritol son materiales que puedan ser utilizados como PCM.

2. Estado de la literatura

2.1 Almacenamiento de energía térmica (TES) mediante Materiales de cambio de fase (PCM)

El almacenamiento térmico de energía puede usarse en muchas aplicaciones, no solo en situaciones de generación de energía por una fuente renovable. Estos sistemas se pueden utilizar como seguro de emergencia ante faltas de energía, problemas de inercia o de protección térmica [2]. También pueden utilizarse en combinación con fuentes no renovables, como para

almacenar la energía de los gases de escape de un sistema de turbina de gas.

Los materiales de cambio de fase se pueden clasificar como orgánicos o inorgánicos. Como norma general, los PCM inorgánicos tienen una mayor entalpía de cambio de fase que los orgánicos; pero sin embargo son más contaminantes y tóxicos. Aunque existen diferentes cambios de fase, este trabajo se centra en el cambio de fase sólido-líquido.

Como se ha nombrado anteriormente, las principales variables que afectan a la elección del material de fase adecuado para la aplicación son la temperatura y la entalpía de cambio de fase, aunque existen otras características que pueden afectar en la decisión, recogidas en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades deseables de los materiales de cambio de fase [2]

Propiedades térmicas	Propiedades físicas	Propiedades químicas	Propiedades económicas
Temperatura de cambio de fase adecuada a la aplicación	Poca variación de densidad	Estabilidad Sin separación de fases	Baratos y abundantes
Alto cambio de entalpía en el rango de la temperatura de uso	Alta densidad	Compatibilidad con los materiales del contenedor	
Alta conductividad térmica tanto en fase líquida como en fase sólida	Bajo o nulo subenfriamiento	No tóxicos, ni inflamables, ni contaminantes	

Además de estas propiedades, y debido a la preocupación por el impacto ambiental de los materiales, la toxicidad de los materiales es una característica que cada vez es más importante. Los polialcoholes, materiales objeto de estudio de este trabajo y de los que se hablará más adelante, no son tóxicos ni corrosivos; lo cual ha ayudado en el creciente interés por los mismos.

2.2 Cristalización

La cristalización es el fenómeno por el que los materiales cambian de fase de líquido a sólido [9]. Aunque muchas veces los términos de cristalización y nucleación se confunden, la realidad es que la cristalización es un proceso que está comprendido tanto por la nucleación, que es el proceso por el que aparecen pequeños cristales en la mezcla líquido-sólido, y como por el crecimiento de grano posterior. La nucleación a su vez se divide en dos tipos, primaria y secundaria.

En la nucleación primaria los cristales aparecen espontáneamente en la mezcla, debido a que aparece una sobresaturación de soluto en una zona específica del líquido, lo que hace que las partículas de soluto se agrupen y se pueda formar un cristal, ya que las partículas de soluto están muy cerca entre ellas. Para que la nucleación secundaria tenga lugar, es necesario que ya hayan aparecido cristales en el líquido. Esta nucleación está dirigida por dos fuerzas principales, cizalla con el fluido y colisiones. Tanto la cizalla como las colisiones (entre cristales o entre cristales y un agitador) provocan que se separe una capa superficial de los cristales, dando lugar a nuevos núcleos. En las colisiones los cristales se rompen, formando nuevos cristales más pequeños que

el cristal del que provienen, pero que pueden actuar como nuevos núcleos. A este último proceso se le denomina atrición. La facilidad de los cristales a romperse depende de muchos parámetros, como la geometría, grietas, la resistencia mecánica del cristal, etc. [9].

En la cristalización también pueden desaparecer núcleos debido a dos fenómenos distintos, la disolución y la aglomeración. Un núcleo se puede disolver en el líquido que le rodea si la concentración de soluto en la zona donde se encuentra es muy baja, o si el tamaño de este no es mayor que el tamaño crítico. Además, varios cristales pueden unirse entre sí formando un aglomerado de cristales, como se puede ver en la figura 2. De la misma manera, un aglomerado se puede separar en nuevos cristales mediante los procesos mencionados anteriormente (cizalla o colisiones).

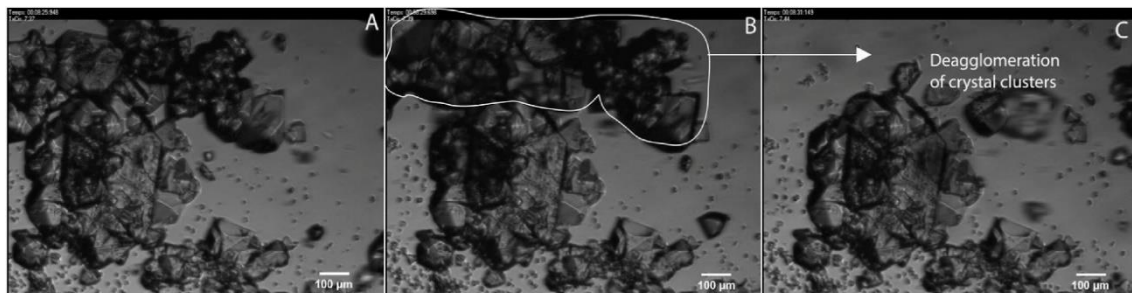


Figura 2. Desaglomeración de un aglomerado debido a la cizalla aplicada en el material[4].

En resumen, el nacimiento de cristales en la mezcla se da tanto por rotura como por nucleación (primaria o secundaria); y el fin de vida de los cristales se da por aglomeración o por disolución. En la figura 3 se encuentran los esquemas de los mecanismos de nacimiento y muerte de cristales, y en la figura 4 los mecanismos que intervienen en la nucleación secundaria.

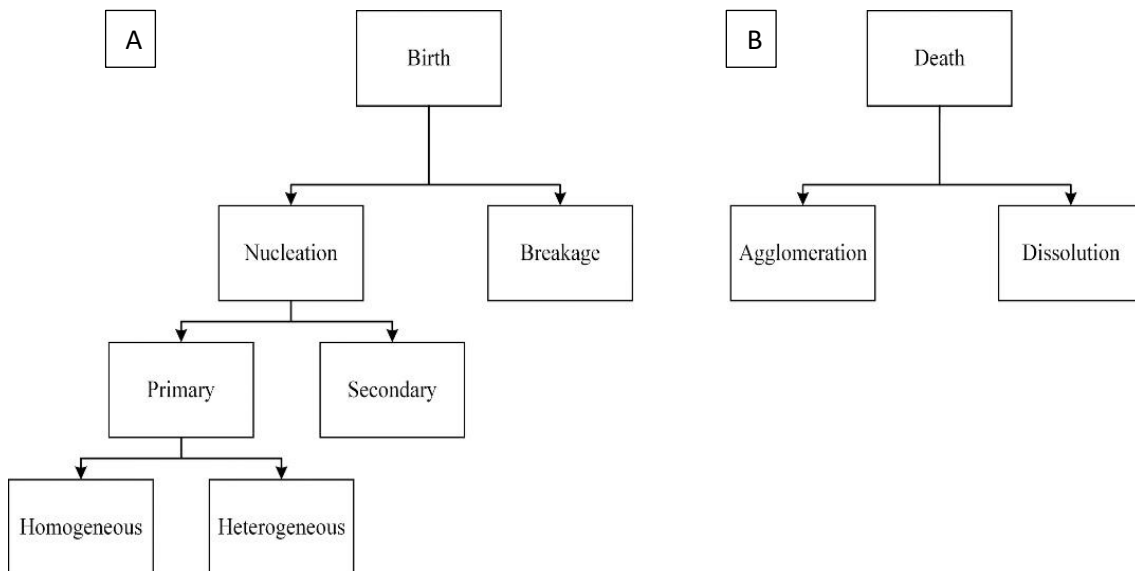


Figura 3. Esquema de los mecanismos de nacimiento (A) y muerte (B) de los cristales en una disolución [9].

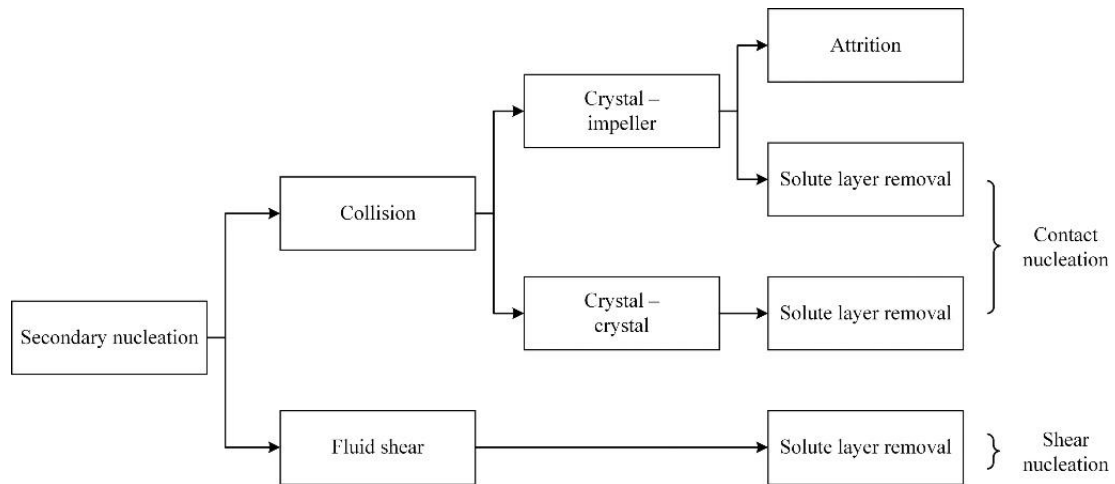


Figura 4. Mecanismos de la nucleación secundaria [9].

El crecimiento de grano es un fenómeno que aparece en la cristalización, aunque no esté directamente relacionado con la creación o desaparición de núcleos. El crecimiento de un cristal se puede dar de varias formas: dendrítica, esferulítica, esquelética, tabular y cristalina [10]. Por ejemplo, el crecimiento de los cristales de xilitol con altos subenfriamientos presenta un crecimiento dendrítico, como se aprecia en la figura 5 c) [11]. El crecimiento de grano interviene indirectamente en la nucleación secundaria, ya que, dependiendo del tipo de crecimiento de grano, los cristales son más fáciles o difíciles de romper. Por ejemplo, si el crecimiento del cristal es dendrítico, las agujas que se forman se podrán separar con facilidad. Si el crecimiento es esferulítico, será más complicado.

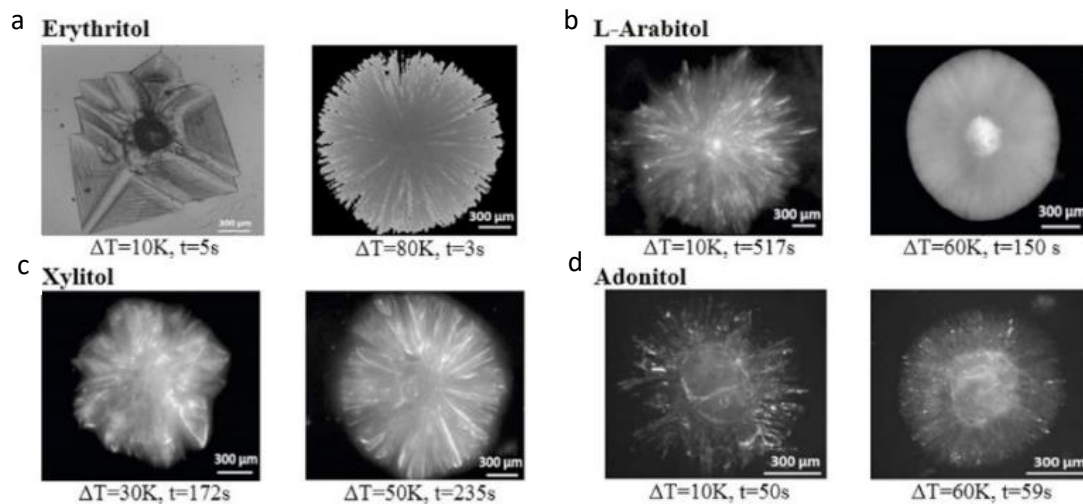


Figura 5. Crecimiento de cristales para distintos polialcoholes, para distintos subenfriamientos y velocidades de enfriamiento [11].

2.3 Polialcoholes como material de cambio de fase

Los polialcoholes son carbohidratos de baja densidad obtenidos sustituyendo un grupo aldehído por un grupo hidroxilo. Se encuentran naturalmente en frutas, verduras o champiñones, y se utilizan generalmente como aditivos en la comida. Presentan una alta densidad de energía, cerca

del doble que la de las parafinas. No son tóxicos, ni corrosivos, ni inflamables, además de ser baratos [4]. Sin embargo, y aunque algunos polialcoholes fueron descubiertos hace más de 100 años [2, 5], estos materiales no han sido estudiados con el fin de ser utilizados en aplicaciones energéticas debido a que el rango de temperatura de fusión de los polialcoholes se sitúa entre los 90-200°C. Actualmente, la investigación de las mezclas entre ellos y la aparición de aplicaciones de baja-media temperatura han hecho que estos materiales tomen una mayor relevancia [4]. Sin embargo, los polialcoholes tienen dos principales inconvenientes que limitan su uso como materiales de cambio de fase: el subenfriamiento y la baja velocidad de cristalización. El subenfriamiento evita que se produzca la solidificación cuando se alcanza la temperatura de cambio de fase teórica, y la baja velocidad de cristalización limita la potencia de intercambio del sistema de almacenamiento.

El subenfriamiento es una característica que aparece en diferentes materiales, en el que el material se puede encontrar en estado líquido por debajo de su temperatura de fusión. La baja velocidad de cristalización de los polialcoholes evita que se pueda obtener la suficiente potencia de intercambio para que se puedan considerar viables. Es por tanto necesario estudiar una técnica que consiga acelerar la cristalización de los polialcoholes para que sea posible utilizarlos. En el caso del xilitol, un polialcohol, se han estudiado maneras de activar la nucleación, mediante burbujeo [8], siembra [4] o aditivos [12].

Además del uso de los polialcoholes como sustancia pura, las mezclas entre polialcoholes también están tomando relevancia [13], ya que las mezclas entre polialcoholes pueden tener propiedades distintas a la de los compuestos puros que las conforman. Por ejemplo, las mezclas eutécticas permiten obtener un material con una menor temperatura de fusión, y permite un paso directo de sólido a líquido, sin las fases sólidas intermedias que aparecen cuando la proporción está fuera del punto eutéctico.

2.4 Xilitol y eritritol, y su mezcla eutéctica

Dentro de los polialcoholes, el xilitol tiene una alta entalpía de cambio de fase, solo por debajo de la del eritritol, pero con una temperatura de fusión mucho menor (92°C y 118°C), lo que permite que pueda ser más apto para aplicaciones a menor temperatura (agua caliente sanitaria). La mezcla eutéctica entre xilitol y eritritol tiene una entalpía de fusión muy cercana a la del xilitol, pero con una temperatura de fusión aún más baja, de 82°C. Las propiedades de estas sustancias se recogen en la tabla 2. Se puede ver que la mezcla eutéctica tiene una menor temperatura de fusión, aunque mayor entalpía de fusión, y una menor densidad en estado líquido.

Tabla 2. Propiedades del xilitol, eritritol y la mezcla eutéctica [7, 13].

Material	Entalpía de fusión [kJ/Kg]	Temperatura de fusión [°C]	Densidad [g/cm ³]	Densidad energética [kWh/m ³]
Xilitol	240.1	92.7	1.48	100
Eritritol	333.7	118.7	1.45	135
Mezcla	248.7	82.2	1.46	100

Tanto el xilitol como la mezcla presentan estado líquido subenfriado y tienen una velocidad de cristalización muy baja, mientras que el eritritol cristaliza de manera espontánea [7]. En Delgado et al. (2021) [4] se calculó la velocidad de cristalización del xilitol cuando el sistema de cristalización era un reómetro con un plato Peltier, combinando siembra y cizalla para iniciar y

promover la cristalización. Para calcular el tiempo de cristalización, se analizó la curva de fuerza normal frente a tiempo, se aplicó un filtro para eliminar el ruido y se ajustó la curva resultante a una función de probabilidad gaussiana. En los ensayos se observaron dos zonas principales: una zona de inducción, donde la viscosidad era constante; y una zona de cristalización, donde la fuerza normal comenzaba a crecer hasta un máximo de 60 Newtons. De esta función, se obtiene el tiempo de inicio y tiempo final de cristalización. El tiempo de inicio se calculó con la intersección de la tangente de la campana con la línea base, y el tiempo final coincide con el tiempo del punto máximo de la campana. En la figura 6 se pueden apreciar a qué corresponde cada tiempo en un ensayo realizado a 5 s^{-1} con una temperatura de 90°C . En este trabajo se utiliza este método para calcular los tiempos de inicio y de final de cristalización de la mezcla eutéctica.

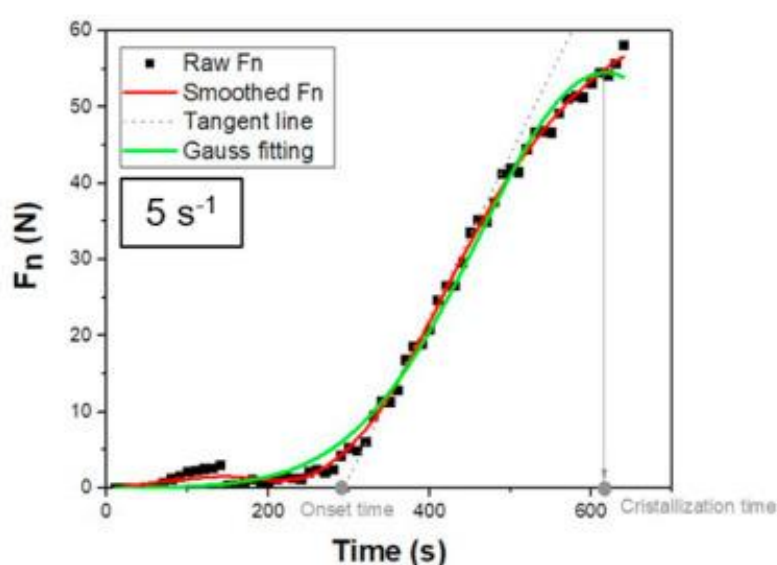


Figura 6. Tiempo de inicio y de cristalización de un ensayo con xilitol a 90°C y 5 s^{-1} , calculadas a partir de la curva de fuerza normal (F_n) frente al tiempo [4].

3. Métodos

En este trabajo, se han utilizado tres equipos para la caracterización de las propiedades del xilitol y de la mezcla eutéctica xilitol-eritritol. El primero es un calorímetro diferencial de barrido, o DSC por las siglas en inglés (Differential Scanning Calorimeter), el segundo es un reómetro de esfuerzo controlado, y el tercero es un analizador termo-mecánico o TMA (Thermo-Mechanical Analyzer). Con el DSC, se determinaron las temperaturas, entalpías de fusión y el calor específico de las sustancias puras y de la mezcla. Con el reómetro, se midieron las curvas de viscosidad-tiempo y fuerza normal-tiempo; y con el TMA se obtuvieron las curvas de densidad a distintas temperaturas. El principio de funcionamiento de los equipos se encuentra en el Anexo I.

3.1 Calorímetro diferencial de barrido

Se ha usado un calorímetro diferencial de barrido (DSC) para determinar tanto la temperatura como la entalpía de fusión del xilitol, eritritol y la mezcla eutéctica. En este caso, el calorímetro utilizado fue el calorímetro 200 F3 Maia, de Netzsch. Para la calibración del instrumento se

utilizaron portamuestras patrones con indio, estaño, bismuto y cloruro de calcio. La balanza utilizada es una balanza AB-135 S de Mettler Toledo, con una resolución de 0.01 mg, comprobada con unos patrones de Kerm & Sohn, con peso de 1 a 500 mg y clase E2. Aunque en las medidas comunes del DSC se recomienda realizar varios calentamientos, debido al subenfriamiento del xilitol y de la mezcla, solo se realizará y se analizará el primer calentamiento.

De los ensayos con el calorímetro diferencial de barrido se han calculado tanto la temperatura de fusión, correspondiente con la temperatura 'onset' que muestra el análisis del software del DSC, como la entalpía de fusión de la mezcla eutéctica, del xilitol y del eritritol. Se ha utilizado una velocidad de calentamiento de 1 K/min. El programa de temperatura consta de una isoterma a 65°C durante 5 minutos, un calentamiento a 1K/min hasta 130°C, y otra isoterma a esta última temperatura.

En cuanto a la preparación de las muestras, se han utilizado dos metodologías distintas. Para la mezcla eutéctica, unas muestras se han preparado moliendo xilitol y eritritol (denominado posteriormente en el trabajo como 'Pulverizado'), y en otras muestras se ha fundido previamente en un vaso de precipitado tanto xilitol como eritritol, se ha agitado, se ha tomado con una jeringuilla precalentada y se ha colocado en el portamuestras (denominado posteriormente en el trabajo como 'Fundido').

El método de cálculo de la entalpía y de la temperatura de fusión se encuentra en el ANEXO I, junto al principio de funcionamiento. El número total de ensayos realizados fue diecinueve.

3.2 Reómetro

Para los ensayos reológicos, se ha empleado un reómetro de esfuerzo controlado de TA Instruments, modelo AR-G2. Como sistema utilizado para controlar la temperatura y cizallar la muestra, se utilizará un sistema de plato Peltier con plato paralelo. Este plato tiene forma circular con un diámetro de 40mm, y es de acero inoxidable. En esta geometría la cizalla varía linealmente con el radio, pero permite la colocación de la semilla en el centro de la muestra. Debido a que no es una geometría calefactada, pueden aparecer gradientes de temperatura en la muestra. Para la comprobación de las medidas, se ha utilizado un patrón de viscosidad S20S de Paragon Scientific, donde se midió que la desviación era del 8% a 80°C, debido a los gradientes de temperatura de la muestra. Los valores de cizalla elegidos son 5, 10 y 15 s⁻¹, correspondientes a los utilizados por Delgado et al. 2021 [4]. Estos valores fueron utilizados en el reómetro-microscopio del centro CEMEF del CNRS en Francia, donde se llevó a cabo parte de este estudio, y además se utilizaron en los ensayos con el xilitol en el mismo estudio. Estos valores de cizalla se encuentran en el filo de la geometría.

Como método experimental, se ha preparado la muestra en tres pasos. Primero, se deposita la mitad de la muestra del xilitol en el plato Peltier, se funde a 120°C y se lleva a la temperatura de ensayo. Luego, se añade una semilla de la mezcla eutéctica, y una gota de mezcla previamente fundida en un horno a 93°C. Finalmente, se baja la geometría y comienza el ensayo. El número total de ensayos fueron 74.

3.3 Analizador termo-mecánico

Este equipo permite realizar una medida indirecta de la densidad. Consta principalmente de dos partes: un soporte con un palpador, que está conectada a un sensor de movimiento, y un horno

que es capaz de controlar la temperatura. El TMA utilizado es un TMA SDTA841 de Mettler Toledo.

La calibración del instrumento se ha llevado a cabo con un patrón de fuerza, de 57g; y dos galgas patrón de longitud de 1 y 2mm de espesor.

Un ensayo consta de dos calentamientos y de un enfriamiento, de 55 hasta 105°C, con una velocidad de calentamiento de 1 K/min, y una de enfriamiento de 5 K/min. Para la preparación de la muestra, se funde la mezcla eutéctica en una jeringuilla, se coloca parte de la muestra en la base del portamuestras, y se cierra el portamuestras con el émbolo de cristal. Se puede ver el portamuestras en la figura 7. Para el cálculo de la altura del material del portamuestras, se realiza un primer ensayo sobre un portamuestras vacío, que se toma como el cero. En los siguientes ensayos, debido a que ya se ha medido el cero, se mide directamente la altura del material.



Figura 7. Portamuestras utilizado en los ensayos del TMA.

Por otro lado, y debido a que la muestra no forma un cilindro perfecto en el portamuestras, se calcula un volumen de corrección utilizando agua, ya que con la masa de agua medida y la densidad, se puede calcular el volumen que ocuparía esa masa de agua, y se compara con el correspondiente a un cilindro perfecto [14]. Para calcular este volumen de corrección, se utiliza la ecuación 3:

$$\rho = \frac{Peso_{lleno} - Peso_{vacío}}{\pi \cdot R^2 \cdot H + V_{Corr}} \text{ (ec. 3)}$$

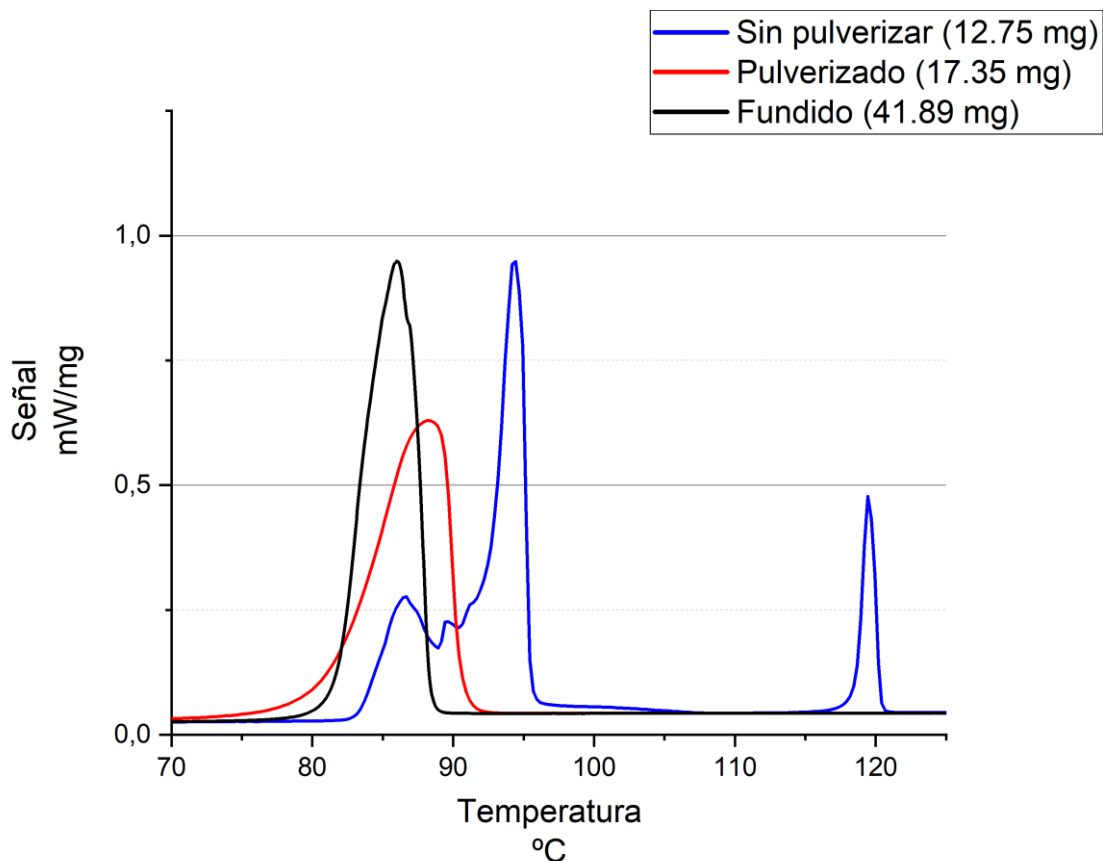
donde ρ es la densidad del agua para la temperatura del ensayo, R es el radio del portamuestras, que en los ensayos es 1 cm, H es la altura del agua medida, y V_{Corr} es el volumen de corrección. Al utilizar agua como material de referencia, se toma la densidad como dato y se despeja el volumen de corrección

Para el cálculo de la densidad de la sustancia, se utiliza la misma fórmula, aunque en este caso se conoce el volumen de corrección y se busca calcular la densidad. Se han realizado un total de veintidós ensayos con esta instrumentación.

4. Resultados

4.1 Entalpía y temperatura de fusión

De los ensayos con el calorímetro diferencial de barrido se han tomado tanto la temperatura de onset, como la entalpía de fusión de varias muestras para la mezcla eutéctica. La señal del DSC muestra un único pico, lo que demuestra que los procedimientos de mezcla han sido adecuados para formar correctamente la mezcla. Los resultados obtenidos según los procedimientos de mezcla se pueden ver en la figura 8.



En las tablas 3 y 4 se recogen los resultados de los ensayos. Se muestran tanto la media como la desviación típica de la temperatura y de la entalpía de fusión de la mezcla eutéctica, del xilitol y del eritritol. Se han separado los resultados de los dos procedimientos empleados en la preparación de la mezcla, para poder observar si existen diferencias entre ellos. Se han realizado tres ensayos por cada tipo de preparación de mezcla, por lo que el número de ensayos de cada material es seis, tres por cada tipo de preparación, y el número total de ensayos es dieciocho.

Tabla 3. Temperatura y entalpía de fusión para la mezcla y sus componentes.

Material	Temperatura de fusión [°C]		Entalpía de fusión [kJ/kg]	
	Media	Desviación típica	Media	Desviación típica
Xilitol	92.10	0.84	236.73	15.05
Eritritol	118.83	0.19	314.20	14.83
Mezcla eutéctica	81.58	0.36	228.38	16.54

Tabla 4. Temperatura y entalpía de fusión de la mezcla y sus componentes, distinguiendo entre los distintos tipos de preparación de muestra.

Material	Tipo	Temperatura de fusión [°C]		Entalpía de fusión [kJ/kg]	
		Media	Desviación típica	Media	Desviación típica
Xilitol	Pulverizado	92.13	1.1	230.63	8.45
	Fundido	92.06	0.65	242.83	19.57
Eritritol	Pulverizado	118.9	0.11	300.93	4.14
	Fundido	118.7	0.1732	327.46	2.20
Mezcla	Pulverizado	81.75	0.19	214.8	8.4
	Fundido	81.23	0.22	241.96	7.75

De los resultados se puede observar que el procedimiento de mezcla sí que influye en el valor de la entalpía, pero no tiene casi influencia en la temperatura de fusión. Esto puede ser debido a la humedad absorbida por la muestra, ya que en el procedimiento donde se funde el material se puede haber eliminado esta humedad, mientras que en el procedimiento de pulverizado la humedad puede seguir presente en la muestra. Esta misma tendencia también aparece en los ensayos de las sustancias puras.

Por otro lado, se puede ver que la entalpía de fusión de la mezcla eutéctica no es superior a la del xilitol, como se estudió en Diarce et al (2015) [7] y Del Barrio et al. (2017) [13]. La comparación entre los resultados se encuentra en la tabla 5 y en la figura 9.

Tabla 5. Comparación de temperatura y entalpía de fusión entre los resultados obtenidos y la literatura.

Material	Temperatura de fusión [°C]			Entalpía de fusión [kJ/kg]		
	Este trabajo	[7]	[13]	Este trabajo	[7]	[13]
Xilitol	92.0	92.7	94.9	242	240.1	267
Eritritol	118.7	118.7	118.0	327	333.7	340
Mezcla	81.2	82.2	81.8	241	248.7	270

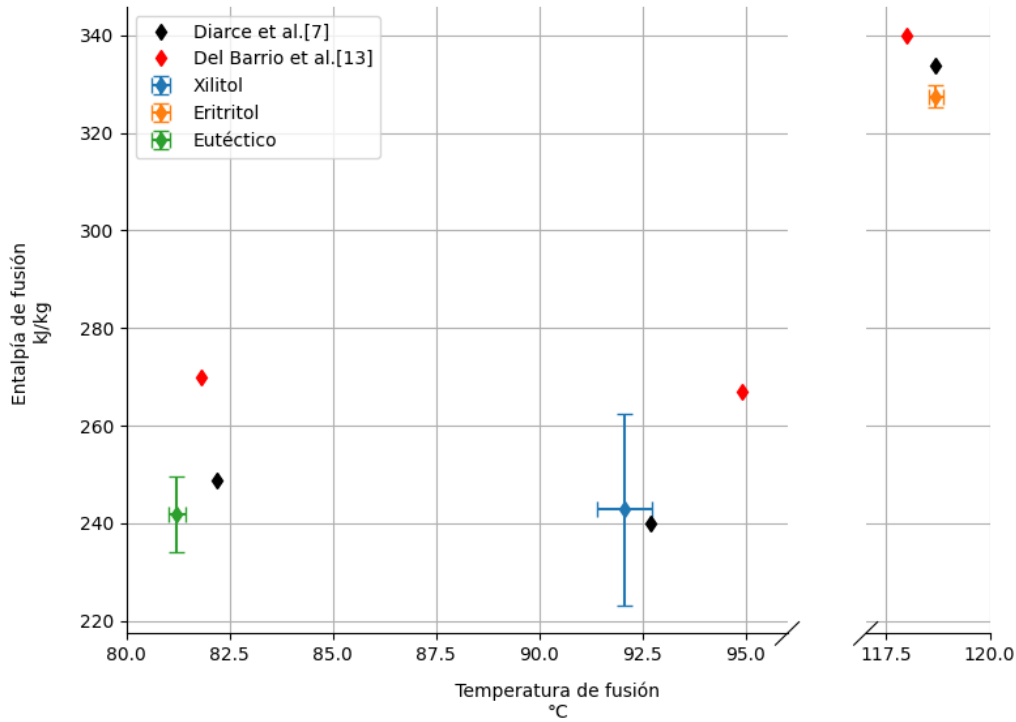


Figura 9. Comparación de la temperatura y entalpía de fusión entre el trabajo y la literatura.

4. 2 Reología y cristalización

Para observar el comportamiento de la mezcla y comprobar que se correspondía con un fluido Newtoniano, se realizaron tanto una rampa de temperaturas para una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} (variación de la viscosidad con la temperatura), como una rampa de cizalla a 80°C (comprobación del comportamiento Newtoniano de la mezcla). Aunque en la rampa de temperaturas parece que la variación de la viscosidad con la temperatura es lineal en una escala logarítmica (Figura 10), y que en la rampa de velocidades de cizalla la tensión sigue una línea recta siendo proporcional a la velocidad de cizalla (Figura 11), se realizaron varios ajustes para comprobar la linealidad de los resultados. Normalmente, el cambio de la viscosidad con la temperatura lo rige la ley de Arrhenius, que tomando logaritmos queda definido según la ecuación 4:

$$\log(\mu) = \log(\mu_\infty) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{ec. 4}$$

Donde μ es la viscosidad, y T es la temperatura. $\frac{E_A}{R}$ es un parámetro que existe en la ley de Arrhenius, haciendo referencia a la energía de activación y la constante de los gases. En este caso, se considera sólo como un parámetro de la ecuación. La ley de Arrhenius no es lineal con la temperatura, y en Del Barrio et al. (2017) [11] se observó que esta ley no ajustaba bien el cambio de la viscosidad con la temperatura, y se realizó un ajuste aun polinomio de cuarto grado, según la ecuación 5:

$$\log(\mu) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T^4 \quad \text{ec. 5}$$

En las propias figuras 10 y 11 se han representado las curvas de ajuste, con los valores de R^2 . Se puede observar entonces que sí existe linealidad en la figura 11; y aunque los valores de R^2 son muy altos para el ajuste lineal en la figura 10, se puede observar que el mejor ajuste es el propuesto por Del Barrio et al.

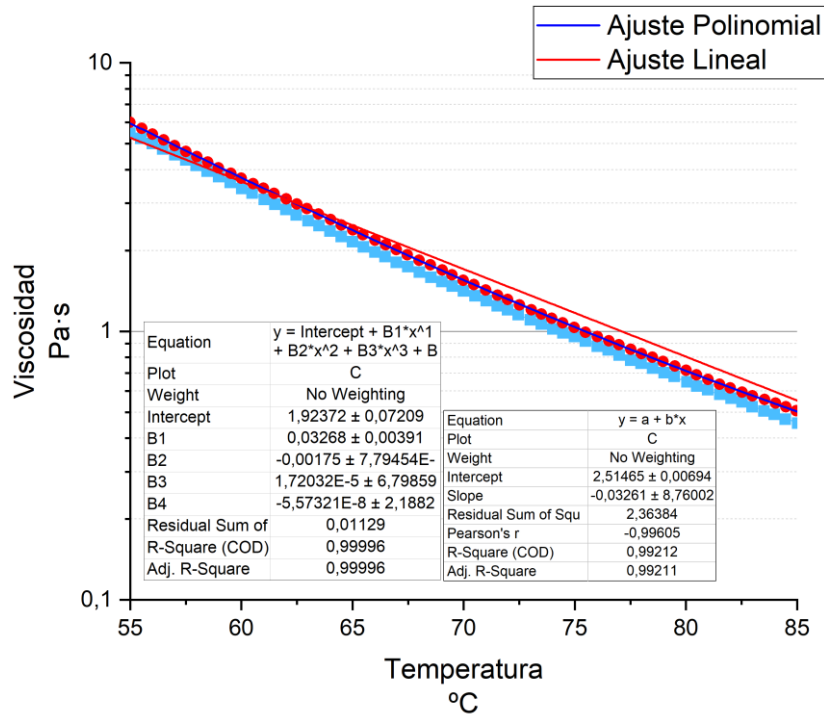


Figura 10. Variación de la viscosidad frente a la temperatura de la mezcla eutéctica.

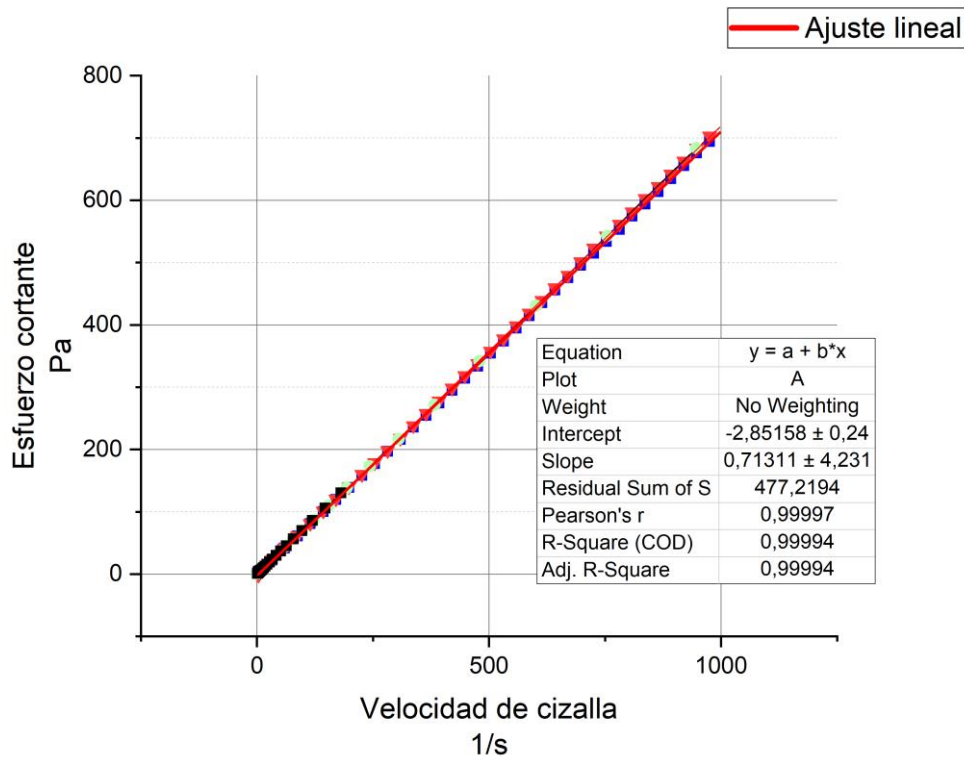


Figura 11. Variación del esfuerzo según la velocidad de cizalla de la mezcla, a una temperatura de 80°C para la mezcla eutéctica.

También se han obtenido las gráficas de viscosidad-tiempo y fuerza normal-tiempo, para distintos valores de temperatura (65, 70, 75 y 80 °C) y de velocidad de cizalla (5,10 y 15 s⁻¹). Ambos resultados se observan en las figuras 12 y 13, respectivamente. Se puede observar que a menor temperatura la cristalización es más rápida, y que la velocidad de cizalla no influye tanto en la cristalización. Por otro lado, la influencia de la temperatura es mayor en el caso de la cristalización del xilitol que en la de la mezcla eutéctica [4]. También se puede observar en la figura 14 cómo la viscosidad y la fuerza normal que crea la muestra sobre el reómetro están relacionadas, pues aumentan o disminuyen casi a la vez (la viscosidad adelanta ligeramente a la fuerza normal).

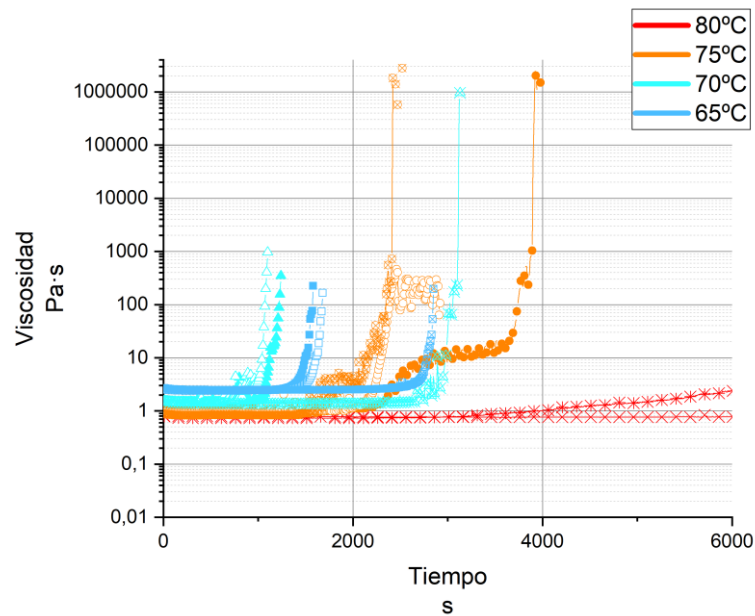


Figura 12. Ensayos de cristalización con una velocidad de cizalla de 15 s⁻¹, para diferentes temperaturas sobre la mezcla eutéctica.

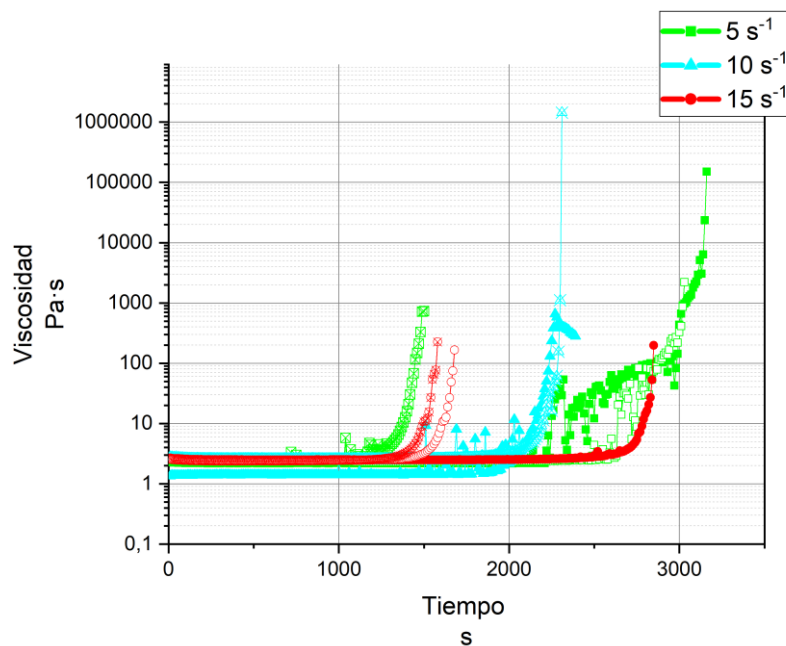


Figura 13. Ensayos de cristalización con una temperatura de 65°C, para diferentes velocidades de cizalla sobre la mezcla eutéctica.

Para comparar la cristalización entre ensayos, se definen y se calculan dos tiempos de cristalización distintos, el tiempo de inicio de cristalización y el tiempo total de cristalización, según lo explicado en el apartado 2.4 [4]. El primero indica el tiempo que tarda la sustancia en empezar a cristalizar, y el segundo nos indica el tiempo que tarda la muestra en cristalizar, contando desde el inicio de la cristalización.

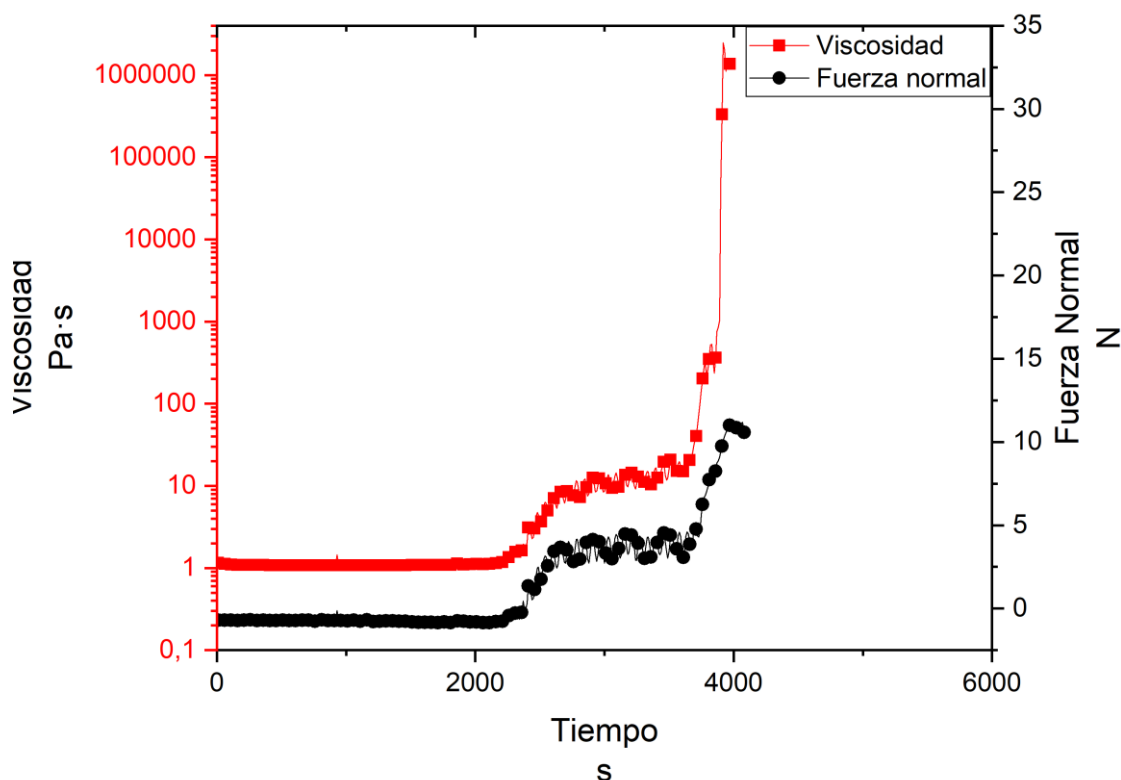


Figura 14. Viscosidad y fuerza normal de un ensayo de cristalización para la mezcla eutéctica.

Para el cálculo de ambos tiempos, se utilizan las gráficas de fuerza normal frente al tiempo. Primero, se ajustan los datos a una función gaussiana. Una vez se ha realizado este ajuste, se pueden obtener los dos tiempos anteriormente mencionados. Como se ha mencionado anteriormente, el tiempo de cristalización completo se calcula con el tiempo correspondiente al máximo de la campana. El tiempo de inicio de la cristalización se calcula como el tiempo que corresponde al punto de corte entre la línea base de la fuerza normal con la tangente a la campana. Los resultados del análisis se recogen en la tabla 6:

Tabla 6. Tiempos de inicio y de cristalización de la mezcla eutéctica para diferentes temperaturas.

Temperatura ensayo [°C]	Tiempo de inicio	Tiempo de cristalización
65	1786 s / 30 min	1885s / 31min
70	3391 s / 56 min	3494 s / 58 min
75	3807 s / 63 min	4026 s / 67 min
80	> Límite establecido	> Límite establecido

Como se ve en la tabla 6, el tiempo de cristalización es menor a mayores subenfriamientos. Además, la cristalización de la mezcla es superior al límite establecido para los ensayos, de dos horas.

Por otro lado, los tiempos de cristalización de la mezcla eutéctica son mucho mayores que los del xilitol, calculados en Delgado et al. [4]. Para un subenfriamiento de 2°C, mientras que el tiempo de la mezcla es superior a dos horas, el tiempo de cristalización del xilitol se aproxima a 15 minutos. Además, la cristalización era tan rápida en el xilitol que era complicado su cálculo para temperaturas inferiores a los 90°C. Como trabajo futuro para poder acelerar la cristalización de la mezcla eutéctica y conseguir tiempos de cristalización cercanos a los del xilitol, se propone realizar nuevas medidas utilizando una mayor fracción másica para la semilla; y explorar la influencia de la velocidad de cizalla utilizando valores superiores a los utilizados en este trabajo.

4.3 Densidad

Los ensayos del TMA dan valores la altura del material en el portamuestras, que luego se utiliza en el cálculo de la densidad. La figura 15 muestra el resultado de un ensayo. En la caracterización de la densidad utilizando un TMA, aparecen dos problemas que pueden afectar a los resultados: las burbujas que se quedan atrapadas en la muestra, y la fuga del material por el hueco que queda entre el pistón y el contenedor que conforman el portamuestras [14]. La fuga del material y las burbujas pueden crear diferencias en la medida de la longitud entre ensayos y entre los segmentos de un mismo ensayo.

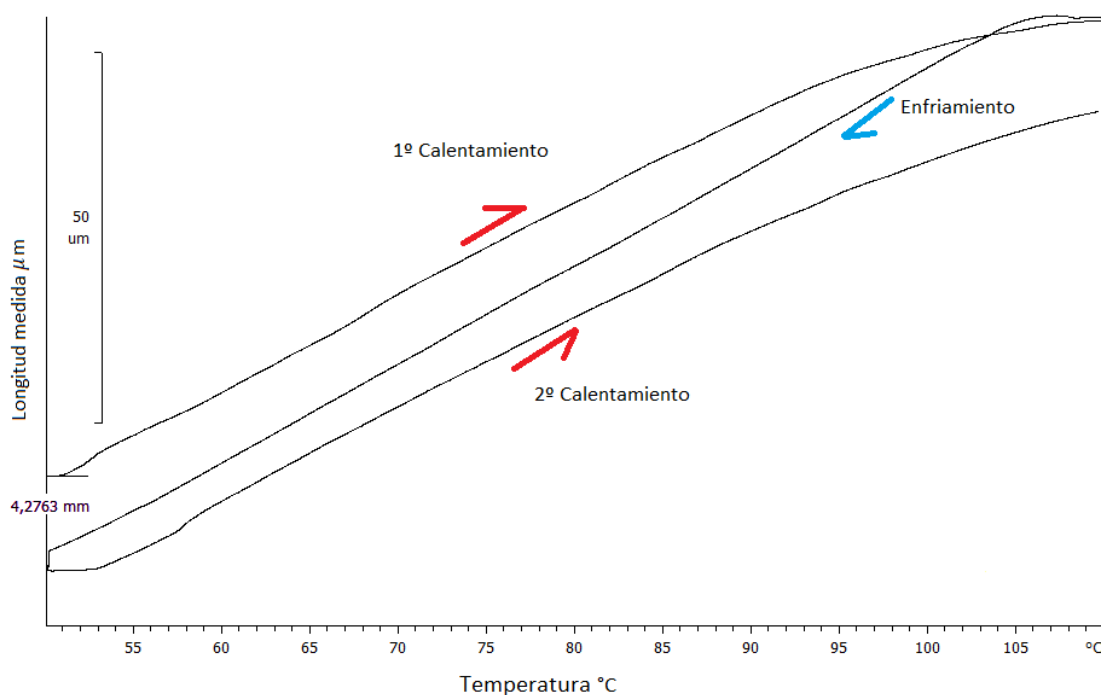


Figura 15. Resultado del ensayo del TMA sobre la mezcla eutéctica.

Para calcular el volumen de corrección, se ha utilizado como patrón de medida agua destilada a temperatura ambiente. La masa de agua utilizada fue de 0.28638 g, mientras que la altura medida fue de 3.239 mm a 19 °C (volumen específico de 1002 m³/kg). Por tanto, obtenemos un volumen de corrección de 0.03251 cm³ ($V_{\text{Corr}} = 0.03251 \text{ cm}^3$).

Con los valores de posición del pistón que da la altura del portamuestras conteniendo la mezcla en función de la temperatura, y el volumen de corrección del portamuestras, se calcula la densidad de la mezcla en función de la temperatura mostrados en la figura 15, utilizando la ecuación 3 (Figura 16). Según estos resultados, y en comparación con los resultados de Del Barrio et al. [13], se observa que la densidad obtenida en este ensayo es superior, pues la densidad medida es de 1.32 g/cm³.

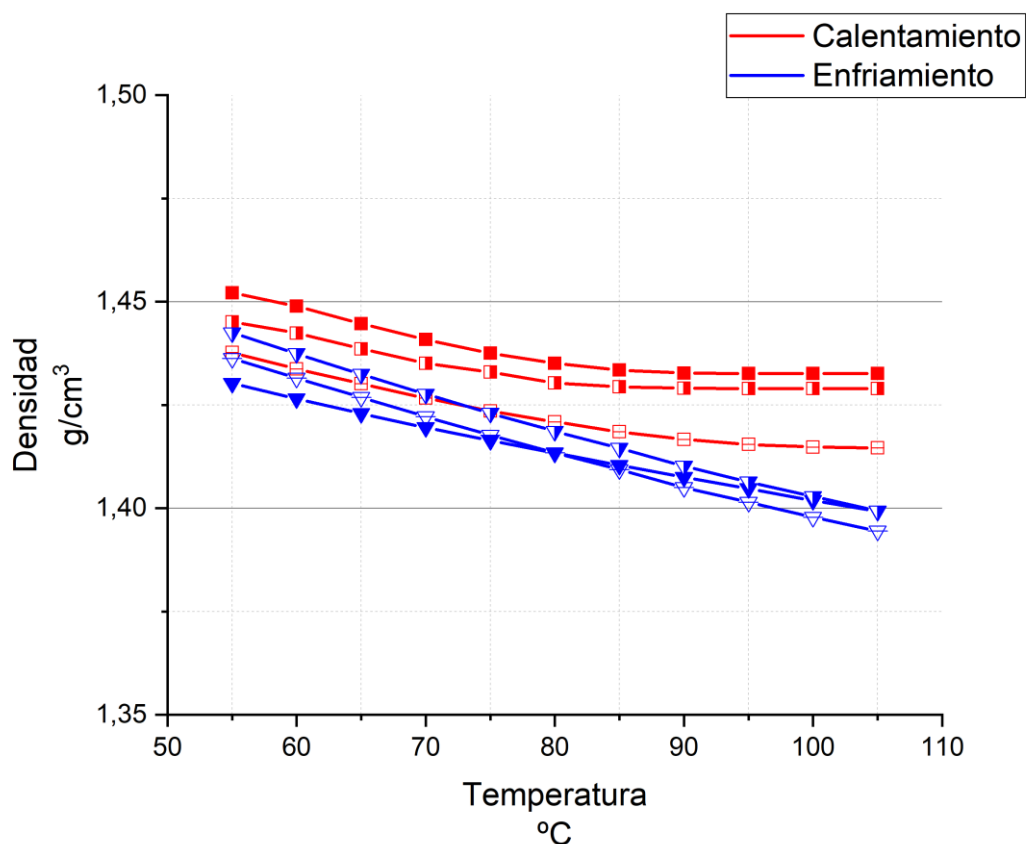


Figura 16. Densidad de la mezcla eutéctica.

5. Conclusiones

En este trabajo se han analizado algunas de las propiedades de la mezcla eutéctica de xilitol y eritritol, y se han comparado estas propiedades con las sustancias puras y con las de la literatura. La mezcla eutéctica tiene una entalpía de fusión muy cercana a la del xilitol, pero con una temperatura de fusión 10°C menor, lo que hace que la mezcla sea más atractiva para aplicaciones térmicas de menor temperatura.

La cristalización de la mezcla es más lenta que la del xilitol. Aunque se han obtenido resultados en los que el tiempo de cristalización es más cercano al del xilitol (con un mayor subenfriamiento), y la técnica de siembra y cizalla sí que consigue acelerar el proceso de la cristalización, la velocidad de cristalización sigue siendo baja, lo cual es un inconveniente que

puede hacer que la mezcla no se pueda utilizar como material de cambio de fase (una baja velocidad de cristalización hará que la potencia de intercambio sea también baja).

Se ha observado que, al igual que en el xilitol, el subenfriamiento interviene en la velocidad de cristalización, donde a mayor subenfriamiento, mayores velocidades de cristalización. La velocidad máxima de cristalización se ha encontrado con una temperatura de 65°C. En el estudio de Diarce et al. (2015), se observa que la velocidad de cristalización tiene un máximo a una determinada temperatura. Sin embargo, debido a que el rango de temperaturas ya se encuentra en el límite de temperaturas establecido para posibles aplicaciones, no se ha encontrado la temperatura que da la cristalización más rápida. Por otro lado, para las velocidades de cizalla estudiadas, no se ha encontrado una clara influencia de la cizalla en la velocidad de cristalización. Teóricamente, la velocidad de cristalización crece con la velocidad de cizalla hasta un máximo, donde las fuerzas creadas por el fluido son capaces de evitar la creación o de romper los aglomerados en la mezcla, haciendo que baje la velocidad de cristalización.

Los ensayos realizados con el calorímetro diferencial de barrido muestran que se puede equiparar la entalpía de fusión de la mezcla a la del xilitol, aunque tenga una temperatura de fusión 10°C más baja. También se ha observado la influencia del método de preparación de la muestra en la entalpía y en la temperatura de fusión. Se ha observado que las muestras pulverizadas tienen una menor entalpía de fusión y menor temperatura de fusión. Esto puede ser debido a la humedad que se encuentra presente en la muestra pulverizada, y que no aparece en la muestra fundida. Además, el contacto térmico muestra-portamuestras es distinto en ambos casos, lo que puede exagerar las diferencias entre muestras.

Estos ensayos fueron analizados con el primer calentamiento de la muestra. Aunque la recomendación es realizar un precalentamiento para eliminar el historial térmico de las muestras, debido a que no es posible la cristalización sin siembra del xilitol [4] o de la muestra, se ha analizado el primer calentamiento. Aún con los errores que derivan de la preparación y ejecución de los ensayos, los valores de la entalpía y de la temperatura de fusión entran dentro del rango dado por la literatura [13].

Los ensayos del analizador termomecánico dieron unos resultados cercanos a los de la literatura, pero superiores. El método de ensayo de este trabajo es robusto ya que, debido a la alta viscosidad, el riesgo de fugas es menor; pero son necesarios más ensayos para encontrar una metodología de ensayo correcta, que evite las diferencias entre ensayos. Se propone realizar ensayos más cortos, con un solo calentamiento o enfriamiento, y con pesajes antes y después de la medida.

Debido a estos resultados, se plantea diversas líneas de trabajo futuro. Una de estas líneas consiste en comprobar la influencia de otras velocidades de cizalla y de la fracción másica en la cristalización, ya que ambas pueden influenciar la velocidad de cristalización [17]. Otra línea de futuro es el uso de esta mezcla en el reactor de vidrio del laboratorio GITSE, para el estudio de la cristalización en un sistema cercano a la realidad, y para continuar trabajando en la activación y aceleración de la cristalización de la mezcla para su uso como material de cambio de fase.

Bibliografía

- [1] H.Ibrahim, A.Ilinca, J.Perron, Energy storage systems-Characteristics and comparisons, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 12 (2018) 1221-1250
- [2] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, H. Mehling, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Appl. Therm. Eng.* 23 (2003) 251- 283
- [3] M. Navarro, Estudio de la cristalización de polialcoholes para su uso como material de cambio de fase, Trabajo de fin de carrera (2019)
- [4] M. Delgado, M. Navarro, A. Lázaro, S. A.E. Boyer, E. Peuvrel-Disdier, Triggering and acceleration of xylitol crystallization by seeding and shearing: Rheo-optical and rheological investigation, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 220 (2021) 110840
- [5] S. Ur-Rehman, Z. Mushtaq, T. Zahoor, A. Jamil, M. A. Murtaza, Xylitol: A Review on Bioproduction, Application, Health Benefits, and Related Safety Issues, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 55 (11) 2015, 1514-28
- [6] E. Palomo del Barrio, R. Cadoret, J. Daranlot, F. Achchaq, New sugar alcohols mixtures for long-term thermal energy storage applications at temperatures between 70 and 100°C, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 155 (2016) 454–468.
- [7] G. Diarce, I. Gandarias, A. Campos-Celador, A. García-Romero, U.J. Griesser, Eutectic mixtures of sugar alcohols for thermal energy storage in the 50-90°C temperature range, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 134 (2015) 215–226.
- [8] A. Godin, M. Duquesne, E. Palomo del Barrio, F. Achchaq, P. Monneyron, Bubble agitation as a new low-intrusive method to crystallize glass-forming materials, *Ener. Proced.* 139 (2017) 352–357.
- [9] H. M. Omar, S. Rohani, Crystal Population Balance Formulation and Solution Methods: A Review, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 4028-41
- [10] R. J. KirkPatrick, Crystal Growth from the melt: A review, *Am. Mineral*, 60 (1975) 798-814
- [11] M. Duquesne, A. Godin, E. Palomo del Barrio, F. Achchaq, Crystal growth kinetics of sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage, *Ener. Proced.* 139 (2017) 315–321.
- [12] A. Seppälä, A. Meriläinen, L. Wikström, P. Kauranen, The effect of additives on the speed of the crystallization front of xylitol with various degrees of supercooling, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 34(2010) 523-27.
- [13] E. P. Del Barrio, A. Godin, M. Duquesne, J. Daranlot, J. Jolly, W. Alshaer, T. Kouadio, A. Sommer, Characterization of different sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage applications, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 159 (2017) 560-69
- [14] M. C. Peñalosa, Avance en determinación de propiedades termofísicas de materiales de cambio de fase. Búsqueda y análisis de nuevos materiales PCM-TES de bajo coste, Tesis doctoral (2015)
- [15] Handbook DSC, NETSCHZ
- [16] A. M. Islán, E. M. Montes, Polimorfismo farmacéutico, Offarm (2006)

[17] L. Bosetti, M. Mazzotti, Population Balance Modeling of Growth and Secondary Nucleation by Attrition and Ripening, *Cryst. Growth Des.* 20(2020) 307-19