

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali per l'Industria 4.0**

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio e Caratterizzazione di Compositi a
Matrice Cementizia per l'Accumulo
Termico Stagionale**



**Politecnico
di Torino**

Relatori:

Prof. Luca Lavagna

Prof. Matteo Pavese

Prof. Eliodoro Chiavazzo

Candidato:

Gabriele D'Agostini

Ottobre 2025

Abstract

La continua spinta verso decarbonizzazione ed efficientamento energetico ed economico, unita alla ricerca di fonti energetiche sostenibili e affidabili, rende indispensabile la ricerca e lo sviluppo di nuove tecnologie di accumulo energetico, in grado di supportare e accelerare questa transizione. In particolare, l'accumulo di energia termica (*TES*) risulta fondamentale per sfruttare efficacemente l'energia prodotta da fonti intermittenti, quali il solare, e per l'efficientamento energetico e la riduzione delle emissioni in ambito edilizio ed industriale. In questo contesto, il presente lavoro si propone di sintetizzare, caratterizzare e valutare i parametri di sintesi e di performance di innovativi materiali compositi porosi contenenti sali idrati (*CSPM*) a matrice cementizia per l'accumulo termochimico di calore stagionale a bassa/media temperatura (*seasonal low/medium-temperature TCHS*). Attraverso tre parametri di sintesi fondamentali, cioè rapporto acqua su cemento (w/c), concentrazione della soluzione salina in rapporto alla sua solubilità massima in acqua (s/s_{\max}), e rapporto tra agente *anti-settling* e cemento ($a/c\%$), esplorati tramite un sistema di '*Sequential Learning*' basato sull'IA, diverse composizioni sono state sintetizzate e caratterizzate a livello di densità energetica e costo specifico; inoltre sono state eseguite valutazioni sulle cinetiche di idratazione dei diversi compositi, misurazioni di densità '*loose*' e '*tapped*' e caratterizzazioni morfologiche su alcune composizioni selezionate attraverso microscopia ottica e SEM. Inoltre, sono state effettuate valutazioni sull'influenza dell'additivo *anti-settling* su densità, conducibilità termica e sulle proprietà meccaniche di provini di cemento Portland puro e compositi. I materiali sintetizzati hanno raggiunto densità energetiche soddisfacenti, con un massimo di 482 kJ/kg per il composito LiCl₁₀ e un minimo di costo specifico pari a 2.43 USD/kWh per il composito CaCl_{2_1}, risultando candidati promettenti per la realizzazione di materiali per l'accumulo termico economici e dalle proprietà modulabili, indispensabili in un'ottica di transizione energetica e sviluppo digitale sostenibile.

(English version)

The ongoing drive toward decarbonization and energy and economic efficiency, combined with the search for sustainable and reliable energy sources, makes research and development of new energy storage technologies indispensable to support and accelerate this transition. In particular, thermal energy storage (TES) is essential for the effective exploitation of energy produced from intermittent sources, such as solar, and for improving energy efficiency and reducing emissions in both the building and industrial sectors. In this context, the present work aims to synthesize, characterize, and evaluate the synthesis and performance parameters of innovative porous composite materials containing hydrated salts (CSPM) with a cement-based matrix for seasonal low/medium-temperature thermochemical heat storage (TCHS). Through three fundamental synthesis parameters—namely, water-to-cement ratio (w/c), concentration of the saline solution relative to its maximum solubility in water (s/s_{\max}), and the ratio between anti-settling agent and cement ($a/c\%$)—explored by means of an AI-based '*Sequential Learning*' system, several compositions were synthesized and characterized in terms of energy density and specific cost. Additionally, hydration kinetics of the various composites were evaluated, loose and tapped densities were measured, and morphological characterizations were carried out on selected compositions using optical and SEM microscopy. Moreover, assessments were conducted on the influence of the anti-settling additive on density, thermal conductivity, and mechanical properties of both pure Portland cement specimens and composites. The synthesized materials achieved satisfactory energy densities, with a maximum of 482 kJ/kg for the LiCl₁₀ composite and a minimum specific cost of 2.43 USD/kWh for the CaCl_{2_1} composite, making them promising candidates for the development of cost-effective and tunable thermal storage materials—crucial in the framework of energy transition and sustainable digital development.

Sommario

1. TES: Thermal Energy Storage	7
1.1 Panoramica sistemi ES	7
1.2 Panoramica sistemi TES: SHS, LHS, TCHS e caratteristiche generali	11
1.3 Approfondimento sistemi TCHS	14
1.4 Sistemi di accumulo e ciclo termodinamico	17
Sistemi di Accumulo	17
Ciclo Termodinamico	18
2. CSPM: Composite Salt-inside Porous Matrix	21
2.1 Materiali compositi e CSPM per il TCHS	21
2.2 Sintesi e preparazione CSPM	23
3. Cemento Portland	26
3.1 Cemento Portland: composizione, processo di idratazione e proprietà	26
3.2 Additivi e agenti modificatori per il cemento: classificazione e proprietà ...	31
3.3 Materiali cementizi per il TES	33
4. Sali Idrati Igroscopici	35
4.1 Sali idrati per TES e TCHS	35
4.2 Panoramica sali igroscopici utilizzati	38
Solfato di Magnesio, $MgSO_4$	38
Solfato di Rame, $CuSO_4$	39
Solfato di Alluminio, $Al_2(SO_4)_3$	39
Solfato di Alluminio-Potassio, $KAl(SO_4)_2$	39
Cloruro di Calcio, $CaCl_2$	39
Cloruro di Magnesio, $MgCl_2$	39
Cloruro di Litio, $LiCl$	40
Bromuro di Stronzio, $SrBr_2$	40
Carbonato di Potassio, K_2CO_3	40
Nitrato di Magnesio, $Mg(NO_3)_2$	40
Nitrato di Zinco, $Zn(NO_3)_2$	41
5. Introduzione ai Nuovi CSPM Cementizi	42
6. Materiali e Preparazione Provini	46
7. Risultati e Discussione	48
7.1 Sviluppo e caratterizzazione CSPM cementizi	48
Set 0	48
Set 1	54
Set 2	57
Set 3	59
Risultati Ottenuti	61
7.2 Analisi cinetiche di idratazione	66
Modello LDF	66
Modelli PSO e Avrami.....	74
7.3 Misure densità 'loose' e 'tapped'	81
7.4 Analisi conducibilità termiche	83
Analisi PC	83
Analisi CSPM.....	91

7.5	Prove meccaniche di flessione e compressione	97
7.6	Analisi al microscopio ottico	111
7.7	Analisi SEM	121
8.	<i>Conclusioni</i>	129
	<i>Bibliografia</i>.....	130

1.Introduzione alle Tecnologie TES (Thermal Energy Storage)

Panoramica sistemi ES

L'energia può trovarsi in molte forme diverse e provenire da differenti fonti. Negli ultimi decenni i consumi energetici mondiali hanno continuato a crescere, trainati dall'urbanizzazione e dall'aumento della domanda di servizi energetici. Nonostante i progressi compiuti, il sistema energetico globale dipende ancora in larga misura dai combustibili fossili, che coprono circa l'80% del fabbisogno primario, con conseguenti emissioni climalteranti e impatti sanitari ed ambientali rilevanti [1]. Infatti, l'elevata domanda globale di combustibili fossili, unita alla loro accessibilità, le rendono tuttora le fonti più diffuse ed impiegate, sebbene la loro natura non rigenerativa possa comportare elevati rischi geo-politici ed economici; inoltre, anche l'impatto ambientale non può essere trascurato [2].

Il settore energetico rappresenta infatti la principale fonte di emissioni di gas serra e contribuisce in modo significativo al riscaldamento globale, mettendo a rischio la stabilità dei sistemi naturali e sociali [3]. Parallelamente, le fonti rinnovabili hanno registrato una rapida diffusione, sostenuta da una continua riduzione dei costi: il fotovoltaico e l'eolico sono oggi tra le forme di generazione elettrica più competitive, con costi livellati in molti casi inferiori a quelli delle fonti convenzionali [4,5]. Secondo gli scenari dell'IRENA e dell'IEA, un'ampia adozione di tecnologie rinnovabili potrebbe contribuire in modo decisivo alla decarbonizzazione, migliorando la qualità dell'aria, riducendo i costi esterni legati alla salute e rafforzando la sicurezza energetica a livello globale [1,5].

Con la transizione del settore energetico verso la sostenibilità e una maggiore penetrazione delle fonti rinnovabili, i sistemi di accumulo energetico efficienti e flessibili diventano sempre più cruciali per bilanciare domanda e offerta, stabilizzare le reti elettriche e migliorare l'affidabilità e la resilienza dei sistemi energetici [5]. Tuttavia, la natura variabile e dipendente dalle condizioni ambientali delle principali fonti rinnovabili, rende necessario affiancare alla diffusione delle rinnovabili soluzioni di accumulo energetico e sistemi di gestione della domanda. È qui che entrano in gioco i sistemi ES (*Energy Storage*). Come suggerisce il nome, un sistema ES è una tecnologia in cui l'energia, proveniente da una fonte, può essere accumulata, stoccata e utilizzata quando necessario. Può inoltre trasformare l'energia da una forma a un'altra, ad esempio da calore a elettricità [6].

I sistemi ES possono essere classificati come segue:

- **Accumulo elettrochimico e batterie (*Electrochemical and battery energy storage*):**
Le batterie sono dispositivi di accumulo di energia tecnologicamente maturi. Questa categoria include diverse tecnologie come le batterie Li-Ion, Na-S, Ni-Cd, Pb-acido e batterie a flusso, oltre ai supercondensatori. Le batterie al litio sono le più diffuse grazie alla loro elevata densità energetica ed efficienza, ma presentano problemi legati alla sicurezza e alla disponibilità di materie prime. I supercondensatori, pur avendo una densità energetica inferiore, eccellono in applicazioni ad alta potenza e lunga durata. Le batterie al sodio, quelle a base alluminio e quelle litio-aria sono considerate di nuova generazione e, sebbene siano ancora in fase di sviluppo, mostrano un buon potenziale in termini di miglioramento dei costi e delle prestazioni [6] (Figura 1).

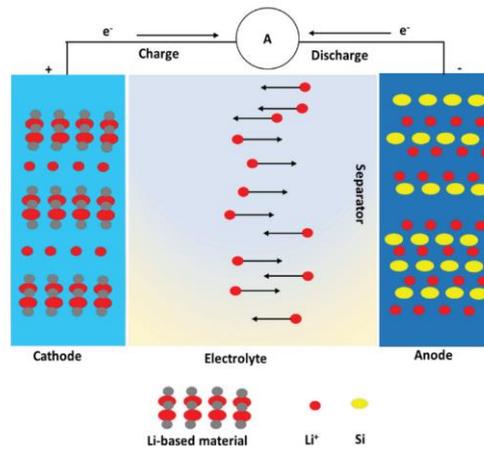


Figura 1. Rappresentazione schematica accumulo elettrochimico [8].

- Accumulo di energia a volano (*Flywheel energy storage*):

questi dispositivi immagazzinano energia cinetica in una massa rotante e sono adatti ad applicazioni di breve durata e alta potenza. I volani moderni utilizzano cuscinetti magnetici e operano in vuoto per minimizzare le perdite. I progressi nei materiali hanno consentito di ottenere sistemi più rapidi ed efficienti, uniti ad una buona stabilità, alta efficienza e ciclabilità [6] (Figura 2).

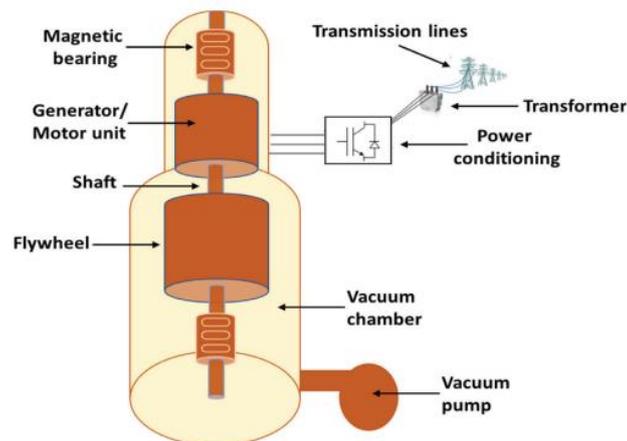


Figura 2. Rappresentazione schematica accumulo a volano [8].

- Accumulo di energia ad aria compressa (*Compressed air energy storage*): conosciuti anche come sistemi CAES, questa tecnologia immagazzina energia mediante l'accumulo di aria compressa in caverne sotterranee, la quale viene successivamente rilasciata per generare elettricità tramite l'utilizzo di turbine. Le varianti includono sistemi adiabatici, diabatici e isotermici, ciascuno con strategie diverse di gestione termica. Una variante tecnologica è il sistema LAES (accumulo di aria liquefatta a temperature criogeniche), più compatto e con efficienze maggiori se integrato con il recupero del calore di scarto [6] (Figura 3).

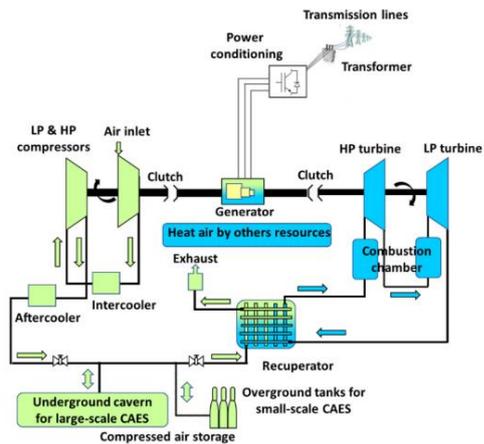


Figura 3. Rappresentazione schematica CAES [8].

- Accumulo idroelettrico a pompaggio (*Pumped energy storage*): principalmente conosciuto come PHEs, è la tecnologia di accumulo più matura e diffusa; sfrutta l'energia potenziale gravitazionale pompando acqua in quota in bacini di accumulo; l'acqua viene successivamente utilizzata per produrre energia elettrica tramite turbine sfruttando l'energia gravitazionale accumulata. Questa tecnologia offre alta efficienza di conversione (70–80%), lunga durata di accumulo e grande capacità, ma è limitata da vincoli geografici. Pur essendo una tecnologia matura, si stanno studiando possibili miglioramenti attraverso l'impiego di turbine a velocità variabile, PHEs sotterraneo e integrazione con acque reflue per ridurre l'impatto ambientale [6] (Figura 4).

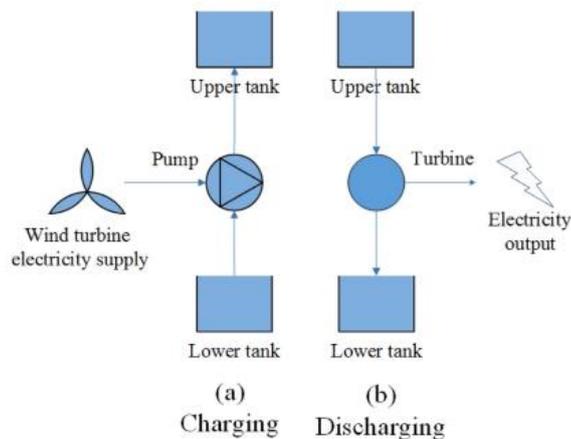


Figura 4. Rappresentazione schematica PHEs [6].

- Accumulo magnetico di energia (*Magnetic energy storage*): conosciuto anche come SMES (*Superconducting Magnetic Energy Storage*), è una tecnologia che prevede di immagazzinare energia elettrica in campi magnetici generati da bobine superconduttrici. Offre risposta ultra-rapida e alta efficienza, ma è limitato dai costi elevati dovuti ai sistemi criogenici richiesti per la superconduttività [6] (Figura 5).

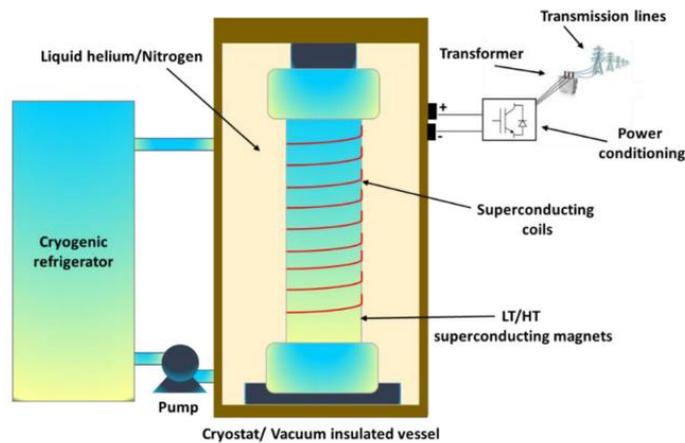


Figura 5. Rappresentazione schematica SMES [8].

- Accumulo chimico e a idrogeno (*Chemical and hydrogen energy storage*):

si basa sulla produzione di idrogeno tramite elettrolisi per l'accumulo di energia e la successiva trasformazione in elettricità o calore tramite celle a combustibile che scindono l'idrogeno liberandone l'energia chimica. L'idrogeno può essere immagazzinato come gas, come liquido o in portatori solidi (es. idruri metallici). Questo metodo è particolarmente rilevante per immagazzinare e utilizzare l'elettricità in eccesso derivante da fonti rinnovabili. Le celle a combustibile sono dispositivi di conversione efficienti e a basse emissioni, sebbene restino sfidanti in termini di infrastruttura e costi di stoccaggio dell'idrogeno [6] (Figura 6).

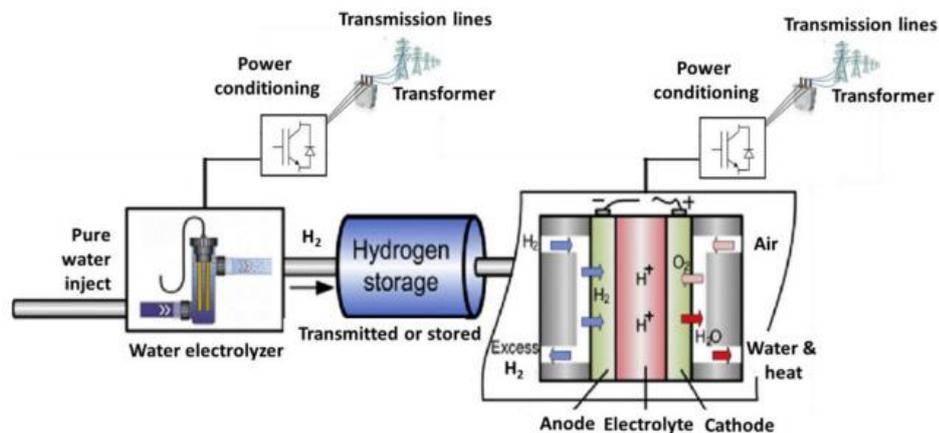


Figura 6. Rappresentazione schematica accumulo a idrogeno [8].

- Accumulo di energia termica (*Thermal energy storage, TES*):
 questi sistemi accumulano energia termica e la rilasciano successivamente sotto forma di calore; sono suddivisi in tre branche principali in base al meccanismo di stoccaggio dell'energia, cioè calore sensibile, calore latente e accumulo termochimico. I sistemi TES trovano applicazione in edifici e reti di teleriscaldamento, tipicamente in accoppiamento con impianti solari termici o con sistemi di recupero del calore di scarto di processi industriali [6] (Figura 7).

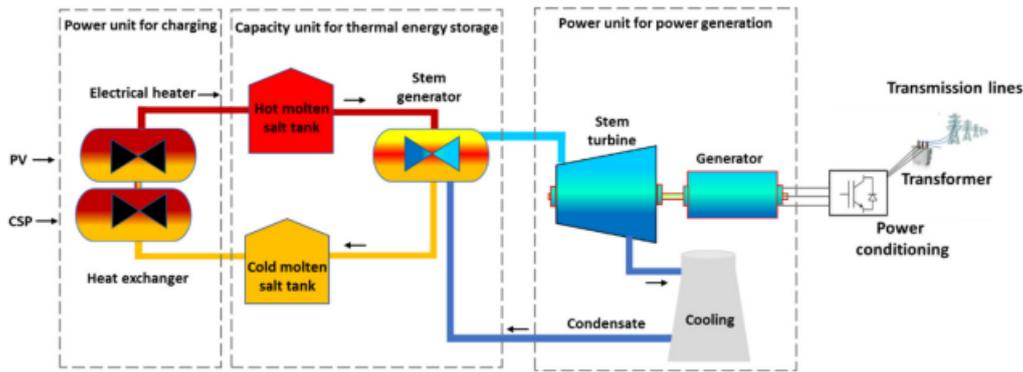


Figura 7. Rappresentazione schematica TES [8].

Prima di passare ad una descrizione più dettagliata delle tecnologie TES, è utile soffermarsi su alcune considerazioni generali.

Le tecnologie ES sono elementi cruciali nell' integrazione dei sistemi energetici moderni basati su fonti rinnovabili, contribuendo a migliorarne la flessibilità, l'affidabilità e la sostenibilità. L'aumento della discrepanza tra offerta e domanda energetica, causato dalla natura intermittente di fonti come il fotovoltaico, il solare termico e l'eolico, rende l'accumulo di energia essenziale per la stabilità delle reti e la sostenibilità energetica a lungo termine. Nessuna tecnologia di accumulo, tuttavia, si adatta universalmente a tutte le applicazioni: la scelta ottimale dipende dal bilanciamento tra prestazioni, costi, sicurezza, impatto ambientale e complessità di integrazione [7].

I sistemi ibridi e modulari offrono soluzioni promettenti per migliorare tali criticità nello sviluppo dei futuri sistemi energetici intelligenti e a basse emissioni. Per raggiungere questo obiettivo sono essenziali innovazioni continue, accompagnate da investimenti e politiche di supporto per accelerare l'adozione globale delle tecnologie di accumulo [7].

Questa importanza risulta particolarmente evidente nei paesi in via di sviluppo, dove l'infrastruttura energetica è spesso inaffidabile o del tutto assente, soprattutto nelle aree remote, evidenziando il legame e l'interconnessione tra sviluppo sostenibile e accesso all'energia [8]. In questi contesti, i sistemi di accumulo oltre alle funzioni descritte in precedenza, sono importanti anche perché permettono di estendere l'accesso all'energia anche ad aree isolate e scollegate dalle reti di distribuzione, le cosiddette zone 'off-grid'.

Tuttavia, spesso l'implementazione di queste tecnologie viene contrastata da fattori quali gli elevati costi iniziali di investimento, la limitata consapevolezza pubblica, la difficoltà di accesso a tecnologie già mature consolidate [8].

Panoramica sistemi TES: SHS, LHS, TCHS e caratteristiche generali

Come già accennato precedentemente, le tecnologie TES immagazzinano energia (sotto forma di calore o freddo) in un mezzo di accumulo appropriato e ne permettono l'uso quando richiesto, contribuendo a bilanciare l'offerta e la domanda di energia nel tempo, migliorando l'efficienza del sistema e integrando in modo più efficace le fonti di energia rinnovabile. Esse offrono quindi maggiore flessibilità operativa e un incremento dell'efficienza energetica su diverse scale, temperature e settori.

I sistemi TES supportano quattro percorsi energetici distinti: elettricità in elettricità, elettricità in calore, calore in elettricità e calore in calore. Possono accumulare energia proveniente da diverse sorgenti quali l'energia solare termica e i cascami termici industriali, o essere alimentate da tecnologie come resistenze elettriche o pompe di calore. Questi sistemi permettono poi un rilascio dell'energia immagazzinata quando necessario, minimizzando sprechi e costi [9].

I sistemi TES sono sempre stati presenti e utilizzati nella storia umana, prima in forme più semplici, oggi in modalità tecnologicamente avanzate e innovative. Storicamente, H. Ö. Paksoy [10] fa risalire il primo utilizzo di tecnologie TES alla raccolta e conservazione di ghiaccio e neve per la refrigerazione e la conservazione degli alimenti. Civiltà antiche, tra cui i Persiani e alcune comunità giapponesi, utilizzavano ghiacciaie per il raffreddamento durante tutto l'anno. Successivamente, nel XX secolo, emersero le pompe di calore geotermiche, con la prima installazione ad Indianapolis nel 1945, concetto che successivamente si evolse in sistemi di accumulo termico in falda acquifera (ATES – *Aquifer Thermal Energy Storage*). Un altro esempio moderno è rappresentato dal Canada, che con i suoi sistemi di raffreddamento tramite acqua di lago profonda (*Deep Lake Water Cooling*, DLWC) a Toronto e il sistema *Fabrikaglace* (che congela sottili strati d'acqua tramite aria esterna e li accumula in grandi blocchi di ghiaccio), mostra come sia possibile combinare tecnologie moderne con risorse naturali. Tuttavia, l'interesse di questo lavoro di tesi è focalizzato sul riscaldamento e non sul raffreddamento.

In sintesi, il funzionamento dei sistemi TES si divide in tre fasi principali: carica, stoccaggio e scarica [11].

I sistemi possono avere tempi di stoccaggio molto diversi, sia accumulo a breve termine (applicazioni da giornaliere a settimanali) sia a lungo termine (applicazioni stagionali).

Le tecnologie TES possono essere classificate anche in base al range di temperatura in cui operano [9]:

- Bassa temperatura (<20 °C): utilizzate per raffreddamento e refrigerazione; prevale l'accumulo tramite ghiaccio.
- Temperatura media (20–150 °C): comune in applicazioni per riscaldamento di ambienti pubblici, privati o industriali e per alcune applicazioni tecnologiche ed industriali; si usano acqua e materiali a cambiamento di fase.
- Alta e altissima temperatura (>150 °C): adatte alla produzione di energia termica (grazie alle alte temperature di accumulo che permettono una maggiore quantità di calore stoccato da riconvertire) e allo sfruttamento per processi industriali; vengono impiegati materiali solidi e sali fusi.

Per valutare le prestazioni dei sistemi TES, si utilizzano diversi indicatori chiave di prestazione (*Key Performance Index*, KPI) [11]:

- Tecnici: densità energetica, durata dello stoccaggio, efficienza, potenza e capacità.
- Economici: costi di investimento (CAPEX), costi operativi (OPEX), livello di maturità tecnologica (TRL).
- Ambientali: potenziale di riscaldamento globale (GWP), tossicità, impatti sul ciclo di vita.

A loro volta i più rilevanti a livello pratico risultano essere:

- Capacità di accumulo (kWh/t): 10–50 per SHS, 50–150 per LHS, 120–250 per TCHS.
- Efficienza, velocità di carica/scarica, durata dello stoccaggio.

- Costo specifico (€/kWh), legato ai materiali di accumulo, alla loro efficienza ed alla complessità dell'impianto.

A livello applicativo, i TES interessano tutti i livelli del sistema energetico: dalla produzione di energia elettrica come supporto ai sistemi CSP (*Concentrated Solar Plants*) e altre fonti rinnovabili, alle reti di teleriscaldamento/teleraffreddamento permettendo il 'load shifting' e la decarbonizzazione delle reti termiche; dal settore industriale per catturare e riutilizzare il calore di scarto, agli edifici per migliorare la gestione energetica riducendo i consumi e aumentando il comfort termico ed abitativo [9,11].

Integrato ad un sistema solare termico CSP, il TES consente di stoccare e utilizzare l'energia raccolta anche oltre le ore di insolazione [11]. Nell'ambito edilizio, l'integrazione può essere realizzata con due approcci principali: attraverso sistemi passivi come il muro di Trombe (tecnologia di architettura bioclimatica, adatta ad aumentare il comfort termico e ridurre i consumi energetici degli edifici) o l'uso di materiali ad alta massa termica, che assorbono e rilasciano calore naturalmente, oppure con sistemi attivi, in cui i TES vengono integrati con HVAC (*Heat, Ventilation and Air Conditioning*, tecnologie che regolano temperatura, umidità e qualità dell'aria in un edificio), pompe di calore o impianti solari, per ottimizzare i carichi e aumentarne l'efficienza complessiva [11].

Le tecnologie TES possono essere suddivise in tre macrocategorie:

1.SHS - *Sensible Heat Storage* (Accumulo di calore sensibile):

$$Q = \rho \cdot V \cdot c_p \cdot \Delta T$$

L'energia è immagazzinata aumentando la temperatura di un materiale, tipicamente acqua, rocce o sali fusi. I materiali SHS devono possedere elevata capacità termica specifica e stabilità termica. È una tecnologia matura e semplice, ampiamente diffusa ed economica. Le applicazioni più comuni includono serbatoi d'acqua, sistemi a letto riempito (in cui un fluido vettore scambia calore con particelle solide) e sistemi di accumulo termico sotterraneo (UTES). È la tecnologia più adottata per applicazioni ad alta temperatura e costituisce la forma più comune di accumulo termico [12].

2.LHS - *Latent Heat Storage* (Accumulo di calore latente):

$$Q = \rho \cdot V \cdot L + \rho \cdot V \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Utilizza materiali a cambiamento di fase (PCM, *Phase Change Materials*) che assorbono o rilasciano energia durante le transizioni di fase, offrendo densità energetiche superiori rispetto allo SHS. I PCM includono materiali organici (paraffine, acidi grassi), inorganici (idrati salini, metalli) ed eutettici (miscele a punto di fusione definito). I materiali candidati ad essere impiegati come PCM devono essere caratterizzati da una buona conducibilità termica e da un elevato calore di fusione, e devono essere scelti in modo tale che la loro temperatura di cambiamento di fase sia compatibile con le temperature operative desiderate. Un esempio comune di PCM è il ghiaccio [12].

3.TCHS (o TCS) - *Thermochemical Heat Storage* (Accumulo termochimico di calore):



Questa tecnologia immagazzina energia termica tramite reazioni chimiche o fisiche reversibili, come i processi di assorbimento o adsorbimento di molecole di sorbato in un materiale sorbente. Rispetto al SHS ed al LHS, il TCHS possiede densità energetiche più alte e permette l'accumulo di lunga durata senza perdite significative, ideale per applicazioni

stagionali, seppur richieda sistemi più complessi. Materiali sorbenti tipici per questo tipo di applicazioni sono zeoliti, sali idrati e MOF (*Metal-Organic Frameworks*), mentre il sorbato tipicamente è l'acqua, ma possono essere impiegati anche vapori organici come il metanolo, l'etanolo e l'ammoniaca [11,12].

Una rappresentazione grafica e schematica delle tre tecnologie è riportata in Figura 8.

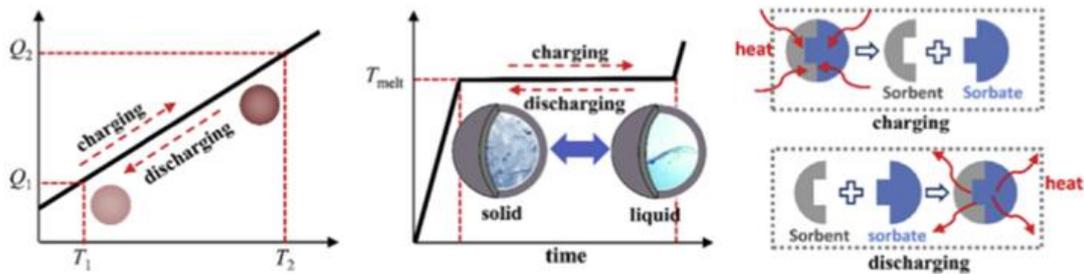


Figura 8. Confronto tra SHS (sinistra), LHS (centro) e TCHS (destra) [12].

LHS e TCHS rappresentano le tecnologie più promettenti per il futuro, grazie alle elevate prestazioni e alla loro compattezza, soprattutto in contesti urbani e industriali.

Da un punto di vista economico ed applicativo [13], i sistemi TES migliorano l'efficienza energetica primaria nei diversi settori industriali, valorizzando il calore di scarto e integrando le fonti rinnovabili. La scelta dei materiali dipende dai profili di temperatura e dal fabbisogno energetico dei processi. I sistemi SHS risultano i più maturi e diffusi, con TRL fino a 9; mentre i sistemi LHS e TCHS offrono, densità energetiche superiori, ma al momento risultano meno sviluppati e più costosi [11,12,13]. Nonostante il potenziale tecnico e ambientale (decarbonizzazione, flessibilità, integrazione settoriale), la piena implementazione dei TES è ancora ostacolata da criticità quali gli alti costi iniziali, immaturità tecnologica (soprattutto per i TCHS) e dalla scarsa diffusione di questa tecnologia nel mondo industriale [13].

Il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) ha rilasciato, nel luglio 2023, un report che analizza lo stato attuale e il potenziale futuro dei TES [14]. L'obiettivo è raggiungere soluzioni di accumulo a lunga durata (superiore a 10 ore) economicamente vantaggiose, supportando l'iniziativa *Long-Duration Storage Shot*, che punta a una riduzione del 90% dei costi con un target di 0.05 USD/kWh entro il 2030. Il TES viene identificato come una tecnologia promettente per via del basso costo, della lunga vita utile, dell'alta densità energetica e della capacità di fornire sia calore sia elettricità. Le principali applicazioni includono l'integrazione con fonti rinnovabili con le reti di teleriscaldamento e con i cascami termici industriale, oltre alla conversione di centrali a combustibili fossili.

Negli edifici, il TES può contribuire a ridurre i picchi di carico, supportare pompe di calore e aumentare la flessibilità energetica.

Approfondimento sistemi TCHS

Come già accennato, una delle caratteristiche principali dei sistemi TCHS è la possibilità di avere perdite termiche quasi nulle, poiché il calore viene immagazzinato nel legame chimico o nelle interazioni chimico fisiche che si stabiliscono tra sorbente, tipicamente in fase solida o più raramente liquida, e sorbato, tipicamente un gas [12,15].

Le reazioni termochimiche si dividono in:

- Chemisorbimento (legami forti di tipo chimico).
- Fisisorbimento (legami deboli di tipo fisico).

A loro volta le reazioni di fisisorbimento si distinguono in:

- Adsorbimento, in cui solo la superficie del sorbente è coinvolta.
- Assorbimento, che richiede un meccanismo di diffusione del sorbato all'interno del materiale sorbente.

Fondamentali per definire questa applicazione sono i materiali sorbenti impiegati nei sistemi di accumulo termico, in particolare per lo stoccaggio stagionale a lungo termine [15]. Questi sistemi funzionano tramite reazioni reversibili tra un adsorbente (tendenzialmente un solido) e un adsorbato (tipicamente acqua in fase gas). Il processo di desorbimento immagazzina energia, mentre il processo di adsorbimento rilascia l'energia immagazzinata. Una rappresentazione schematica della tecnologia è riportata in Figura 9.

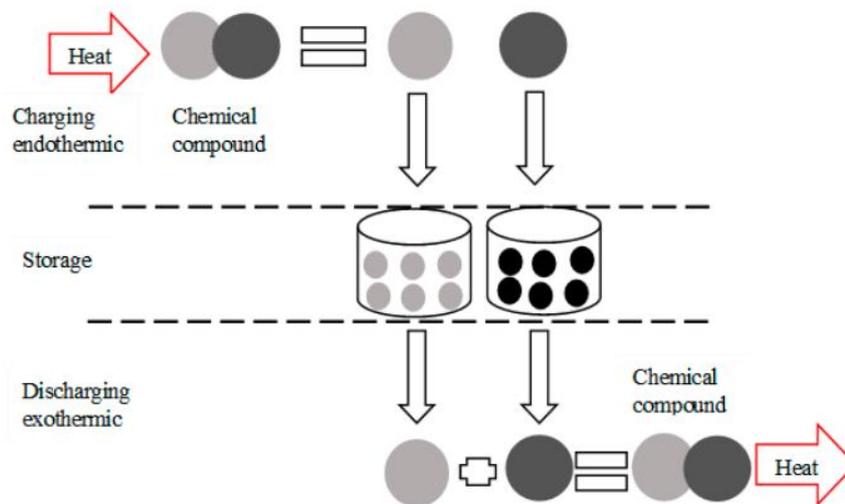


Figura 9. Rappresentazione schematica funzionamento sistema TCHS [17].

Abbiamo introdotto precedentemente i KPI dei TES, analizziamo ora quelli caratteristici dei materiali sorbenti per il TCHS [15].

- Densità di accumulo energetico (ESD) e capacità di accumulo energetico (ESC): misurate rispettivamente in MJ/m^3 e kJ/kg , indicano quanta energia può essere stoccata per unità di volume o massa.
- Temperatura di carica: temperatura necessaria per dissociare la coppia sorbente-sorbato, compatibile con fonti rinnovabili (idealmente $\leq 150\text{ }^\circ\text{C}$).
- Conducibilità termica: fondamentale per l'efficienza di scambio termico, ma spesso bassa nei materiali porosi.
- Ciclabilità e durata: numero di cicli di carica/scarica che il materiale può sopportare senza perdita significativa di performance (si stima una durata utile di circa 20 anni).
- Costo specifico (SCC^{-1}): espresso in €/kWh o USD/kWh , misura quanta energia termica può essere stoccata per unità di costo.

La coppia sorbente-sorbato ideale dovrebbe quindi avere una temperatura di carica $\leq 150\text{ }^\circ\text{C}$, un'elevata densità e capacità di accumulo, una lunga durata e stabilità, e un basso costo specifico [15].

I sistemi sorbente-sorbato possono essere classificati in tre categorie principali, in base al tipo di reazione coinvolta [16].

1. REAZIONE CHIMICA [16]

Prevede l'interazione tra materiali solidi e un sorbato gassoso, spesso vapore acqueo. Si basa su reazioni di chemisorbimento reversibile, con elevata densità energetica e possibilità di immagazzinare calore a lungo termine senza perdite. Materiali tipicamente utilizzati sono:

- Idrati salini: sali igroscopici che assorbono vapore acqueo secondo la reazione:



Essi presentano basse temperature di desorbimento e elevata densità di energia (fino a 1500–2240 MJ/m³) ma soffrono di fenomeni di deliquescenza, formazione di crepe, e instabilità durante i cicli. Anche il trasporto di massa e calore può essere ostacolato da fenomeni di occlusione dei pori da parte di conglomerati salini, con conseguenti basse potenze di scarica.

- Idrossidi metallici, carbonati e sali di ammonio: caratterizzati da maggiore stabilità termica ma da temperature di rigenerazione più elevate, adatte ad applicazioni ad alta temperatura.

2. ADSORBIMENTO SU SOLIDO [16]

Si basa su interazioni fisiche deboli (e.g. forze di Van der Waals) tra un sorbente solido poroso e il sorbato, tipicamente acqua. Mostra densità energetiche inferiori rispetto al chemisorbimento, ma offre buone proprietà di trasporto di calore e massa e stabilità idrotermale.

Tipici materiali adsorbenti sono le zeoliti (ESC fino a 810 kJ/kg, ESD fino a 446 MJ/m³), il gel di silice (ESC < 150 kJ/kg, ESD tra 54–126 MJ/m³, temperatura di carica bassa tra i 50 e i 90 °C), le MOFs (ESC >1100 kJ/kg, ESD >1100 MJ/m³, ma costi elevati, fino a 250 €/kg, e stabilità limitata) e gli aluminofosfati (AIPs, buone prestazioni iniziali, ma degrado rapido in cicli ripetuti), materiali a struttura porosa con un'ampia superficie specifica.

3. ADSORBIMENTO SU LIQUIDO [16]

Coinvolge l'assorbimento di vapore acqueo da parte di soluzioni liquide igroscopiche (Esempi comuni: LiBr/H₂O, NaOH/H₂O, LiCl/H₂O). Offrono elevata capacità di accumulo energetico (ESC LiCl/H₂O può raggiungere 4387 kJ/kg) e temperature di carica moderate (40–150 °C), ma presentano problemi di cristallizzazione, corrosività, e complessità impiantistica.

I sistemi TCHS risultano particolarmente rilevanti per lo stoccaggio dell'energia solare, il riscaldamento degli edifici e il riutilizzo dei cascami industriali [17]. L'adsorbimento su liquido è utilizzato soprattutto in applicazioni di refrigerazione e climatizzazione, mentre l'adsorbimento su solido, seppur ampiamente studiato, è limitato dalla bassa quantità di sorbato adsorbibile [16,17]. L'accumulo basato su reazioni chimiche offre le più alte densità energetiche e perdite trascurabili sul lungo periodo, ma soffre di limiti legati al trasferimento di calore e al degrado dei materiali che ne compromettono la stabilità [12,16,17].

Tra i materiali più promettenti figurano i sali idrati, che risultano compatibili con collettori solari a bassa temperatura (<200 °C) [17]. Questi offrono elevata densità energetica volumetrica ed i più comunemente usati e studiati sono economici e disponibili su larga scala. Tuttavia, fenomeni di degrado, bassa conducibilità termica, problemi di diffusione nel

materiale e instabilità ciclica ne limitano l'applicazione. Per ovviare a questi problemi, sono stati sviluppati materiali compositi che integrano i sali idrati con matrici porose e conduttive, come ad esempio gel di silice, zeolite, grafite espansa, schiume metalliche e argille naturali come la vermiculite. Questi compositi migliorano il trasferimento di calore e massa e stabilizzano le prestazioni nel tempo, mitigando le problematiche legate ai singoli materiali [12,16].

Le proprietà e caratteristiche di questi materiali sono una parte fondamentale di questa Tesi e verranno approfonditi successivamente.

I sistemi TCHS mostrano inoltre potenzialità per la sostenibilità e l'integrazione dei sistemi acqua-energia in ambito industriale [18]. Particolarmente interessanti sono i processi basati sulla dissociazione/sintesi dell'ammoniaca, sul ciclo del calcio (*calcium looping*, 650-900 °C) e sui cicli redox degli ossidi metallici (fino a 2000°C), soprattutto se integrati con fonti rinnovabili o con calore industriale residuo.

Un esempio significativo è il ciclo del calcio, già integrabile in impianti solari ibridi che combinano sistemi CSP e fotovoltaici [19]. In questo caso, l'impianto CSP guida la decomposizione endotermica del carbonato di calcio (CaCO_3) in ossido di calcio (CaO) e CO_2 a 900 °C. Il CaO viene immagazzinato in un serbatoio e successivamente reagisce con la CO_2 in un processo esotermico di carbonatazione, rilasciando calore per la generazione elettrica. L'integrazione con il fotovoltaico permette di produrre elettricità durante il giorno, mentre l'unità TCHS accumula energia da rilasciare in periodi di bassa insolazione o durante la notte, migliorando così la programmabilità e l'affidabilità.

Questo è solamente un esempio delle potenzialità delle tecnologie TCHS per aumentare la disponibilità e l'affidabilità delle risorse rinnovabili in un contesto di transizione energetica verso fonti più sostenibili. Tuttavia, in questo lavoro di tesi ci concentreremo principalmente su soluzioni che operano a temperatura media.

Sistemi di accumulo e ciclo termodinamico

Sistemi di Accumulo

I reattori TCHS sono una parte fondamentale del sistema di accumulo, sebbene ancora in gran parte tecnologicamente immaturi. Essi si dividono in sistemi aperti e chiusi: quelli aperti utilizzano l'aria proveniente dall'ambiente circostante, mentre quelli chiusi impiegano circuiti a fluido sigillati, prevalentemente in vuoto [20]. I primi sono più semplici ed economici, ma limitati dall'impossibilità di controllare umidità e temperatura dell'aria in ingresso nel sistema; i secondi, invece, garantiscono prestazioni migliori e maggiore controllo delle condizioni operative, a fronte però di maggiore complessità ingegneristica e costi più elevati.

I sistemi aperti utilizzano aria umida ambientale a pressione atmosferica, semplificando il design dell'impianto, e combinando fluido termovettore e gas reattivo in un unico flusso. Il trasferimento di massa, limitato dalla perdita di pressione nel letto, può essere migliorato aumentando la permeabilità di quest'ultimo. Questi sistemi possiedono una potenza termica specifica leggermente superiore rispetto ai sistemi chiusi a parità di condizioni, con valori che soddisfano i requisiti tipici per gli edifici residenziali (0.3–0.7 W/kg) [12,20,21].

I sistemi chiusi, invece, operano a pressione ridotta e permettono al solido adsorbente di reagire con vapore acqueo puro in condizioni di basso vuoto. Questi reattori richiedono componenti aggiuntivi come evaporatori, condensatori e scambiatori interni ed offrono maggiore controllo delle condizioni operative, affidabilità, compatibilità con sorbenti sensibili o che possono produrre gas tossici e prestazioni più stabili, ma comportano maggiore

complessità ingegneristica e costi più elevati [12,20,21]. Una rappresentazione schematica tra i due sistemi è riportata in Figura 10.

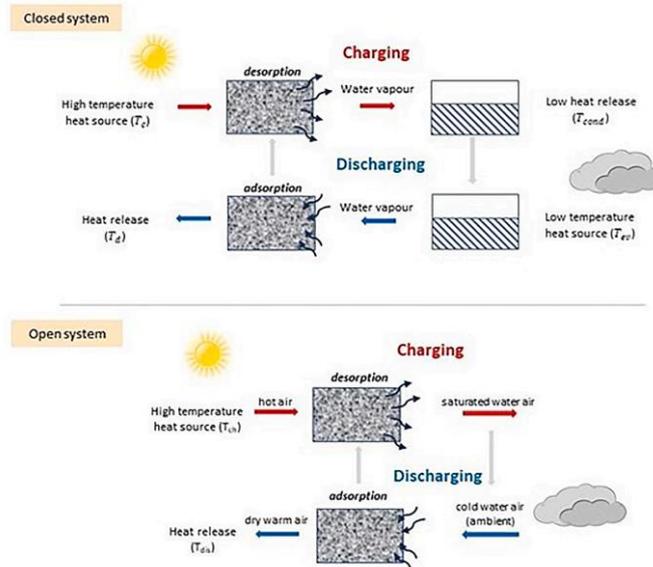


Figura 10. Rappresentazione schematica sistema chiuso (sopra) e sistema aperto (sotto) [15].

Le configurazioni dei reattori includono letti fissi, letti fluidizzati e soluzioni modulari. I letti fissi sono adatti al riscaldamento solare (in moduli in sistemi chiusi o direttamente esposti a luce solare diretta in sistemi aperti) grazie ai benefici di stratificazione che permettono di combinare più materiali in serie, ma mostrano scarsa efficienza nello scambio termico e di massa. I letti fluidizzati migliorano la cinetica di reazione grazie a un migliore mescolamento, ma comportano perdite di carico più elevate [20,21]. Sono inoltre oggetto di studio strutture a piastre alettate, tubi spiralati e celle a nido d'ape per ottimizzare lo scambio termico [20,21]. Altri accorgimenti utili includono l'impiego di strutture porose (ad esempio le schiume metalliche) per migliorare la distribuzione del calore riducendo le perdite di pressione, e la segmentazione modulare [16].

Le principali cause di calo prestazionale degli impianti riguardano perdite di pressione, idratazione incompleta e possibili separazioni di fase. Soluzioni a queste criticità vengono individuate nei design modulari degli accumulatori, negli scambiatori ottimizzati e nell'adozione di percorsi preferenziali per il trasferimento di massa all'interno dei reattori [16,20].

Infine, particolare attenzione è rivolta all'acqua come fluido di lavoro, per l'elevato calore latente, la sicurezza e la non tossicità, sebbene la sua bassa pressione di vapore nei limiti le applicazioni a basse temperature, risulta un materiale promettente per lo sviluppo di sistemi economici e non eccessivamente impattante [17].

Il TES presenta dunque un potenziale significativo nei settori residenziale, commerciale, industriale ed elettrico. Nei paesi emergenti l'integrazione del TES sin dalla fase di progettazione delle infrastrutture può favorirne la diffusione. Nelle economie mature, invece, saranno cruciali il tasso di ristrutturazione edilizia e il supporto normativo. Le applicazioni con maggior impatto includono l'integrazione dell'energia solare, il teleriscaldamento, il recupero del calore industriale e il raffrescamento passivo [12,16].

Ciclo Termodinamico

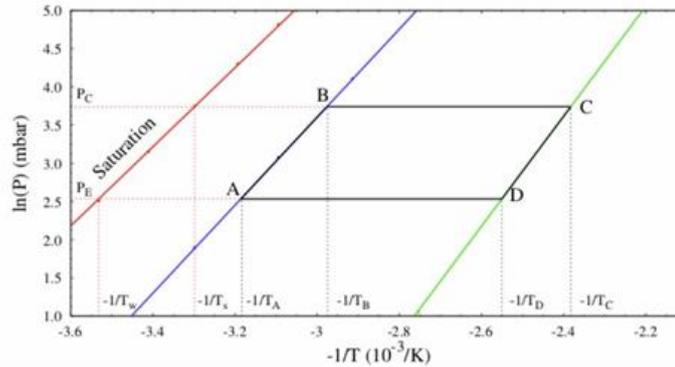


Figura 11. Rappresentazione grafica ciclo termodinamico [23].

Il ciclo termodinamico è comunemente rappresentato tramite un diagramma sul piano di Clapeyron, con il logaritmo della pressione ($\ln(p)$) sulle ordinate, e l'inverso della temperatura ($-1/T$) sulle ascisse. Le linee orizzontali rappresentano delle isobare, mentre quelle inclinate rappresentano delle isosteriche, curve a volume specifico e densità del fluido costanti con assorbimento d'acqua fisso, rappresentano l'entalpia isosterica di adsorbimento (la variazione di entalpia associata all'aggiunta di una quantità infinitesima di sostanza adsorbita su una superficie) [22].

Dal grafico (Figura 11) si possono ricavare due valori di pressione e sei temperature, alcune delle quali definiscono i limiti del ciclo termodinamico di carica/scarica:

- PE, PC – Pressioni di esercizio:
 - PE: correlata alla temperatura ambiente fredda (TW), rappresenta la pressione a cui avviene l'adsorbimento, che corrisponde alla scarica del sistema.
 - PC: correlata alla temperatura ambiente calda (TS), rappresenta la pressione a cui avviene il desorbimento, che corrisponde alla carica del sistema.
- TW (T_{inverno}): temperatura ambiente fredda (W = winter), dipende dalla posizione geografica del sistema di accumulo, ed è correlata a PE.
- TS (T_{estate}): temperatura ambiente calda (S = summer), anch'essa dipendente dalla localizzazione del sistema, ed è correlata a PC.
- TA: temperatura del dissipatore di calore (*heat sink*), ovvero la temperatura che il sistema deve garantire come minimo utile per il riscaldamento, corrisponde alla temperatura di scarica del sistema.
- TB (o TS1): temperatura di generazione della reazione di desorbimento, associata alla variazione di energia libera di Gibbs ΔG [23].
- TC: temperatura della sorgente termica, cioè la temperatura di carica del sistema.
- TD (o TS2): seconda temperatura di generazione della reazione di adsorbimento, anch'essa legata a ΔG .

I punti A e C dipendono dalle condizioni al contorno termodinamiche che vengono imposte al sistema, come ad esempio la temperatura di carica e scarica del materiale, mentre B e D dipendono dalla coppia adsorbente-adsorbato, e determinano l'inclinazione delle curve isosteriche.

Il ciclo si articola in due fasi principali:

- BC: desorbimento dell'acqua – processo di carica.
- DA: assorbimento dell'acqua – processo di scarica.

Le temperature TS1 e TS2 possono essere ricavate dalla seguente equazione della variazione dell'energia libera di Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

dove:

- ΔH è la variazione di entalpia,
- ΔS la variazione di entropia,
- T la temperatura assoluta.

Più elevata è la quantità di vapore acqueo coinvolta nei processi di adsorbimento e desorbimento, maggiore sarà il calore accumulato o rilasciato dal sistema.

2.CSPM: Composite Salt-inside Porous Matrix

Come già accennato nel capitolo precedente, molti e diversi materiali vengono studiati e utilizzati per applicazioni in sistemi TES; tuttavia, ognuno presenta specifiche limitazioni e criticità. Da un punto di vista economico, ambientale e di diponibilità, i sali idrati igroscopici risultano tra i materiali più interessanti, grazie anche all'alta densità energetica. Tuttavia, problemi di deliquescenza, aggregazione cristallina, rigonfiamento e instabilità ciclica ne limitano l'impiego come materiale puro. Per questo motivo, e per migliorare alcune proprietà intrinseche dei sali, come la bassa conducibilità termica e la stabilità strutturale, sono stati sviluppati diversi materiali compositi.

Materiali compositi e CSPM per il TCHS

Lo scopo dei materiali compositi è quello di includere i cristalli di sale idrato all'interno di una matrice porosa in modo da stabilizzarli e limitarne la deliquescenza e l'aggregazione. La matrice ha inoltre funzione strutturale e di supporto al materiale, migliora la conducibilità termica e le proprietà di trasporto di calore e massa, permettendo un aumento delle cinetiche di reazione [15].

Tra i materiali compositi sviluppati, i più interessanti e attrattivi risultano essere i CSPM (*Composite Salt-inside Porous Matrix*), costituiti da matrice porosa in cui all'interno viene disperso il sale igroscopico.

Il primo riferimento a questa tipologia di materiale si trova nell'articolo del 2006 '*New composite sorbents of water and ammonia for chemical and adsorption heat pumps*', di Aristov e Vasiliev [24], dove vennero presentati e sviluppati materiali compositi innovativi per migliorare le prestazioni delle pompe di calore chimiche e ad adsorbimento operanti con acqua e ammoniaca. Per la prima volta vennero proposte matrici porose, come gel di silice, vermiculite espansa e materiali carboniosi, per incorporare sali igroscopici. I compositi mostrarono una maggiore capacità di assorbimento dell'acqua rispetto ai sali puri e una migliore stabilità ciclica, dimostrando la loro promettente applicabilità per pompe di calore destinate al riscaldamento ed al raffrescamento. Vennero inoltre proposti per lo stoccaggio di calore a bassa temperatura e il condizionamento ambientale.

Successivamente, nel 2012, nell'articolo '*Composites "salt inside porous matrix" for adsorption heat transformation: A current state-of-the-art and new trends*', di Gordeeva e Aristov [25], fu introdotto per la prima volta il termine CSPM. Lo studio forniva una revisione dei compositi porosi contenenti idrati salini dispersi, con particolare attenzione allo stoccaggio termochimico e alle tecnologie di trasformazione del calore basate sull'adsorbimento. Tra le matrici considerate vi erano gel di silice, zeoliti, allumina, carboni attivi, grafite espansa, vermiculite, attapulgite e schiume metalliche. La scelta del supporto risultava determinante per la cinetica di adsorbimento, la conducibilità termica e la durabilità ciclica. I compositi vennero valutati nel contesto delle pompe di calore ad adsorbimento, dello stoccaggio stagionale di energia termica e del riscaldamento domestico, con densità energetiche comprese tra 0.8 e 1.5 kWh/kg, in grado di fornire temperature adeguate al riscaldamento ambientale e alla produzione di acqua calda.

Da allora, l'interesse verso i CSPM è cresciuto costantemente. Oggi sono considerati tra i materiali più promettenti e attrattivi per ottenere sistemi efficienti e stabili, sebbene rimangano ancora criticità da risolvere. I CSPM vengono studiati soprattutto in applicazioni a bassa temperatura, come lo stoccaggio solare stagionale, il riscaldamento degli ambienti e la produzione di acqua calda sanitaria [26].

Gli idrati salini offrono elevate densità energetiche, che spesso superano 2 GJ/m³, ma soffrono, se utilizzati puri, di scarsa stabilità ciclica, deliquescenza, rigonfiamento, segregazione di fase, bassa conducibilità termica e bassa funzione strutturale. L'inclusione in matrici porose consente di migliorare il trasferimento di calore e massa, prevenire la perdita o la fusione del sale, ridurre il degrado meccanico e stabilizzare la distribuzione del sale. In questo modo si aumenta la durabilità ai cicli e la stabilità meccanica e termica complessiva [27] (Figura 12).

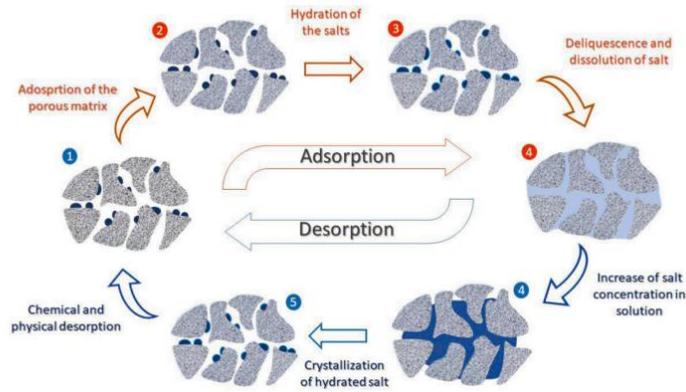


Figura 12. Rappresentazione del meccanismo di funzionamento di materiali CSPM [15].

Le diverse matrici ospiti vengono sistematicamente classificate in gruppi: materiali a base di carbonio (carbone attivo, nanotubi, grafite espansa), alluminosilicati (zeoliti), silicati (gel di silice), argille naturali (bentonite, vermiculite) e materiali avanzati come i MOF, particolarmente promettenti ma ancora molto costosi.

Accanto agli indicatori già discussi nel Capitolo 1, i CSPM presentano alcuni KPI specifici [26]:

- Capacità di assorbimento dell'acqua (*water uptake*): parametro fondamentale per caratterizzare i materiali CSPM, indica il rapporto adimensionale tra i grammi di acqua adsorbiti dal materiale composito e i grammi di materiale secco utilizzati per l'adsorbimento.
- Densità di accumulo energetico (gravimetrica e volumetrica): le densità energetiche gravimetriche dei sistemi più promettenti si collocano spesso tra 0.8 e 1.5 kWh/kg, mentre le densità volumetriche possono raggiungere 1–2.5 GJ/m³.
- Intervallo di temperatura di idratazione/disidratazione: i processi di idratazione e disidratazione tipicamente avvengono tra 40 e 120 °C.
- Efficienza di trasferimento di massa e calore: rispettivamente indici della capacità del materiale di adsorbire acqua e di condurre calore, quest'ultima generalmente misurata tramite conducibilità termica.

Questi parametri devono essere bilanciati con robustezza meccanica e stabilità a lungo termine, per garantire applicazioni pratiche su larga scala.

Tuttavia, come è facilmente deducibile vista l'ampia gamma di materiali potenzialmente utilizzabili, sono molti e vari i fattori in grado di influenzare il comportamento di accumulo termico dei CSPM.

I principali fattori che influenzano le prestazioni dei compositi sono [27]:

- Dimensione dei pori: pori più grandi (8–10 nm) favoriscono la dispersione del sale, mentre pori più piccoli (2–3 nm) migliorano la cinetica di reazione per alcuni sali.
- Conducibilità termica: supporti carboniosi, come nanotubi e grafite espansa, ne aumentano significativamente l'efficienza.
- Contenuto salino: occorre un equilibrio; infatti, un contenuto eccessivo incrementa la densità energetica ma può ostruire i pori e ridurre l'efficienza.
- Diffusione del vapore acqueo: forti legami idrogeno e morfologie cristalline anisotrope (in sali come MgSO₄ e CaCl₂) possono ostacolare la mobilità dell'acqua.

Il successo applicativo dipende dall'ottimizzazione del caricamento di sale, che deve massimizzare la densità di accumulo senza ostruire e compromettere la rete porosa [24].

Nonostante i progressi, permangono sfide nel passaggio dai materiali a scala di laboratorio a sistemi industriali. Problemi come la distribuzione non uniforme del sale, l'agglomerazione, il degrado dei leganti e la perdita di porosità durante i cicli rimangono criticità da risolvere. Inoltre, aspetti economici e ambientali, tra cui costi delle materie prime, tossicità e riciclabilità, devono essere integrati nella progettazione dei materiali e nell'ottimizzazione dei sistemi.

Un recente filone di ricerca esplora l'utilizzo di matrici cementizie porose come supporti per CSPM [28]. L'impiego di materiali cementizi porosi consente infatti di combinare le proprietà caratteristiche tipiche dei materiali da costruzione ai sali idrati, stabilizzandone le proprietà e limitandone alcune criticità intrinseche, aprendo così alla possibilità di integrare direttamente i sistemi di accumulo negli edifici.

Lavagna et al. (2020) hanno proposto l'impiego del solfato di magnesio ($MgSO_4$) in matrici cementizie porose, con l'obiettivo di ottenere materiali termoattivi a basso costo [28]. I risultati hanno evidenziato una buona stabilità meccanica, un comportamento ciclico soddisfacente e una compatibilità intrinseca con applicazioni edilizie. Pur con densità energetiche moderate (circa 300 kJ/kg), i compositi hanno dimostrato di poter fornire una capacità di accumulo sufficiente per il riscaldamento passivo degli edifici.

L'aspetto più rilevante è la possibilità di impiegare i cementi porosi non solo come supporto del sale, ma come veri e propri componenti edilizi multifunzionali. Ciò consentirebbe di trasformare elementi edilizi non portanti in dispositivi di accumulo termico, integrando funzioni strutturali e di stoccaggio del calore.

I vantaggi principali risiedono nella economicità delle materie prime, nella facilità di produzione e nella compatibilità ambientale, che rendono queste soluzioni particolarmente adatte alla scala edilizia e urbana. Restano tuttavia da affrontare criticità legate alla densità energetica ancora inferiore rispetto ad altre matrici e alla necessità di ottimizzare la microstruttura per migliorare la conducibilità termica e la durabilità ciclica.

In prospettiva, i CSPM a base cementizia rappresentano un approccio innovativo e potenzialmente rivoluzionario per lo sviluppo di edifici energeticamente efficienti, nei quali l'involucro stesso potrebbe diventare un sistema di accumulo termico attivo.

Sintesi e preparazione CSPM

Le tecniche di sintesi e preparazione dei materiali CSPM rivestono un ruolo cruciale, poiché influenzano direttamente la distribuzione del sale all'interno della matrice porosa, la sua stabilità ciclica e le prestazioni complessive del materiale.

Il metodo di sintesi prevede l'impregnazione o la cristallizzazione *in situ* dei sali all'interno della struttura porosa, garantendo una buona dispersione e un migliore contatto tra la fase reattiva e il sorbato gassoso, in modo da ottenere una dispersione uniforme e sufficiente del sale. Questa stabilizzazione strutturale riduce i rischi di agglomerazione e perdita, migliorando al contempo la cinetica di adsorbimento [24]. Il metodo di sintesi ottimale dipende ovviamente dalla struttura porosa in cui si disperde la soluzione salina.

Tra le tecniche più diffuse e utilizzate per sintetizzare i materiali CSPM si ricordano [26, 27]:

Impregnazione per soluzione (*incipient wetness impregnation*): la tecnica più comune; dopo un'essiccazione preliminare della matrice, si prepara una soluzione acquosa del sale con concentrazione controllata. A questo punto esistono due varianti:

- 1) Impregnazione a secco (*dry impregnation*): la soluzione viene aggiunta goccia a goccia al materiale poroso, in volume uguale a quello delle porosità, fino a riempirle completamente. Processi di adsorbimento e desorbimento della soluzione salina possono però causare una distribuzione non omogenea della fase attiva all'interno della matrice.

- 2) Impregnazione umida (*wet impregnation*, *Figura 13*) o per immersione (*soaking method*): si usa un volume maggiore di soluzione; la matrice viene immersa nella soluzione salina per un tempo prefissato, adeguato a permettere l'adsorbimento della soluzione nei pori. È un metodo semplice, ma meno controllato: può portare a deposizione irregolare e maggiore segregazione di sale in superficie, richiedendo un ulteriore passaggio di filtrazione. Alla fine, la soluzione in eccesso viene rimossa.

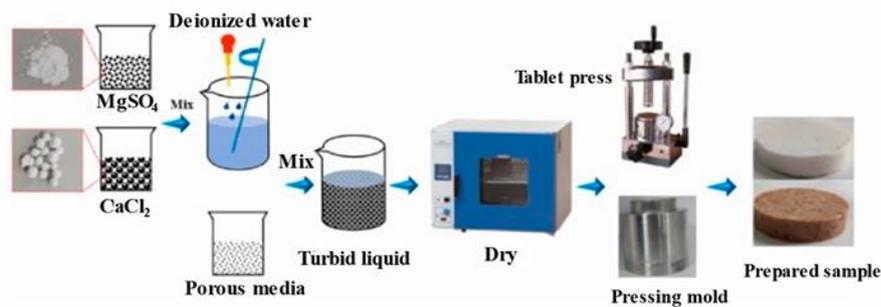


Figura 13. Rappresentazione schematica wet impregnation [27].

Successivamente si effettua una ulteriore essiccazione finale (a temperatura controllata) per far evaporare l'acqua della soluzione salina, lasciando il sale distribuito nei pori. Questa tecnica permette un controllo preciso del contenuto salino, ma comporta rischi quali possibili cristallizzazioni superficiali o intasamento dei pori se la concentrazione è troppo alta.

Altre varianti di questa tecnica sono:

- 3) Caricamento sottovuoto (*vacuum-assisted impregnation*): variante dell'impregnazione umida. La matrice porosa viene posta sottovuoto per rimuovere l'aria dai pori, poi viene fatta entrare la soluzione salina: la depressione favorisce una penetrazione completa. Spesso combinata con impregnazione incipiente per caricare in profondità anche pori poco accessibili.
- 4) Incapsulamento (*encapsulation method*, *Figura 14*): usa un processo di spray-drying in cui la soluzione salina viene spruzzata nella struttura del reticolo portando alla formazione di un materiale composito *core-shell* costituito da sale (nucleo) e reticolo (guscio). I composti ottenuti vengono successivamente essiccati in forno per garantire una completa disidratazione. Questo metodo è spesso utilizzato per la combinazione di matrici MOF e idrati salini.

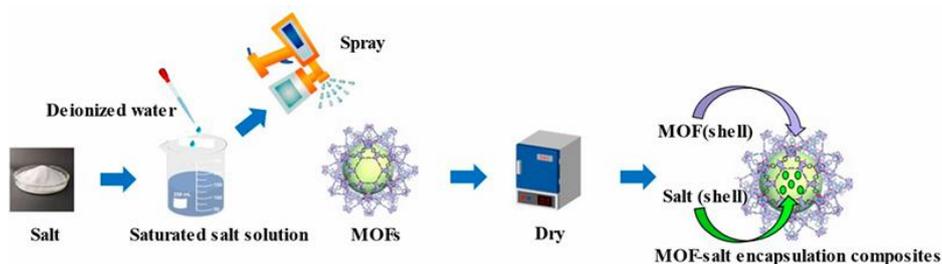


Figura 14. Rappresentazione schematica incapsulamento [27].

- 5) Schiumatura (*foam synthesis method*, *Figura 15*): utilizzata principalmente per matrici macro-porose in schiuma di silicone. Il processo di preparazione prevede l'utilizzo di un polimero con elevata permeabilità al vapore acqueo per formare una schiuma siliconica come matrice ospite per i sali; successivamente, i sali vengono miscelati con la matrice di silossano fino a

ottenere una sospensione omogenea; infine, la reazione di schiumatura dei compositi viene eseguita in forno a temperatura controllata.



Figura 15. Rappresentazione schematica schiumatura [27].

- 6) Metodo a solvente non acquoso / solvent exchange: impiegato per evitare il rigonfiamento della matrice o l'idratazione indesiderata. Utilizza solventi organici: il sale è introdotto sotto forma di soluzione in un solvente "compatibile", poi scambiato/evaporato lasciando il sale all'interno. Permette una dispersione più uniforme, riducendo la formazione di agglomerati.
- 7) Metodo "salt precipitation in situ": una soluzione contenente gli ioni precursori diffonde nella matrice, e, successivamente, viene indotta la precipitazione del sale direttamente nei pori (ad esempio per reazione chimica o variazione del solvente). Questo approccio riduce la cristallizzazione esterna e migliora la distribuzione nei micro/mesopori, consentendo di ottenere cristalli nanometrici ben confinati.

Una variante di quest' ultima tecnica è stata sviluppata dal dipartimento DISAT del Politecnico di Torino [28]. Questa tecnica di sintesi, che approfondiremo successivamente, rappresenta un'ulteriore, innovativo ed efficace metodo di sintesi *in situ*, appositamente ideato per la preparazione di materiali cementizi CSPM: sarà adottata per la preparazione di tutti i materiali e campioni investigati in questo lavoro di tesi.

Concludiamo questo capitolo investigando i metodi di fabbricazione. La ricerca, fino ad ora, si è concentrata prevalentemente sull'ottimizzazione e sulla stabilità dei sistemi su scala da laboratorio; di conseguenza, le possibili vie di produzione per modellare i materiali TCHS in configurazioni di reattori scalabili ed efficienti rimangono limitate e non completamente esplorate.

Valutazioni preliminari indicano che tecniche di produzione e formatura come estrusione, metodi sol-gel, pellettizzazione assistita da leganti, granulazione, impregnazione ed essiccazione a spruzzo sono considerate promettenti. Ad esempio, l'estrusione consente di produrre compositi strutturati con porosità e resistenza meccanica controllate, mentre i metodi di impregnazione risultano adatti per integrare i sali in supporti porosi ad alta superficie specifica. La manifattura additiva (stampa 3D) è presentata come un approccio emergente per creare geometrie ottimizzate, atte a migliorare il trasferimento di calore e massa [26].

Le strategie di ottimizzazione strutturale, come la modulazione della distribuzione dimensionale dei pori, l'introduzione di porosità gerarchica o l'impiego di strutture porose ibride (come MOF, nanotubi di carbonio, grafene), sono evidenziate come nuove tendenze per migliorare le proprietà di trasporto e le prestazioni termiche. È inoltre sottolineata l'importanza di modellare i materiali in geometrie pratiche, come pellet, rivestimenti e monoliti, per scalarne l'impiego in reattori reali [25].

3. Cemento Portland

Come può essere intuibile degli argomenti trattati fino ad ora, in questo lavoro di tesi verranno preparati e caratterizzati dei materiali CSPM a matrice cementizia per applicazioni TES. Saranno dunque due i materiali impiegati per preparare i nostri compositi: il cemento, che sarà la matrice, e il sale idrato igroscopico, che sarà la fase dispersa. Iniziamo quindi approfondendo il primo dei due ingredienti necessari a preparare i nostri CSPM: il cemento.

Cemento Portland: composizione, processo di idratazione e proprietà

Secondo la norma europea UNI EN 197-1:2011 [29], *“Un cemento è un legante idraulico, cioè un materiale inorganico finemente macinato che, quando viene mescolato con acqua, forma una pasta che fa presa e indurisce tramite reazioni e processi di idratazione e che, dopo l’indurimento, mantiene la sua resistenza e stabilità anche sott’acqua”*.

In maniera ancora più sintetica e semplificata, il cemento è una pasta formata da polvere di cemento e acqua, mescolando questi due componenti si ottiene una pasta colabile semi-solida che, con il passare del tempo, indurisce fino a raggiungere le proprietà finali di durezza e resistenza. Fattori determinanti le proprietà finali del cemento sono il rapporto in massa acqua/cemento (rapporto w/c, *water/cement*), la tipologia di polvere di cemento impiegata e le caratteristiche ambientali in cui avvengono maturazione e indurimento. Altro aspetto fondamentale è il tempo di maturazione, che consente al materiale di raggiungere le sue proprietà meccaniche finali.

A livello compositivo, il materiale può essere brevemente descritto come una combinazione di silicati, alluminati e altri ossidi.

Tra le varie tipologie di cemento esistenti, il cemento Portland (PC) è sicuramente il più comune ed utilizzato, in particolare per applicazioni edilizie. [30]. Il PC è una polvere fine ottenuta dalla macinazione del clinker, un prodotto di cottura ottenuto da una miscela di calcare, argilla e sabbia, con piccole quantità di gesso, minerale naturale composto da solfato di calcio biidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), che regola i tempi di presa del cemento.

È composto da una miscela di materiali cementizi idraulici che include silicati di calcio, alluminati di calcio e ferro alluminati. Sebbene sia un materiale economico e facilmente reperibile, l’impatto ambientale dovuto alla produzione delle polveri non è trascurabile. Infatti, per ottenere la polvere di cemento, sono richiesti diversi passaggi energivori e di trasformazione: estrazione delle materie prime (principalmente calcare e argilla), frantumazione, miscelazione, formazione del clinker in forno (pirolisi, con calcinazione del carbonato di calcio in ossido di calcio e formazione di silicati e alluminati reattivi) e, infine, macinazione del clinker con il gesso. La maggior parte dell’energia utilizzata viene impiegata per la macinazione, che può consumare fino al 60% dell’ energia necessaria alla produzione del cemento [30] (Figura 16).

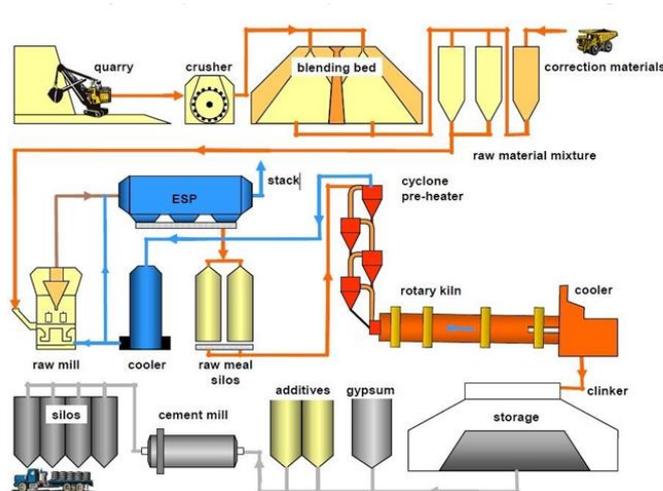


Figura 16. Schema produzione cemento [30].

Un modo per ridurre l'impatto ambientale è l'impiego crescente di materiali riciclati o di scarto, come rifiuti da costruzione e demolizione, plastiche, gomma derivante da pneumatici a fine vita e riempitivi di origine biologica, per sostituire gli aggregati naturali sia in malte che in calcestruzzi. Tali approcci possono generare materiali funzionali e con caratteristiche prestazionali migliorate, anche se spesso a scapito delle proprietà meccaniche.

Il meccanismo di idratazione e indurimento della pasta cementizia è un argomento cruciale per comprendere questa classe di materiali. La reazione di idratazione provoca una diminuzione della lavorabilità della pasta all'inizio del processo, portando alla solidificazione del materiale, fase chiamata presa iniziale. Successivamente il materiale entra nella fase di indurimento, un processo molto lento e lungo nel tempo, durante il quale il materiale sviluppa le sue proprietà meccaniche e di resistenza finali. Le condizioni ambientali (temperatura, umidità relativa e tempi di stagionatura) influenzano in modo significativo questo processo.

I principali componenti del clinker responsabili delle reazioni di idratazione sono [30]:

- C_3A (alluminato tricalcico o celite, $3CaO \cdot Al_2O_3$): reagisce rapidamente con l'acqua, soprattutto in assenza di gesso, formando idrati esagonali di alluminato di calcio; è responsabile della presa istantanea e influenza il tempo di presa. In presenza di gesso forma ettringite (solfato di calcio e alluminio idrato metastabile, Aft), che successivamente evolve verso fasi più stabili (fasi AFm, mono solfato di calcio alluminato) in funzione delle condizioni temperature ed umidità.
- C_4AF (allumino-ferrite tetracalcica o brownmillerite, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$): ha comportamento simile alla celite ma reagisce più lentamente, formando idrati ferritici e gel idrossido di ferro; influenza colore e calore di idratazione.
- C_3S (silicato tricalcico o alite, $3CaO \cdot SiO_2$): si idrata rapidamente con reazione esotermica, formando silicato idrato di calcio (C-S-H) e portlandite (CH); è la fase più reattiva e contribuisce significativamente alla resistenza iniziale.
- C_2S (silicato bicalcico o belite, $2CaO \cdot SiO_2$): si idrata più lentamente, formando anch'esso C-S-H; contribuisce soprattutto alla resistenza a lungo termine.

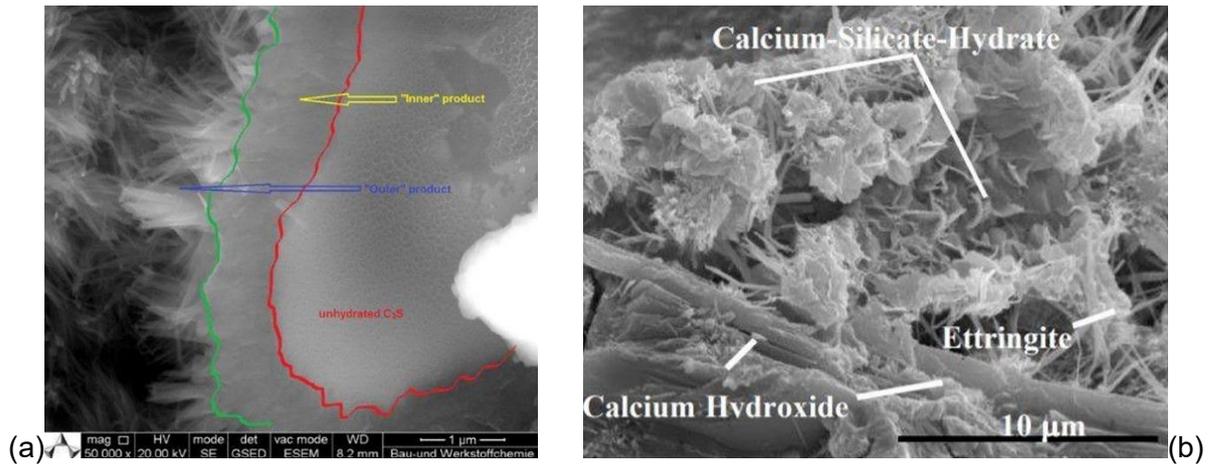
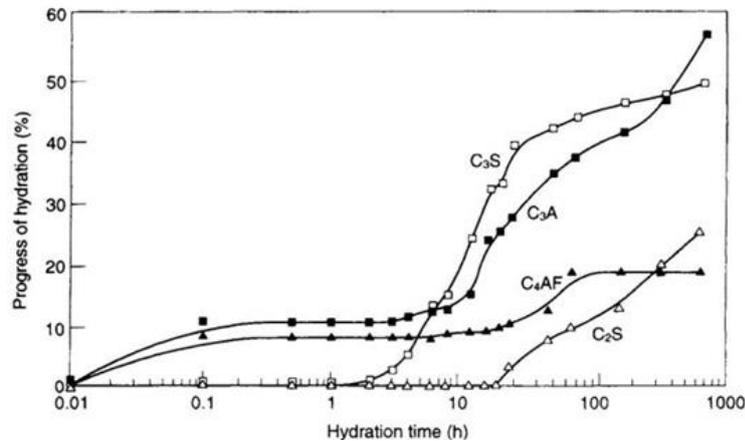


Figura 17 (a) e (b). Immagini SEM della microstruttura del cemento [30].

Storicamente, furono proposte diverse teorie di idratazione sin dal XIX secolo [31]. La teoria cristalloide attribuiva la resistenza ai prodotti cristallini di idratazione come il C-S-H, mentre la teoria colloidale la faceva derivare da gel amorfi colloidali. Teorie successive tentarono di unire le due precedenti per unificare il modello. Successivamente prevalse la teoria dello strato protettivo, secondo la quale un film di C-S-H si forma attorno alle particelle di cemento, ostacolando l'accesso dell'acqua e controllando il periodo dormiente. Tuttavia, questa spiegazione è oggi ritenuta limitata.

Attualmente, l'idratazione viene descritta come un equilibrio tra dissoluzione e sovrasaturazione, nucleazione e crescita. Risultati recenti supportano l'esistenza di siti di nucleazione condivisi tra portlandite e C-S-H, suggerendo l'idea di una crescita accoppiata [31]. Figura 17 e Figura 18 offrono una rappresentazione visiva della microstruttura del cemento e del processo di idratazione.



(a)

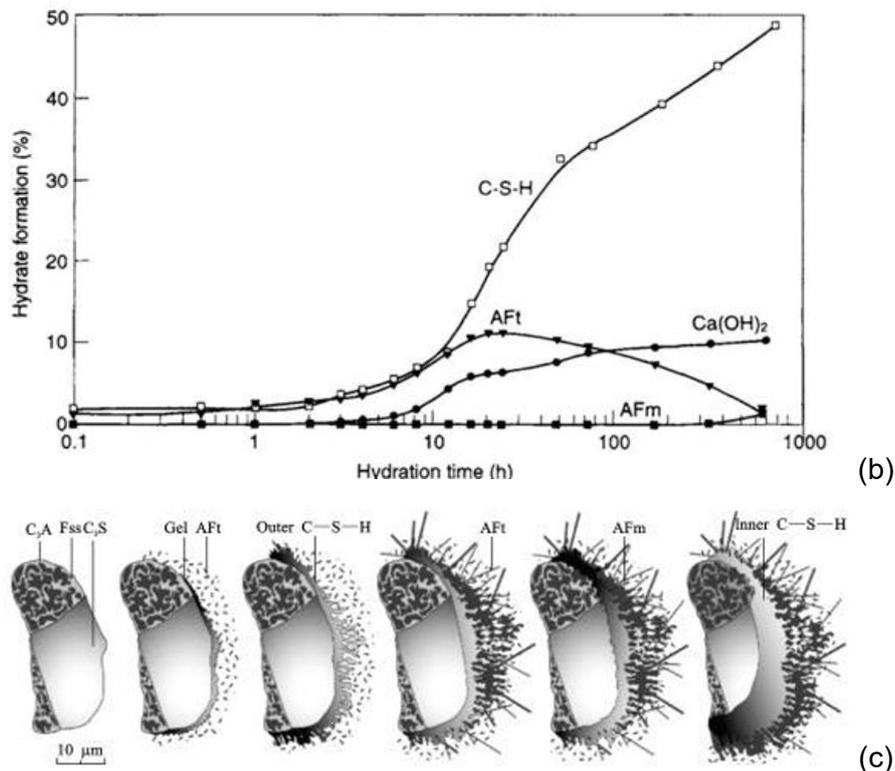


Figura 18 (a), (b) e (c). Rappresentazione dell'evoluzione del processo di idratazione del cemento [30].

La reazione di idratazione delle polveri di cemento segue un percorso cinetico multifase [30] (Figura 19), che si articola in quattro periodi:

1. Periodo pre-induttivo: avvengono la dissoluzione del gesso in soluzione e la formazione dei primi idrati (C-S-H e ettringite) attorno alle particelle di cemento.
2. Periodo di induzione (o dormiente): avviene un rallentamento temporaneo delle reazioni e del processo di idratazione, legato all'abbassamento delle cinetiche di dissoluzione di C-S-H e alite all'interfaccia.
3. Periodo di accelerazione: l'idratazione accelera nuovamente e avviene una rapida precipitazione di C-S-H e portlandite. Il C-S-H inizia a mostrare due fasi differenti: una 'esterna' (*outer-C-S-H*) meno densa e più porosa, che si forma durante le prime fasi di idratazione, ed una 'interna' (*inner-C-S-H*), più densa e compatta, favorita da bassi w/c.
4. Periodo post-accellerazione: l'idratazione rallenta a causa della sempre più limitata disponibilità di acqua e spazio. Si forma il C-S-H 'interno', il gesso viene completamente consumato, e avvengono le transizioni di fase AFt-AFm.

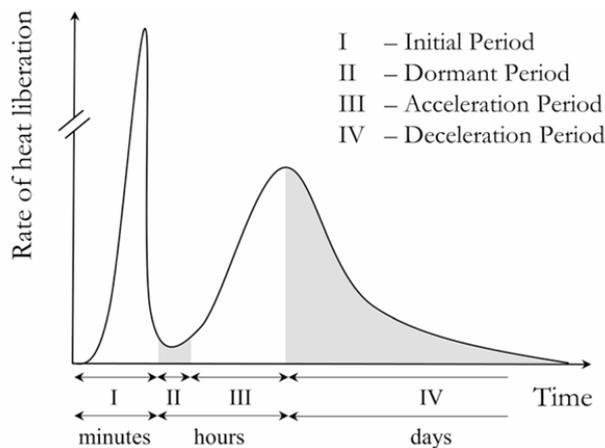


Figura 19. Rappresentazione periodi di idratazione del cemento [31].

Infine, è bene distinguere tra presa e indurimento della pasta cementizia: la prima fase corrisponde alla transizione dallo stato plastico a quello rigido e indeformabile, l'indurimento, invece, riguarda lo sviluppo della resistenza e delle proprietà meccaniche finali del cemento.

Altro aspetto fondamentale che determina le proprietà del cemento è la porosità, strettamente legata al rapporto w/c. Le tipologie principali sono [30]:

- Pori del gel (dimensioni di pochi nanometri): non influenzano la permeabilità.
- Pori capillari (dimensioni da nanometri a micrometri): dipendono dall' eccesso d' acqua; influenzano permeabilità e resistenza.
- Pori a guscio vuoto (dimensioni di pochi micrometri): porosità chiuse, residui di grani dissolti.
- Vuoti d'aria intrappolati e introdotti: formati accidentalmente o intenzionalmente durante la miscelazione.

Come accennato precedentemente, porosità, densità e proprietà meccaniche e intrinseche finali di un cemento sono indissolubilmente legate al rapporto w/c, che rappresenta il rapporto tra la massa di acqua e la massa di cemento utilizzati per produrre la pasta cementizia.

La maggior parte degli impieghi del cemento riguarda composizioni con rapporti w/c compresi tra 0.2 e 0.7, rapporti adatti ad ottenere cementi strutturali con buone proprietà meccaniche. Per tale motivo, se si ricerca l'influenza di rapporti w/c più elevati, si farà fatica a trovare informazioni in materia, poiché tendenzialmente rapporti maggiori di 0.7 hanno poco interesse dal punto di vista delle proprietà meccaniche del materiale.

Rapporti w/c bassi permettono di ottenere cementi più resistenti e densi [32]. Aumentando il rapporto w/c da 0.4 a 0.6, la porosità di un PC aumenta dal 14.83% al 27.03%, la densità diminuisce e la resistenza a compressione cala da 43.10 MPa a 21.30 MPa. Inoltre, anche la resistività intrinseca del cemento diminuisce.

Il rapporto w/c influenza anche la risposta meccanica a compressione del cemento, con particolare attenzione alla fase iniziale di compattazione dei pori [33]. Il comportamento meccanico a compressione può essere descritto da cinque fasi successive: compattazione dei pori, deformazione elastica, deformazione plastica, rottura e fase post-rottura di stress residuo. Considerando rapporti w/c da 0.44 a 0.54, è stato dimostrato come il rapporto modifichi la risposta del materiale allo sforzo: un minore w/c si traduce in maggiore resistenza meccanica e modulo elastico superiore, e quindi in una migliore capacità di resistere alla deformazione, mentre un w/c maggiore comporta maggior duttilità ma una minore rigidezza e resistenza, causata dalla maggiore porosità interna.

Il rapporto w/c è, dunque, anche correlabile con la porosità e la permeabilità [34]. Considerando w/c variabili tra 0.3 e 0.6, si può osservare una maggiore porosità aperta a w/c elevati. Ad esempio, per w/c a 0.6, la porosità aperta misurata dopo 90 giorni risulta pari al 44.5%. La permeabilità all' azoto risulta anch' essa molto influenzata dal rapporto w/c (dopo 90 giorni con valori di 2.73×10^{-16} m² per w/c = 0.3 e 24.7×10^{-16} m² per w/c = 0.6), aumentando proporzionalmente con il valore di w/c.

Come si può osservare da alcuni dei dati riportati, campioni con lo stesso w/c possono avere proprietà (come ad esempio porosità, resistenza e densità) differenti. Questo è dovuto al fatto che tecniche differenti di misurazione possono restituire risultati differenti. Inoltre, la preparazione del cemento è strettamente legata al metodo, alla tecnica e ai parametri di preparazione e maturazione della pasta, che ne influenzano fortemente i parametri finali. Perciò è quasi impossibile definire valori esatti semplicemente conoscendo le quantità di cemento e acqua utilizzati per preparare una pasta, ma se ne può solamente fare una stima ed una previsione, che dovrà successivamente essere valutata.

Per quel che riguarda valori di w/c più alti [35], provini in scala da laboratorio a w/c variabili tra 0.7 e 1.4 testati a compressione hanno rispettivamente dimostrato una resistenza dopo 28 giorni di 9.31 MPa e 3.92 MPa, con un abbassamento del 237% della resistenza. Inoltre, è stata riscontrata una diminuzione del modulo elastico e della densità secca, ma una migliore lavorabilità della pasta cementizia.

Concludiamo questo paragrafo introducendo un ultimo aspetto caratterizzante i cementi con un elevato rapporto w/c, il fenomeno del '*bleeding*' [30]. Letteralmente 'sanguinamento', descrive la risalita dell'acqua in superficie per sedimentazione: l'acqua in eccesso migra dalla pasta cementizia separandosene, provocando abbassamenti di densità e disomogeneità del materiale. Agenti anti-sedimentazione come bentonite, polimeri idrosolubili e sali inorganici aiutano a contrastare questo fenomeno.

Additivi e agenti modificatori per il cemento: classificazione e proprietà

Gli additivi cementizi si possono descrivere come sostanze (liquide o in polvere) che vengono aggiunte al cemento in piccole quantità (generalmente inferiori al 3% in peso) per migliorare determinate proprietà della pasta cementizia e modificare caratteristiche chimiche, fisiche o meccaniche finali [36]. Generalmente, gli additivi per il PC possono essere classificati secondo le seguenti categorie, in base alle loro funzioni principali:

1. Additivi per modificare la lavorabilità o il tempo di presa: fanno parte di questa categoria
 - fluidificanti (*plasticizers*) e superfluidificanti (*superplasticizers*), utilizzati per aumentare la fluidità senza aumentare il rapporto w/c. In questa categoria rientrano anche gli agenti disperdenti e gli additivi anti-perdita di fluido, impiegati per migliorare la reologia della pasta cementizia e minimizzare la separazione dell' acqua, disperdendo le polveri di cemento e riducendo la viscosità. Polimeri come i condensati di naftalene solfonato o i poliacrilati sono ampiamente utilizzati.
 - ritardanti di presa (*retarders*), ritardano la presa della pasta cementizia, inibendo la dissoluzione ionica e ritardando la nucleazione di prodotti di idratazione come C-S-H ed ettringite.
 - acceleranti di presa (*accelerators*), diminuiscono il tempo di presa velocizzando l'idratazione; tra i più comuni ci sono il cloruro di calcio (CaCl_2) e il cloruro di sodio (NaCl). La loro efficacia dipende da dosaggio, temperatura e chimica del cemento; un uso eccessivo può causare presa istantanea (*flash-setting*) o riduzione della resistenza a lungo termine.

2. Additivi per migliorare la durabilità: impermeabilizzanti (riducono la porosità capillare), , inibitori di corrosione (riducono la corrosione delle armature nei cementi armati).
3. Additivi per modificare la struttura o l'aspetto: aeranti (migliorano resistenza a cicli di gelo-disgelo), coloranti (modificano l'aspetto estetico).
4. Additivi speciali: destinati ad esigenze specifiche, come: viscosizzanti, che aumentano la viscosità della fase liquida limitando la segregazione degli aggregati e la perdita di coesione (polimeri idrosolubili); additivi espansivi, utilizzati per compensare il ritiro durante l'idratazione migliorando l'adesione della pasta allo stampo (esempi sono ossidi metallici o agenti generanti gas); additivi estensori, che riducono la densità della pasta o ne aumentano il volume ; agenti pesanti, che aumentano la densità; additivi autocompattanti, utilizzati per ottenere impasti molto fluidi senza segregazione, combinando un superfluidificante ed un viscosizzante; additivi per ritiro compensato, basati sull' azione di un agente espansivo e di un rinforzante per evitare fessurazioni da ritiro; o ancora, additivi fotocatalitico, modificatori reologici, antischiuma, agenti per il controllo della migrazione del gas, inibitori di corrosione e materiali autoriparanti. Hanno funzioni specifiche in condizioni complesse come ambienti ricchi di CO₂, zone saline o presenza di gas acidi.

Tra le varie categorie, i più diffusi sono sicuramente ritardanti, acceleranti e super fluidificanti.

Per quanto riguarda gli additivi acceleranti, essi migliorano il processo di presa e indurimento [37]. Si suddividono in acceleranti di presa, che riducono il tempo necessario alla pasta cementizia per passare dallo stato plastico a quello rigido, e acceleranti di indurimento, utilizzati per aumentare la resistenza meccanica nelle prime fasi di maturazione.

A loro volta entrambe le categorie si suddividono in acceleranti a base di cloruri e acceleranti non a base di cloruri. Gli acceleranti a base di cloruro, ed in particolare il cloruro di calcio (CaCl₂), sono economici ed estremamente efficaci, pur non essendo adatti per calcestruzzi armati a causa delle problematiche di corrosione dell'armatura. Tra gli acceleranti non clorurati si ricordano nitrati (Ca(NO₃)₂), nitriti, tiocianati, formiati e alcanolammine. In particolare, siccome sarà un composto che ritroveremo successivamente, il CaCl₂, e altri acceleranti, favoriscono l'idratazione del C₃S e la rapida formazione di ettringite e C-S-H, aumentando la resistenza iniziale e promuovendo la cristallizzazione del gesso. In piccole dosi, acceleranti come CaCl₂ o Ca(NO₃)₂ riducono la porosità e affinano la microstruttura; dosaggi elevati, invece, aumentano porosità e ritiro, compromettendo la durabilità. Inoltre, il CaCl₂ modifica le forme idratate da aghiformi a strutture lamellari o amorfe, mentre gli acceleranti non clorurati favoriscono portlandite e C-S-H con morfologie più compatte [37]. Sono in corso studi su acceleranti multifunzionali innovativi in grado di combinare accelerazione della presa, inibizione della corrosione e proprietà antigelo.

Al contrario, i ritardanti (come acido citrico e acido tartarico) allungano il tempo di presa e riducono la resistenza iniziale a causa dell'inibizione della formazione di ettringite nelle prime fasi, determinando strutture porose e poco compatte [38].

Particolarmente rilevanti per questo lavoro di tesi sono gli agenti viscosizzanti e gli agenti disperdenti o anti-perdita di fluido (anche indicati come agenti anti-segregazione o *anti-settling*). I primi, appartenenti alla categoria di additivi speciali, i secondi, appartenenti alla categoria di additivi per modificare la lavorabilità, e principalmente impiegati per evitare il fenomeno del *bleeding*.

In base al composto utilizzato, saranno specifiche le funzioni modificatrici: i viscosizzanti aumentano la viscosità apparente dell'impasto senza alterarne eccessivamente la lavorabilità, evitando *bleeding* e segregazione; gli agenti *anti-settling* impediscono la segregazione degli inerti (come sabbia e ghiaia) sul fondo in impasti molto fluidi e diluiti [36].

L'azione di questi agenti è pressappoco la stessa e può essere descritta attraverso quattro meccanismi separati ma complementari tra di loro: aumentano la viscosità della fase liquida

rallentando il movimento dell' acqua e degli inerti; favoriscono la creazione di una rete tridimensionale in cui molecole idrofile trattengono l'acqua; stabilizzano la soluzione colloidale specialmente con l'utilizzo di polimeri che adsorbono particelle di cemento e modificano le interazioni superficiale; prevengono le segregazioni migliorando l'omogeneità dell' impasto [36]. Per questi motivi, tali agenti vengono impiegati prevalentemente nella preparazione di cementi con un elevato rapporto w/c. Tipici materiali utilizzati sono gomme naturali e derivati cellulosici, silici colloidali e polimeri sintetici quali poliacrilamide e polivinilalcol.

A tal proposito, si ricordi come diversi polimeri, spesso impiegati come additivi, influenzano la nucleazione e la formazione iniziale del C-S-H, fase legante chiave responsabile della resistenza e della durabilità dei materiali cementizi [39].

La nucleazione del C-S-H segue un processo a più stadi che inizia con la condensazione di silicati oligomerici in sfere amorfe indotta dal calcio, le quali successivamente cristallizzano e crescono. Queste strutture possono essere stabilizzate o disturbate dalla presenza di polimeri specifici, a seconda della loro carica, peso molecolare e gruppi funzionali. Polimeri carichi negativamente (in particolare l'acido poliacrilico e copolimeri) rallentano fortemente la nucleazione e la crescita, complessando gli ioni calcio e stabilizzando gli oligomeri di silicato. Polimeri carichi positivamente accelerano la nucleazione del C-S-H, probabilmente abbassando la barriera cinetica e fungendo da agenti di *'bridging'* tra le specie silicato cariche negativamente [39].

Tutti questi additivi vengono classificati e le loro proprietà definite con requisiti di conformità dalle normative UNI EN 934-1:2008 [40] e UNI EN 934-2:2012 [41]. Per una visione più approfondita dei requisiti prestazionali dei cementi con additivi si rimanda anche alle normative UNI EN 206:2021 [42] e UNI 8520-2:2022 [43].

In sintesi, gli additivi interferiscono con le fasi di idratazione dei componenti del clinker, modificandone il processo

Materiali cementizi per il TES

Concludiamo questo capitolo, dedicato ad esplorare il cemento e le sue proprietà, collegandoci nuovamente al primo argomento introdotto in questa tesi, nonché tecnologia fondamentale di questo lavoro di ricerca: i materiali per l'accumulo termico. In particolare, ci soffermeremo a descrivere brevemente i principali impieghi dei materiali cementizi per tecnologie TES, già riportati in letteratura. Infatti, grazie al loro basso costo, alla disponibilità diffusa e alla buona stabilità termica, i cementi stanno acquisendo sempre più interesse come alternativa economica ai materiali tradizionali, soprattutto in edilizia o in impianti solari concentrati (CSP).

Iniziamo occupandoci dei sistemi operanti con accumulo sensibile (SHS).

Una revisione del RILEM Technical Committee 299-TES (2025), ha evidenziato le potenzialità dei materiali cementizi come mezzo di accumulo sensibile [44]. I vantaggi principali sono: elevata massa termica, basso costo, stabilità ciclica e atossicità.

In edilizia, il cemento può essere impiegato sia in sistemi passivi che attivi, riducendo i fabbisogni termici degli edifici fino al 10% e migliorare le prestazioni energetiche di circa 110 kWh/m² all'anno [44].

Negli impianti CSP, il cemento si dimostra compatibile con temperature elevate, con possibilità di contribuire fino al 30% della generazione elettrica complessiva, rendendolo un'alternativa competitiva ai sali fusi.

Altri campi di interesse riguardano desalinizzazione, cogenerazione e recupero di calore industriale [44].

Le proprietà termiche tipiche del calcestruzzo dipendono da proprietà fondamentali come la capacità termica specifica (700–1450 J/kg·K), la conducibilità termica (1.0–2.8 W/m·K) e la densità (2320–2465 kg/m³), che possono essere modulate [44].

Negli ultimi anni sono stati sviluppati anche calcestruzzi refrattari e malte ecocompatibili per applicazioni ad alta temperatura in sistemi CSP, con l'obiettivo di migliorare durabilità e sostenibilità [45, 46].

Per quel che riguarda i sistemi ad accumulo termico latente (LHS), la ricerca si sta concentrando sull'introduzione di PCM innovativi ed effettivi all'interno dei materiali cementizi, principalmente per applicazioni edilizie.

Malte con PCM bio-based incorporati in aggregati di legno riciclato hanno mostrato un significativo incremento della capacità termica (fino a 1.2 J·g⁻¹·K⁻¹, rispetto 0.3 del PC), pur con prestazioni meccaniche ridotte [47].

Compositi cementizi schiumati con PCM microincapsulati hanno permesso di progettare materiali multifunzionali con isolamento termico, capacità strutturale e accumulo energetico integrati, potenzialmente utilizzabili negli edifici *'nearly-zero energy'* [48].

Questi esempi mostrano la possibilità di realizzare materiali cementizi multifunzionali, capaci di combinare proprietà strutturali e capacità di accumulo energetico, integrabile in edifici e costruzioni moderni e sostenibili.

Per quel che riguarda l'accumulo termochimico (TCHS), l'uso di materiali cementizi è ancora poco esplorato.

Uno studio recente ha proposto sistemi schiumati a base di ettringite [49], capaci di immagazzinare energia tramite cicli reversibili di idratazione/deidratazione a bassa temperatura (60 °C), con densità energetiche fino a 43 MJ/m³.

Invece, per quel che riguarda i materiali CSPM a matrice cementizia per l'accumulo termochimico, la letteratura scientifica è scarsa. Oltre al già citato lavoro di Lavagna et al. [28], le uniche altre investigazioni risultano essere un lavoro di Salustro et al. (2024), che prosegue ed approfondisce l'articolo precedente [23], ed una pubblicazione di Clark e Farid (2021) [50], in cui si indaga la fattibilità di un CSPM cementizio contenente cloruro di stronzio (SrCl₂). Questi articoli verranno approfonditi successivamente.

Come si può vedere dalle date di pubblicazione di molti degli articoli citati, gran parte della ricerca su questa tipologia di materiali è estremamente recente, segno del fatto che l'utilizzo di materiali cementizi per applicazioni TES è sempre più attraente e che lo sviluppo in questo campo è quanto mai attuale.

4. Sali Idrati Igroscopici

Passiamo ora a presentare il secondo componente necessario a preparare i CSPM caratterizzati in questo lavoro: i sali idrati igroscopici. In particolare, in questa ricerca verranno impiegati 11 sali differenti: 4 solfati ($MgSO_4$, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $KAl(SO_4)_2$), 3 cloruri ($CaCl_2$, $MgCl_2$, $LiCl$), un bromuro ($SrBr_2$), un carbonato (K_2CO_3) e 2 nitrati ($Mg(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$).

Sali idrati per TES e TCHS

L'utilizzo di sali idrati come materiali per lo stoccaggio termico ha una lunga storia: uno dei primi esempi applicativi fu il progetto sperimentale *Dover Sun House* (1948) sviluppato da Mária Telkes, in cui il sale di Glauber (decaidrato di solfato di sodio) venne utilizzato come materiale per immagazzinare calore solare [51].

Sul piano scientifico, il primo studio sistematico risale al 1980, con l'articolo, sempre della Telkes, '*Thermal energy storage in salt hydrates*' [52], che analizza in dettaglio le caratteristiche termiche e le potenzialità dei sali idrati come PCM in sistemi di accumulo termico solare.

Sebbene il comportamento dei sali idrati come PCM sia già stato esaurientemente compreso ed investigato, indicando questi materiali come promettenti candidati per l'accumulo latente di calore in sistemi TES a medio-bassa temperatura [53], permangono criticità legate al comportamento intrinseco dei sali igroscopici. Le più rilevanti sono il '*supercooling*', che ritarda la cristallizzazione riducendo l'efficienza di rilascio d'energia, la segregazione di fase, che causa scarsa stabilità ciclica e perdita di capacità di accumulo, la fusione incongruente e la bassa conducibilità termica.

A livello di accumulo termochimico, l'utilizzo dei sali idrati si conferma come una delle tecnologie più promettenti per l'ottenimento di sistemi efficienti e scalabili, soprattutto per applicazioni a bassa temperatura come l'accumulo solare stagionale, il riscaldamento ambientale e la produzione di acqua calda sanitaria. Il principio di funzionamento dei sistemi TCHS gas-solido si basa sull'idratazione/disidratazione reversibile degli idrati salini: durante la disidratazione, una reazione endotermica immagazzina energia all'interno del materiale, mentre l'idratazione successiva rilascia il calore accumulato tramite una reazione esotermica [54] (Figura 20).

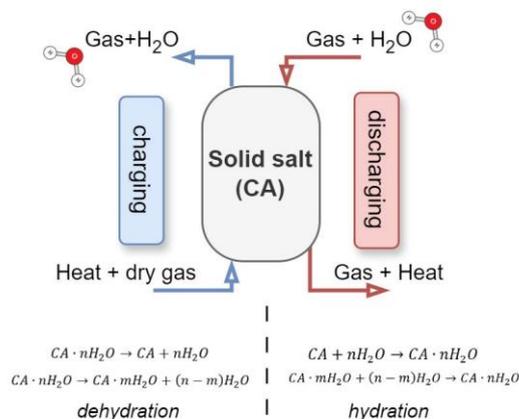


Figura 20. Rappresentazione funzionamento sali idrati in sistemi TCHS [12].

Tuttavia, restano limiti pratici quali scarsa stabilità ciclica, deliquescenza, rigonfiamento e segregazione di fase, che ostacolano lo sviluppo di reattori realmente operativi [26].

I sali fortemente igroscopici possono assorbire grandi quantità di vapore acqueo e formare soluzioni: questo fenomeno è chiamato deliquescenza, e può causare la segregazione del sale, corrosione dei reattori e deterioramento delle proprietà di trasporto di massa e calore, riducendo così le cinetiche di reazione e la stabilità complessiva del sistema [26].

Inoltre, le variazioni volumetriche legate al passaggio di fase tra forme idrate e anidre generano espansioni e contrazioni che riducono la stabilità e favoriscono la formazione di cricche o agglomerati [26].

Se sottoposti a cicli ripetuti di idratazione/disidratazione, le particelle tendono a aderire tra di loro e a formare blocchi; questo fenomeno viene chiamato agglomerazione, limita il trasferimento di vapore e riduce la reversibilità dei processi [27].

Infine, un altro aspetto da considerare è la fusione del sale alle temperature operative, che abbassa la permeabilità del materiale e riduce le cinetiche di reazione, ostacolando l'applicazione pratica [27]. Un riassunto delle criticità legate a questi materiali è fornito da Figura 21.

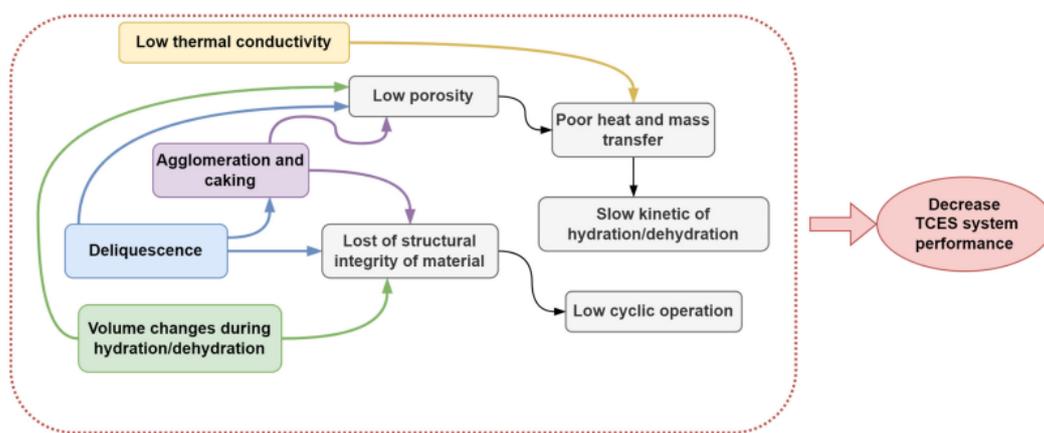


Figura 21. Riassunto criticità sali idrati per applicazioni TES [12].

Per mitigare tali criticità, l'introduzione dei sali idrati in matrici porose è risultata essere la tecnica più promettente di stabilizzazione. La dispersione del sale all'interno del composito può aumentare la stabilità del materiale, incrementando l'efficienza complessiva del processo. Tuttavia, rimangono comunque criticità legate alla quantità e alla tipologia di sale: un eccesso può portare a occlusione dei pori e perdita di porosità utile, ostacolando il trasporto di massa [25].

Anche la scelta della matrice gioca un ruolo cruciale: essa influenza il trasferimento di massa e calore, riduce il rischio di fusione o perdita del sale e contribuisce alla stabilità meccanica e termica del sistema [27].

I sali idrati igroscopici sono sostanze inorganiche e, in quanto tali, possono essere suddivise in base al gruppo chimico di appartenenza. I sali fino ad ora considerati più promettenti risultano essere [16]:

- Solfati: hanno una relativamente alta densità energetica, adeguata all'accumulo energetico stagionale. Tuttavia, presentano problematiche di fusione alle temperature operative, che compromettono la porosità e il trasferimento di massa, determinando agglomerazioni, rigonfiamenti e scarsa stabilità e ciclicità. Mostrano basse cinetiche di reazione e temperature di idratazione spesso non ideali, sebbene siano generalmente più stabili di altri gruppi di sali. Durante le reazioni può formarsi un film liquido sulla superficie che riduce i siti reattivi. Inoltre, il comportamento di idratazione/disidratazione è fortemente influenzato da parametri quali la pressione di vapore, la velocità di riscaldamento e la dimensione delle particelle.
- Cloruri: producono prodotti intermedi e non sono sempre adatti a sistemi di accumulo a bassa temperatura; è quindi necessario identificare gli intermedi e i range termici appropriati. Generalmente generano temperature di output maggiori rispetto ad altri materiali, risultando promettenti per il riscaldamento ambientale e la produzione di acqua calda sanitaria.

Tendono però a sovraidrarsi e ad agglomerare, riducendo il trasferimento di vapore e causando perdita di materiale (*leakage*). L'introduzione in matrici porose può migliorare porosità e proprietà meccaniche, ma può anche sulla capacità di assorbimento e sul trasferimento di massa. Compositi con vermiculite, zeoliti, gel di silice, cellulosa e grafite espansa hanno mostrato miglioramenti prestazionali per questa tipologia di sali.

- Bromuri: presentano elevata reattività ed alte densità energetiche (fino a 2 GJ/m³), risultando adatti ad applicazioni a temperatura moderata; richiedono però opportune strategie di stabilizzazione. Presentano criticità legate a corrosione e costo.
- Carbonati e nitrati: investigati per applicazioni più di nicchia, in alcuni casi offrono vantaggi per specifiche condizioni operative; si stanno inoltre esplorando idrossidi e alcuni solfuri per usi particolari [26].

In letteratura è possibile trovare innumerevoli studi e review in cui si mettono a confronto e si studiano le caratteristiche termochimiche dei vari sali idrati, per comprenderne meglio i comportamenti e individuare i candidati migliori in funzione delle condizioni operative. Tuttavia, non è possibile determinare un "miglior sale" in assoluto: la scelta dipende fortemente dalle condizioni di processo (temperature di idratazione/disidratazione, pressione di vapore, configurazione dell'impianto).

N'Tsoukpoe et al. (2014), condussero una valutazione di 125 idrati salini per impieghi TCHS operanti a temperature inferiori a 105 °C, orientati a contesti domestici [55]. L'analisi, basata su criteri di sicurezza, tossicità e comportamento sotto i 105 °C (con pressione di vapore pari a 21 mbar) indicò che il bromuro di stronzio esaidrato (SrBr₂·6H₂O) risultava tra i più promettenti, con una densità energetica netta di 133 kWh/m³ e un'efficienza termica attorno al 34%, disidratabile efficacemente sotto i 105 °C e reidratata a 60 °C (con pressione di vapore di 40 mbar). Tuttavia, il materiale fonde durante il riscaldamento, compromettendo la stabilità strutturale a meno di adottare soluzioni composite o sistemi di contenimento. Anche il solfato di magnesio esaidrato (MgSO₄·6H₂O) emerse come candidato interessante, ma con densità energetica inferiore (71 kWh/m³) e pressioni di vapore più elevate (150 mbar), che ne riducono la praticità.

Donkers et al. (2017), hanno valutato 262 sali e 563 reazioni di idratazione per lo stoccaggio stagionale domestico [56]. Con criteri stringenti (densità energetica maggiore di 2 GJ/m³, temperatura di idratazione oltre i 65 °C e una temperatura di disidratazione inferiore a 100 °C) solo quattro sali hanno soddisfatto i requisiti e LiCl risultò il migliore; ampliando i criteri (temperatura di idratazione maggiore di 50 °C, temperatura di disidratazione minore di 120 °C e densità energetica maggiore di 1,3 GJ/m³) l'insieme si ridusse a 25 reazioni promettenti. Nessun idrato è ideale sotto tutti i punti di vista (prestazioni, sicurezza, costo); tra i materiali ritenuti più pratici risultano K₂CO₃, CaCl₂ e MgCl₂, pur con criticità quali sovraidratazione, basso punto di fusione e rischio di rilascio di gas tossici e corrosivi (HCl da MgCl₂) ad alte temperature, che richiedono tecniche di stabilizzazione come l'impregnazione in matrici porose.

Richter et al. (2018), esaminarono 308 sali inorganici mediante analisi termodinamiche e sperimentali per identificare idrati utili come materiali per trasformatori termochimici (fino a 300 °C) [57].

Dopo screening termodinamico e test di reversibilità, SrBr₂ emerse come uno dei materiali con migliori prestazioni: idratazione completa e reversibile alla forma monoidrata con bassa isteresi (disidratazione a 174 °C e idratazione a 152 °C) e buona stabilità per 10 cicli, con densità energetiche sperimentali pari 140 kWh/m³. Alcuni sali, come il solfato di calcio (CaSO₄, gesso), mostrarono potenziale ma con stabilità ciclica limitata a causa di transizioni di fase irreversibili; altri furono esclusi per deliquescenza o instabilità (ad esempio, LiCl andava incontro a deliquescenza a umidità ambiente).

Infine, Clark et al. (2022), hanno eseguito uno screening mirato per applicazioni di riscaldamento domestico, con criteri pratici (densità energetica volumetrica superiore a 500 kWh/m³, una temperatura massima di disidratazione pari a 100 °C e un costo inferiore 3.5 USD/kg o 15 USD/kWh) [58]. Furono selezionati cinque sali per test sperimentali: SrCl₂·6H₂O, SrBr₂·6H₂O, MgSO₄·7H₂O, Na₂PO₄·12H₂O e MgCl₂·6H₂O. I risultati principali furono: SrCl₂ e SrBr₂ mostrarono le migliori prestazioni in condizioni indoor (40–60% UR); SrCl₂ presentò eccellente

reversibilità e stabilità e mantenne il 97% della capacità di idratazione su 30 cicli, risultando il sale più stabile nello studio. SrBr \square mostrò elevata capacità di assorbimento ma tendenza alla sovraidratazione oltre il 60% UR. MgSO \square richiese elevata umidità per raggiungere la forma eptaidrata, limitandone l'uso in condizioni indoor tipiche; MgCl \square risultò inaffidabile a causa di problematiche di sovraidratazione e deliquescenza. A condizioni di test (disidratazione a 100 °C, idratazione a 20 °C e 60% UR) SrCl \square e Na \square PO \square raggiunsero le più alte densità energetiche sperimentali apparenti (rispettivamente 333 kWh/m 3 e 312 kWh/m 3), mentre MgSO \square e SrBr \square mostrarono valori più variabili legati a sovraidratazione. Lo studio evidenziò la forte dipendenza di prestazioni e stabilità dai parametri operativi e dall'umidità relativa.

Dai lavori citati emerge chiaramente che non esiste un unico sale migliore, ma diversi candidati interessanti da caratterizzare e ottimizzare, spesso mediante compositi o matrici porose.

Altro aspetto fondamentale è l'evoluzione delle prestazioni dei sistemi TCHS a base di idrati salini nel passaggio dalla scala di materiale a quella di reattore: il passaggio a scala reattore comporta riduzioni significative (in alcuni casi quasi di un ordine di grandezza) delle potenze specifiche a causa di gradienti termici, trasferimenti di massa limitati ed eterogeneità morfologica [59]. Questo rende cruciale lo sviluppo di soluzioni di design che mantengano le prestazioni osservate in laboratorio quando si cala il sistema.

Infine, nuove prospettive di ricerca indagano l'utilizzo di sali idrati organici per applicazioni TES [60] e l'impiego di composizioni binarie o multi-sali per migliorare cinetiche, stabilità e densità energetica, sia come materiali puri [61,62] sia dispersi in matrici porose (CSPM) [63].

Panoramica sali igroscopici utilizzati

Concludiamo questa parte introduttiva con un rapido approfondimento sulle caratteristiche e le proprietà degli idrati salini utilizzati nella preparazione dei materiali caratterizzati in questo lavoro di tesi.

Solfato di Magnesio, MgSO $_4$

È un materiale non corrosivo, non tossico, relativamente economico e con una delle più alte densità energetiche, ampiamente studiato per applicazioni di accumulo stagionale. La forma eptaidrata (MgSO $_4$ ·7H $_2$ O) ha una densità energetica teorica di 2.8 GJ/m 3 (780 kWh/ m 3) a 122 °C, con incrementi di temperatura fino a 60 °C (25-85 °C). Può essere disidratato a temperature inferiori di 150 °C ed è probabilmente il miglior candidato come materiale per l'accumulo di energia solare stagionale a bassa temperatura (*seasonal low-temperature solar energy storage*). La disidratazione avviene in più step (in un range di temperatura 30-275°C), con densità energetiche comprese tra 1.51 e 2.19 GJ/m 3 , mentre l'ultimo step si completa a 300 °C [16, 26]. Presenta però criticità: cristallizzazione incongruente, basso punto di fusione (52.5 °C) che compromette la porosità, cinetiche lente, formazione di strutture amorfe non reattive, bassa permeabilità e reattività influenzata dalla pressione di vapore (effetto Topley-Smith). È sensibile sia a bassa che ad eccessiva umidità, che può generare crepe o sovraidratazioni. In matrici porose (grafite espansa, zeoliti, gel di silice) mostra prestazioni migliorate, ma con stabilità ciclica ancora limitata [16,26].

Solfato di Rame, CuSO_4

Ha una alta densità energetica teorica (2.47 GJ/m^3), ma è tossico. La disidratazione dalla forma eptaidrata ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) al triidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e al monoidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), avviene in più fasi a bassa temperatura ($60\text{-}95 \text{ }^\circ\text{C}$) con densità di accumulo termico raggiungibili di 1.93 GJ/m^3 (78% di quella massima teorica). Tuttavia, soffre di fusione e formazione di crepe durante i cicli di idratazione/disidratazione, con cinetiche lente e instabilità ciclica. Mostra buona resistenza alla deliquescenza a temperatura ambiente ed è stato studiato in sistemi di raffreddamento/dissalazione ad adsorbimento. Compositi con gel di silice sono stati testati [16,26].

Solfato di Alluminio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Ha una densità energetica teorica di 2.75 GJ/m^3 , che si riduce a 2.16 GJ/m^3 a causa della non completa disidratazione del materiale anche a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. La disidratazione procede in diversi step, dalla forma otta-decaidrata ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) alla pentaidrata ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), con incrementi di temperatura fino a $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Le entalpie alte e il punto di fusione sopra la temperatura di scarica lo rendono un candidato promettente per il TCHS. Combinazioni con silice amorfa mesoporosa sono state investigate [16,26].

Solfato di Alluminio-Potassio, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$

In letteratura non è facile trovare informazioni o esempi di applicazioni TCHS di questo materiale. Marias et al. (2011), condussero un'indagine sperimentale sull'accumulo solare stagionale per il riscaldamento residenziale e l'acqua calda sanitaria, utilizzando il solfato doppio di alluminio e potassio dodecaidrato ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) come materiale termochimico [64]. La transizione tra la forma dodecaidrata e la triidrata ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) consente buone prestazioni (240 kWh/m^3) con stabilità ciclica, seppur inferiori ad altri sali. È stabile e sicuro, ma sensibile a eccessiva umidità, che può creare strati impermeabili temporanei. Riprendendo l'esempio precedente, studi successivi (Gbenou et al., 2021 [17]), indicarono questo materiale potenzialmente applicabile per applicazioni termochimiche di accumulo a bassa temperatura, con carica a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e scarica a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cloruro di Calcio, CaCl_2

Facilmente ottenibile dalla produzione industriale e relativamente economico, leggermente corrosivo in ambienti aerobici. Ha un'alta capacità di assorbimento e densità energetiche che possono raggiungere 1.47 GJ/m^3 . È compatibile con altri materiali ed è già utilizzato in sistemi di deumidificazione, con potenziale per applicazioni TES (anche come PCM) [16,26]. Può essere completamente disidratato a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (con pressioni di vapore di 10 mbar). Prodotti intermedi sono il diidrato ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), il tetraidrato ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e l'esaidrato ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), con entalpie e prodotti di reazioni differenti a seconda della struttura cristallina. Queste forme presentano bassi punti di fusione ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fonde a $30 \text{ }^\circ\text{C}$) e deliquescenza a bassa temperatura, limitando le applicazioni di 'space heating' [16,26]. L'interesse pratico di questo sale è ristretto alla trasformazione tra la forma anidra e quella diidrata; tuttavia, è necessario uno stretto controllo delle temperature di reazione per evitare sovraidratazioni, agglomerazioni o rigonfiamenti. Buona stabilità e ciclabilità sono state ottenute con supporti come gel di silice, zeoliti, grafite e vermiculite [16,26].

Cloruro di Magnesio, MgCl_2

Economico, sicuro e con una densità teorica di 2 GJ/m^3 . La temperatura di disidratazione è relativamente bassa ($130 \text{ }^\circ\text{C}$), e l'esotermicità della reazione è adeguata a riscaldare l'acqua con incrementi termici fino a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Per tali motivi è considerato, insieme a CaCl_2 , uno dei materiali più promettenti per l'accumulo termico solare stagionale (*seasonal solar energy heat storage*) [16,26]. La forma idrata più comune è la esaidrata ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e il comportamento alla disidratazione è fortemente influenzato dai parametri di processo, con tre diversi step di disidratazione individuati nel

range di temperatura 69-167 °C (evolve verso la forma tetraidrata $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, diidrata $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ e una mista). Ha un basso punto di fusione e il materiale si decompone a 140 °C, con rilascio di HCl tossico e corrosivo. È soggetto a sovraidratazione e formazione di fasi gel instabili. Una buona stabilità sul lungo periodo può essere ottenuta con un range di temperatura tra i 40-130 °C [16,26]. Incorporando il sale in una matrice è possibile tentare di risolvere criticità quali l'eccessiva idratazione, l'instabilità ciclica e la decomposizione termica. Matrici proposte includono cellulosa, grafite e zeoliti [16,26].

Cloruro di Litio, LiCl

È un sale altamente igroscopico con un'alta capacità di assorbimento, alta stabilità ed è facilmente rigenerabile; è il desiccante più diffuso commercialmente. La forma monoidrata ($LiCl \cdot H_2O$) è promettente per applicazioni TCHS e può raggiungere densità energetiche di 2.4 GJ/m³ (668 kWh/m³), la più alta tra i cloruri. Tuttavia, è relativamente costoso e fortemente corrosivo. Può inoltre soffrire di problematiche legate alla fusione e alla dissoluzione nel range di temperatura 19-93 °C, con coesistenza di fasi solide e liquide. La disidratazione avviene dunque in un unico step da monoidrato ad anidro, iniziando a 72 °C e terminando a 93/94 °C e permette di ottenere 2.08 GJ/m³ nei sistemi aperti e 1.36 GJ/m³ in un sistema chiuso [16, 26]. Composizioni composite hanno investigato matrici quali vermiculite, nanotubi di carbonio, gel di silice, carboni attivi, grafite espansa. Soffre di deliquescenza [16, 26].

Bromuro di Stronzio, SrBr₂

È un materiale non tossico, non infiammabile e sicuro, ma relativamente costoso; uno dei sali più promettenti per applicazioni TCHS. Ha una buona stabilità ciclica a normali condizioni operative, senza problemi di fusione o deliquescenza. La forma idrata più comune è la esaidrata ($SrBr_2 \cdot 6H_2O$), e possiede una densità di energia teorica di 2.26 GJ/m³ (628 kWh/m³) mentre a livello di reattore è 1.44 GJ/m³, con prototipi di reattori aperti e chiusi che hanno raggiunto accumuli rispettivamente pari a 400 kWh/m³ e 531 kWh/m³ [16, 26]. A temperature operative comprese tra 80-90 °C l'esaidrato forma la fase stabile monoidrata ($SrBr_2 \cdot H_2O$); il passaggio dalla forma monoidrata a quella anidra avviene a 345 °C ed ha un elevato punto di fusione; risulta quindi promettente per applicazioni di accumulo di energia solare a bassa temperatura. Ha buona stabilità e ciclicità e cinetiche relativamente buone. Può però presentare fusione incongruente, agglomerazioni e soffrire di perdita di soluzione (*solution leakage*). Già testato e caratterizzato in diverse configurazioni, può essere anche impiegato come PCM [16, 26].

Carbonato di Potassio, K₂CO₃

È un materiale non tossico, economico ed efficiente, leggermente corrosivo verso le parti metalliche. Può accumulare calore da energia solare in un range di temperatura oltre i 65 °C; inoltre offre buone efficienze operative a basse temperature (fino a 100 °C) con densità energetiche fino a 1.3 GJ/m³ in sistemi aperti e 0.96 GJ/m³ in sistemi chiusi. La reazione di disidratazione avviene attraverso un unico step a partire dalla forma $K_2CO_3 \cdot 1.5 H_2O$. con buona stabilità ciclica. Tuttavia, il materiale soffre di cinetiche di reazione lente, rigonfiamenti, contrazioni e agglomerazione. Per risolvere queste criticità è stato testato in matrici come vermiculite espansa. Lo studio dei reattori per questo materiale è ancora allo stadio della ricerca ma risultanti promettenti, uniti alla stabilità e sicurezza del materiale lo rendono un valido candidato come materiale per accumulo termico a bassa temperatura. Inoltre, in normali condizioni di lavoro non soffre di deliquescenza [16].

Nitrato di Magnesio, Mg(NO₃)₂

Tipicamente impiegato come PCM (ha un alto calore latente di fusione), viene considerato un potenziale candidato per l'accumulo termochimico. Materiali come il nitrato di magnesio, in grado di

esibire entrambi questi comportamenti (LHS e TCHS) vengono definiti materiali a cambiamento di fase reattivi (*'Reactive Phase Change Materials'*, RPCM); un altro esempio è il bromuro di stronzio. Ha una discreta densità energetica, buona stabilità dimensionale e un punto di fusione elevato; tuttavia, la sua tendenza al *supercooling* e a decomporsi in ossido di magnesio sotto forti condizioni di riscaldamento, ne precludono un utilizzo pratico. La forma esaidrata ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$) si trasforma in diidrata ($Mg(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$) se riscaldata sopra i 95 °C. La disidratazione tra queste due forme avviene in tre step indicando che la diidrata è la fase più stabile fino a 400 °C quando si decompone. Può soffrire di fusione incongruente e presenta stabilità ciclica limitata [26].

Nitrato di Zinco, $Zn(NO_3)_2$

Simile al nitrato di magnesio, può essere considerato un RPCM. La forma più comune è l'esaidrata ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$). Il suo comportamento latente è già stato ampiamente investigato, mentre il suo potenziale per applicazioni TCHS è in fase di studio. Può raggiungere densità energetiche intorno agli 1.5-1.7 GJ/ m³, in un range di temperatura di idratazione/disidratazione adatto alle esigenze operative: la disidratazione inizia a 30 °C, seguita dalla fusione a 35 °C. La disidratazione avviene in tre step fino ai 120 °C, mentre la decomposizione del nitrato inizia a 75 °C e finisce a 265 °C con la formazione di ossido di zinco. Tuttavia, alcune ricerche suggeriscono un comportamento anomalo: il sale non si disidrata ma va solamente incontro a decomposizione, con formazione di acido nitrico [26].

La Tabella 1 riporta le caratteristiche e i parametri più rilevanti dei vari idrati salini.

Tabella 1. Caratteristiche principali dei sali idrati utilizzati, T_d si riferisce alla temperatura di prima disidratazione del sale.

Sale	Forma idrata	Solubilità [g/100g] [65]	massima H_2O	$T_{fusione}$ [°C] [12, 26, 66]	Densità [g/cm ³] [12, 66, 67, 68]	Conducibilità [W/m·K] [26, 66, 69, 70, 71]	termica	$T_{disidratazione}$ [°C] [12, 57, 67, 72]	Prezzo [USD/kg] [58]
MgSO ₄	7H ₂ O	73.10		48.5	1.68	0.48 ~ 0.60		85	0.20
CuSO ₄	5H ₂ O	34.42		110.0	2.28	0.4		65 ~ 94	1.50
Al ₂ (SO ₄) ₃	18H ₂ O	74.99		85.8	1.69	0.5 ~ 0.6		100	0.14
KAl(SO ₄) ₂	12H ₂ O	10.84		91.0	1.75	0.55		65	0.25
CaCl ₂	2H ₂ O	107.69		29.0	1.84	1.09		80 ~ 100	0.10
MgCl ₂	6H ₂ O	119.58		117.0	1.57	0.67 ~ 0.77		< 100	0.12
LiCl	H ₂ O	120.41		99.0	1.78	1.32		< 90	10.00
SrBr ₂	6H ₂ O	153.74		88.6	2.38	0.63 ~ 0.71		< 100	5.00
K ₂ CO ₃	1.5H ₂ O	132.70		150.0	2.18	0.5		65 ~ 120	0.85
Mg(NO ₃) ₂	6H ₂ O	123.09		89.0	1.67	0.67		68	0.45
Zn(NO ₃) ₂	6H ₂ O	188.48		36.4	1.94	0.46		39	0.75

5. Introduzione ai Nuovi CSPM Cementizi

Il lavoro si concentrerà sulla preparazione, caratterizzazione e valutazione di materiali cementizi porosi contenenti sali idrati igroscopici dispersi (*Cementitious CSPM*) per applicazioni TCHS a bassa-temperatura (*low-temperature TCHS*).

Le fondamenta di questa analisi sono le ricerche contenute nelle pubblicazioni '*Cementitious composite materials for thermal energy storage applications: A preliminary characterization and theoretical analysis*' (2020) di Lavagna et al. [28], e '*Thermal characterization and cost analysis of cement-based composite materials for thermochemical energy storage*' (2024) di Salustro et al. [23].

Nel primo lavoro venivano per la prima volta proposte e sintetizzate matrici cementizie per applicazioni TCHS [28]. Oltre ad implementare una tecnica di sintesi *in situ*, tecnica che verrà utilizzata per la preparazione di tutti i materiali compositi di questa tesi, venivano in modo preliminare valutate le proprietà morfologiche, strutturali e prestazionali di CSPM a matrice cementizia (Classe G PC) contenenti il 12% in peso di $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Il materiale mostrava capacità di accumulo di 300 kJ/kg e densità energetiche teoriche fino a 0.2 GJ/m³ che, seppur inferiori rispetto ad altri materiali, risultavano promettenti per la buona stabilità ciclica e l'economicità dovute all' utilizzo del cemento. Inoltre, le proprietà meccaniche risultavano adeguate ad applicazioni in ambito edilizio e strutturali non-portanti per la gestione passiva del calore (*structural TES materials*).

Nella seconda pubblicazione [23], invece, venivano sintetizzati e caratterizzati, a livello termico e performativo, campioni di composito cementizio contenente sepiolite e solfato di magnesio per applicazioni TCHS stagionali (*seasonal TES*). Densità energetiche di 85 MJ/m³ e un costo di accumulo di 9.30 €/kWh, uniti alla stabilità contro la deliquescenza e alle buone proprietà di trasporto di massa, dimostravano la potenzialità di questa nuova classe di materiali nello sviluppo di materiali termici economici e robusti [73].

L'unico altro studio in letteratura, al meglio delle nostre conoscenze, che ha esplorato l'applicazione di CSPM a matrice cementizia risulta essere la pubblicazione '*Experimental investigation into the performance of novel SrCl₂-based composite material for thermochemical energy storage*' (2021) di Clark e Farid [50], in cui veniva sviluppato un materiale a matrice cementizia contenete cloruro di stronzio esaidrato ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), destinato ad applicazioni TCHS. Il materiale dimostrava di idratarsi efficacemente a 30-40 °C, e di disidratarsi a partire da 90 °C, temperature compatibili con sistemi CSP a bassa-media temperatura (*CSP based low-temperature TES*). Inoltre, l'alta reversibilità e ciclabilità delle reazioni, unite alle buone cinetiche di reazione [74], e una densità di accumulo energetico del composito di 657 kJ/kg, rendevano il materiale altamente promettente per sistemi TCHS alla stato solido. Infatti, la matrice di cemento, oltre a prevenire perdite di sale durante l'idratazione, ha anche funzionato da mezzo di trasferimento termico e da supporto strutturale.

Sulla base di queste ricerche, il nostro lavoro ha tentato di sviluppare nuovi CSPM cementizi, modulandone le proprietà attraverso tre parametri fondamentali. Questi parametri, che adesso introduciamo, hanno permesso di modulare e regolare le caratteristiche morfologiche e le proprietà prestazionali di accumulo dei materiali sintetizzati, a partire da una quantità predefinita di polvere di PC:

1. Rapporto w/c: già introdotto ed esplorato nel Capitolo 3.1, indica il rapporto tra la quantità di acqua e di cemento utilizzati per preparare la pasta cementizia; influisce in modo cruciale sulle proprietà intrinseche e strutturali finali della matrice cementizia, determinandone la porosità e le caratteristiche meccaniche.

$$w/c = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{PC}}}$$

2. Rapporto di solubilità del sale s/s_{max}: impiegato per definire il sale e la quantità utilizzata per preparare il composito; strettamente legato alla quantità di acqua utilizzata.

Ogni sale avrà caratteristiche chimico-fisiche differenti a seconda della composizione, e perciò anche una differente capacità di solubilizzare in acqua. Inoltre, parametro fondamentale per l'efficienza e l'ottimizzazione dei CSPM, è l'identificazione della quantità ottimale di sale da disperdere all'interno del materiale per massimizzare il comportamento di accumulo termochimico senza però compromettere il trasporto di massa e calore all'interno dello stesso, ad esempio a seguito di occlusioni di pori dovuti all'eccessiva presenza di sale.

Risulta dunque necessario utilizzare un parametro sperimentale s/s_{max} che definisce il rapporto tra la quantità di sale idrato solubile utilizzato in soluzione con l'acqua e la quantità di sale idrato a saturazione, riferiti a 100 g di H₂O [65]. Incrementando il rapporto aumenta la quantità di sale idrato introdotto, con un valore di s/s_{max} uguale a 1 che rappresenta la quantità massima di saturazione del sale in acqua.

$$s/s_{max} = \frac{\text{solubilità sale (in 100g di H}_2\text{O)}}{\text{solubilità massima del sale (in 100g di H}_2\text{O)}}$$

Conoscendo questo parametro e la quantità di acqua utilizzata è possibile definire la quantità di sale necessaria a preparare il materiale.

3. Rapporto $a/c\%$: un unico additivo *anti-settling* è stato utilizzato per la preparazione dei materiali e, quando presente, un parametro che descrivesse la sua presenza percentuale relativa è stato introdotto: definisce il rapporto in percentuale tra la massa di additivo e quella di polvere di PC utilizzate.

$$a/c \% = \frac{m \text{ additivo}}{m \text{ PC}} \%$$

Ottimizzando i valori di questi tre parametri per un determinato sale e composito, è possibile ricercare il materiale cementizio con le migliori proprietà e valutarne i KPI.

Attraverso un algoritmo di *Sequential Learning* (SL) basato sull'IA, si è cercato di migliorare due parametri fondamentali per l'ottimizzazione di questi materiali: la densità di accumulo in kJ/kg e il costo specifico dell'energia immagazzinata, in USD/kWh.

Verranno inoltre eseguite osservazioni morfologiche tramite microscopia ottica e SEM di alcune composizioni scelte, valutazioni di densità su alcuni set di composizioni e sul processo e sulle cinetiche di idratazione dei compositi.

Si è inoltre investigata l'influenza dell'agente anti-dilavamento MasterMatrix UW 444 su PC e compositi.

Questa ricerca si pone all'interno di un contesto globale alla continua ricerca di soluzioni innovative per ridurre le emissioni di carbonio. Il TES, infatti, offre un contributo determinante alla transizione energetica, favorendo l'efficienza, la flessibilità e la decarbonizzazione dei sistemi energetici su scala globale [11].

In un ambiente domestico, riscaldamento e raffrescamento rappresentano circa la metà del consumo finale di energia dell'UE, ancora in gran parte basato su combustibili fossili [15]. Per tali motivi, l'uso di fonti rinnovabili come l'energia solare per il riscaldamento domestico ha acquisito sempre più rilevanza. Tuttavia, queste fonti sono intrinsecamente intermittenti, rendendo necessarie soluzioni di accumulo energetico efficienti. Tra le varie tecnologie, il TCHS è individuato come un candidato solido per l'accumulo termico di lunga durata grazie all'elevata densità energetica e alle perdite trascurabili nel tempo [27]. Una rappresentazione del consumo e della richiesta di calore in Europa è raffigurato in Figura 22.

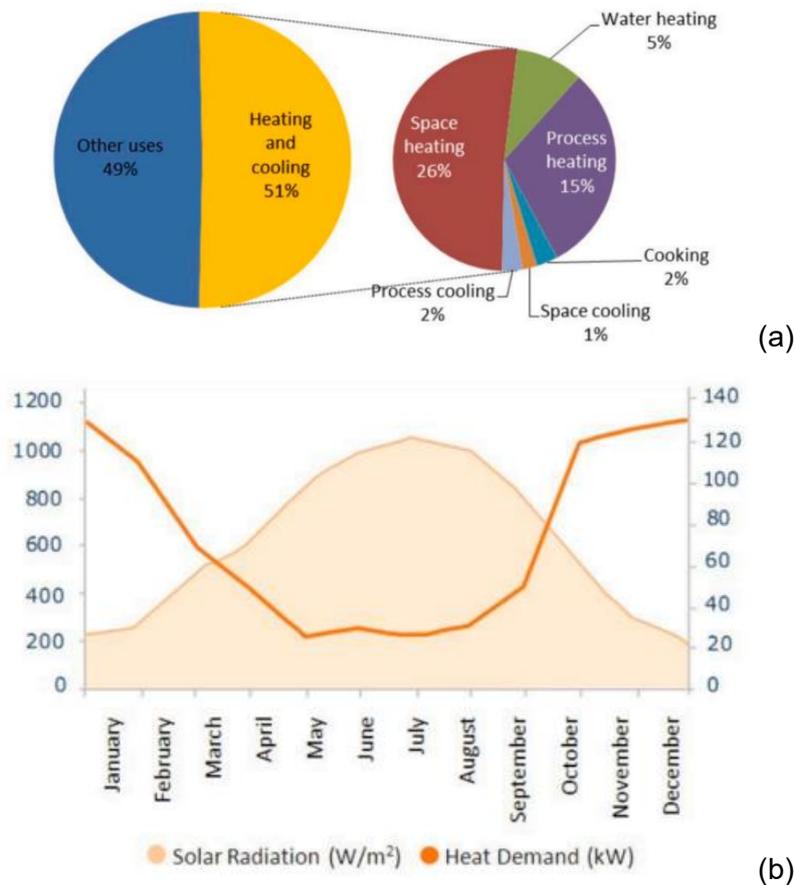


Figura 22. Diagramma a torta (a) e grafico (b) del consumo e della richiesta di calore in Europa [15].

In edilizia, il settore è responsabile di oltre un terzo dei consumi energetici globali e di quasi il 40% delle emissioni totali di CO₂. L'approccio tradizionale basato sull'isolamento termico non è più sufficiente di fronte alle attuali sfide ambientali ed economiche. Risulta quindi necessario l'utilizzo e l'implementazione di materiali dinamici ed intelligenti, capaci di regolare attivamente i flussi di calore, accumulare energia termica e ridurre l'impatto ambientale, mantenendo chiaramente adeguate proprietà meccaniche e strutturali. Una soluzione reale ed innovativa risulta essere il TES integrato negli elementi edilizi [75].

Con la transizione del settore energetico verso la sostenibilità e una maggiore penetrazione delle fonti rinnovabili, i sistemi di accumulo efficienti e flessibili diventano dunque sempre più cruciali per bilanciare domanda e offerta, stabilizzare le reti elettriche e migliorare l'affidabilità e la resilienza dei sistemi energetici [27].

La motivazione nasce dalla necessità di materiali per l'accumulo termico che siano affidabili, economici, durevoli e capaci di resistere a cicli termici ripetuti senza degradazioni significative delle prestazioni. Sebbene al momento le applicazioni con PCM risultino le più promettenti in ambito edilizio, lo sviluppo di innovativi ed ottimizzati materiali risulta comunque essere necessario se il settore delle costruzioni vuole raggiungere l'ambizioso obiettivo di edifici a zero emissioni ed energia positiva [75].

Prospettive future, oltre allo sviluppo di materiali cementizi multifunzionali con proprietà termiche su misura, devono esplorare l'integrazione dei sistemi in elementi costruttivi, creazioni di sistemi ibridi (in grado di combinare accumulo sensibile, latente e termochimico), implementazione di strategie di controllo intelligenti per ottimizzare i cicli di carica/scarica. Infine, anche la standardizzazione dei metodi di prova e dei parametri prestazionali risultano necessari per la scalabilità e l'adozione su larga scala di queste tecnologie [44].

Come è già stato detto, per esplorare ed ottimizzare le proprietà dei materiali caratterizzati, è stato utilizzato un algoritmo basato sull' IA.

A tal proposito, un recentissimo *Position Paper* (settembre 2025), condotto da TEHA Group per A2A intitolato '*L'Italia dei Data Center – Energia, Efficienza, Sostenibilità per la Transizione Digitale*' [76,77], ha analizzato il ruolo dei data center come infrastrutture strategiche per la competitività italiana e la transizione digitale, con un'attenzione particolare alle implicazioni energetiche e ambientali. La Data Economy italiana (oggi valutata 60 miliardi di euro, pari al 2.8% del PIL), potrebbe crescere fino a 207 miliardi nel 2030. Il traffico dati, anche dovuto al sempre più diffuso utilizzo di strumenti di IA, presenta crescita medie annue del 14% fino al 2040, generando un aumento esponenziale della domanda di dati, rendendo i data center infrastrutture strategiche ma altamente energivore.

Nel 2024 i data center assorbivano circa 371TWh e la domanda quadruplicherà entro il 2035. L'Italia ha 168 data center (13° Paese al mondo), i quali hanno un profilo di carico '*base load*': richiedono fornitura continua e stabile 24 ore al giorno per 365 giorni e le rinnovabili, seppur indispensabili, hanno profili intermittenti. Dunque, la rapida espansione comporta sfide significative legate al consumo energetico dei data center (attualmente pari all' 1.9% dei consumi elettrici nazionali, potrebbe salire fino al 12.7% entro il 2035).

Fondamentale risulta il recupero del calore residuo per alimentare reti di teleriscaldamento, in grado di servire fino a 800.000 famiglie, e l'adozione diffusa di soluzioni di efficienza ed economia circolare, che consentirebbe di evitare l'emissione di oltre 5 milioni di tonnellate di CO₂ all' anno, generando al contempo benefici economici stimati in 1.7 miliardi di euro e fino a 150.000 nuovi posti di lavoro. La dissipazione termica rappresenta infatti il principale scarto energetico dei data center. Ogni MW IT di potenza installata rilascia quantità equivalenti di calore che, se recuperato, può diventare risorsa utile per sistemi urbani. Oggi gran parte di questo calore viene dispersa, aumentando anche i problemi di raffreddamento delle strutture. I sistemi di accumulo stagionale risultano essere tra i più promettenti, permettendo di assorbire i picchi di produzione termica dei data center, stoccandoli quando la domanda termica urbana è bassa (estate) e rilasciare calore in inverno, riducendo il ricorso a combustibili fossili per riscaldamento [76, 77].

È dunque in questo contesto che si inserisce questo lavoro di tesi, con l'obiettivo di sviluppare e caratterizzare nuovi materiali compositi cementizi per applicazioni TCHS a bassa-media temperatura per l'accumulo stagionale di calore, candidati ideali per sospingere la transizione energetica e la decarbonizzazione di industria e edifici.

6. Materiali e Preparazione Provini

Per la preparazione dei provini caratterizzati in questo lavoro di tesi sono stati necessari quattro materiali: la polvere di cemento, i sali idrati, l'agente *anti-settling* e l'acqua deionizzata.

Il cemento utilizzato per la preparazione dei materiali è un PC *Buzzi Unicem* Type I 52,5 R, adatto ad ottenere resistenze elevate già dalle prime fasi di maturazione, composto da almeno il 95% da clinker e per la restante parte da costituenti minori, conforme alla normativa UNI EN 197-1 [78, 79].

Per quel che riguarda i sali, solfato di magnesio eptaidrato ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), solfato di rame pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), solfato di alluminio ottadecaidrato ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), solfato di alluminio potassio dodecaidrato ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), cloruro di calcio biidrato ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloruro di magnesio esaidrato ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro di litio monoidrato ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$), carbonato di potassio sesquidrato ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$), nitrato di magnesio esaidrato ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato di zinco esaidrato ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sono stati forniti da *Sigma-Aldrich*. Il bromuro di stronzio esaidrato ($\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), invece, da *Thermo Fisher Scientific*.

Come agente modificatore è stato utilizzato il MasterMatrix UW 444, un additivo in polvere per calcestruzzo, formulato per protezioni anti-dilavamento (*anti-washout*) nei getti subacquei, prodotto da *Master Builders Solutions Italia Spa*. Può impedire la dispersione del cemento e aumentarne la coesione migliorando la lavorabilità, riducendo fenomeni come *bleeding* e segregazione in alti rapporti w/c. Non rientra tra le classiche categorie normative riferite agli agenti modificatori del cemento, ma può essere considerato un additivo speciale o modificatore di viscosità/coesione in ambienti acquatici. Il produttore non fornisce dettagli sulla composizione chimica del MasterMatrix UW 444, che è tutelata come informazione industriale; tuttavia, si può ragionevolmente ipotizzare che la famiglia chimica di appartenenza sia composta da polimeri idrosolubili modificatori di viscosità, tipicamente derivati celluloseici o acrilici, con comportamento simile agli agenti viscosizzanti e *anti-settling*, come specificato nel Capitolo 3.2 [80, 81].

Infine, l'acqua deionizzata viene prodotta direttamente dal Politecnico di Torino.

Passiamo ora a descrivere il metodo di sintesi dei materiali caratterizzati in questo lavoro, specificando che, durante le analisi, spesso le misurazioni sui composti cementizi sono state affiancate a quelle eseguite su campioni di PC puro a differenti valori di w/c o a/c%.

I campioni di PC puro sono stati preparati utilizzando il metodo convenzionale di preparazione dei materiali cementizi. Attraverso una bilancia di precisione, si pesa la quantità necessaria di polvere di PC e la si ripone in una provetta Falcon. Successivamente, si procede a pesare la quantità di acqua deionizzata adeguata ad ottenere il rapporto w/c desiderato, e la si versa in un'altra provetta Falcon. Si passa successivamente alla miscelazione ma, prima di procedere, si versa la polvere di PC all'interno di un adeguatamente voluminoso becher in plastica, che verrà utilizzato per il processo. Utilizzando un miscelatore meccanico per cemento da laboratorio impostato inizialmente a bassa velocità, si aggiunge l'acqua deionizzata alla polvere e si procede alla miscelazione. La pasta viene lavorata per almeno un minuto, fino ad ottenere un composto omogeneo e più denso; se necessario, si aumenta la velocità del miscelatore per migliorare la consistenza della miscela.

Si cola quindi la pasta cementizia in uno stampo di gomma siliconica e lo si lascia in una camera a umidità controllata (100% RH, *Relative Humidity*) per almeno tre giorni, in modo da permettere le prime fasi di presa e indurimento. Per i materiali più densi si utilizza una spatola per facilitarne la colata nello stampo e garantire una corretta formatura. Trascorsi questi giorni, si estraggono i provini dallo stampo, e si ripongono nuovamente nella camera capovolti, con la superficie precedentemente esposta rivolta verso il basso, in modo da permettere la completa densificazione e maturazione dei provini. Trascorsa una settimana dalla sintesi, i campioni vengono rimossi dalla camera umida e lasciati ad acclimatare condizioni ambientali prima di proseguire con le successive lavorazioni.

Per quel che riguarda la preparazione dei materiali CSPM cementizi, è stata utilizzata una tecnica di sintesi 'in situ' introdotta da Lavagna et al. [28], che permette in modo semplice e controllato di

disperdere il sale all'interno della matrice cementizia (Figura 23). La tecnica, nella sua semplicità, differisce dal metodo di preparazione classico per materiali a base di PC sopra descritto, solamente per un passaggio aggiuntivo: determinata la quantità di sale idrato da inserire nel materiale attraverso il parametro s/s_{max} , si pesa la quantità di sale e la si versa nella provetta Falcon in cui era stata precedentemente conservata l'acqua deionizzata; si sigilla la provetta con un sottile strato di Parafilm. A questo punto, utilizzando un agitatore meccanico Turbula, si mescola la soluzione salina, fino alla completa dissoluzione del sale e all'ottenimento di una soluzione omogenea. Si procede successivamente alla miscelazione tra polvere di PC e soluzione salina, seguendo il processo tradizionale di preparazione dei materiali cementizi.



Figura 23. Schema tecnica in situ [28].

Nel caso in cui si desiderasse introdurre all'interno del materiale cementizio una certa quantità di additivo, una volta pesata la quantità di agente modificatore desiderata, in base al rapporto $a/c\%$, si procede a versarla nella provetta Falcon in cui era conservata la polvere di PC; si prosegue successivamente a miscelare le due polveri attraverso l'agitatore meccanico Turbula fino ad ottenere una polvere omogenea. Infine, si procede alla miscelazione tra mix di polveri e soluzione salina o acqua deionizzata.

Ritornando al processo di sintesi, dopo aver lasciato i materiali a condizioni atmosferiche ambientali per alcune ore, i campioni sono stati trasferiti in stufa (Binder serie FED) a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ per alcune ore, in modo da interrompere il processo di maturazione dei materiali.

Successivamente, i materiali sintetizzati e caratterizzati nello screening hanno subito una ulteriore processo di frantumazione seguito da una vagliatura, in modo da ottenere pellets di dimensioni note da analizzare tramite DVS (*Dynamic Vapour Sorption*) e per eseguire le misure di densità. Inoltre, a seguito della lavorazione anche una frazione di polvere di ogni campione è stata separata e conservata. Per l'osservazione al microscopio ottico si sono, invece, separate sezioni massive più voluminose, ottenute da una prima frantumazione più grezza.

Per frammentare e vagliare i materiali, i campioni sono stati processati all'interno di un sacchetto di plastica con l'ausilio di uno scalpello, utilizzato per ridurre la dimensione. Eseguito questo passaggio, il materiale è stato versato in un setaccio metallico a due livelli per setacciare e separare i frammenti. L'apparato consisteva in due setacci con maglie quadrate: il primo con lati da 2 mm e il secondo con lati da 1 mm . Per ciascun campione, il materiale che passava attraverso il primo setaccio ma rimaneva sopra il secondo è stato raccolto per l'analisi DVS e posto in un piattino di alluminio (eccetto per i materiali contenuti K_2CO_3 , per le quali si è adoperato un piattino in vetro da 10 ml); i frammenti in eccesso sono stati raccolti e conservati in contenitori di polipropilene.

Il materiale rimanente, che non passava attraverso il primo setaccio, insieme alla polvere fine che passava attraverso il secondo setaccio e si depositava sul fondo dell'apparato, è stato raccolto e posto in appositi contenitori in polipropilene, che già contenevano i frammenti massivi messi da parte per le osservazioni al microscopio ottico, e conservati.

I campioni destinati all'analisi DVS sono stati poi posti in stufa a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ per un giorno prima dell'analisi, in modo da disidratare completamente i materiali.

7. Risultati e Discussione

Sviluppo e caratterizzazione CSPM cementizi

Set 0

Nella prima fase dello 'screening', si è cercato di standardizzare i metodi di preparazione e analisi dei materiali. Per questo motivo, nel primo set di composizioni, si è deciso di preparare e valutare il comportamento di CSPM cementizi con gli stessi parametri composizionali, in modo da avere un punto di partenza identico per tutti i sali (Figura 24). Il primo set di campioni è stato sintetizzato a partire da 20g di polvere di PC e utilizzando un rapporto w/c uguale a 1 e s/s_{max} pari a 0.5 per tutti i compositi, ognuno dei quali contenete uno dei differenti undici sali. Parallelamente ai campioni di composito, un provino a base di PC puro con un rapporto w/c di 1 è stato sintetizzato e analizzato per avere un riferimento del comportamento del cemento. Inoltre, ulteriori undici materiali con rapporti w/c, s/s_{max} e a/c% variabili, scelti in modo arbitrario sono stati sintetizzati. Rapporti s/s_{max} compresi tra 0.1 e 0.9 e rapporti w/c compresi tra 0.7 e 1.5 sono stati utilizzati. Inoltre, è stato aggiunto l'agente *anti-settling* in diversi rapporti additivo/cemento (a/c%), variabili dallo 0.2% al 3%, impiegato per prevenire il *bleeding* nei materiali cementizi. L'agente anti-segregante utilizzato è stato il MasterMatrix UW 444.

Le composizioni di questo set di campioni sono rappresentate in Tabella 2.



Figura 24. Immagine preparazione Set 0.

Tabella 2. Composizioni Set 0.

Campione	w/c	s/s _{max}	a/c%
MgSO ₄ _1	1	0.5	0
CuSO ₄ _1	1	0.5	0
Al ₂ (SO ₄) ₃ _1	1	0.5	0
KAl(SO ₄) ₂ _1	1	0.5	0
CaCl ₂ _1	1	0.5	0
MgCl ₂ _1	1	0.5	0
LiCl_1	1	0.5	0

SrBr ₂ _1	1	0.5	0
K ₂ CO ₃ _1	1	0.5	0
Mg(NO ₃) ₂ _1	1	0.5	0
Zn(NO ₃) ₂ _1	1	0.5	0
MgSO ₄ _2	1.5	0.7	0.2
CuSO ₄ _2	1	0.9	0.6
Al ₂ (SO ₄) ₃ _2	1.1	0.8	0.4
KAl(SO ₄) ₂ _2	1.4	0.9	0.8
CaCl ₂ _2	1	0.8	3
MgCl ₂ _2	0.9	0.6	1.2
LiCl_2	0.7	0.1	2.5
SrBr ₂ _2	0.7	0.4	2
K ₂ CO ₃ _2	0.8	0.5	1.5
Mg(NO ₃) ₂ _2	1.3	0.2	1.7
Zn(NO ₃) ₂ _2	1.2	0.3	1.2

I campioni sono stati preparati seguendo la procedura precedentemente descritta per la produzione di cemento e materiali cementizi compositi mediante tecnica *in situ*.

Il processo di densificazione del campione MgSO₄_1 è iniziato durante la fase di miscelazione. Per trasferire il materiale dal becher allo stampo è stato necessario l'utilizzo di una spatola. Questo tipo di comportamento può essere ricondotto al processo di *flash setting* (presa istantanea), fenomeno che consiste nella rapidissima perdita di plasticità della pasta cementizia durante la miscelazione con l'acqua che riduce il tempo effettivo di lavorabilità della pasta [30]. Questa trasformazione è causata dall'incremento delle reazioni iniziali che coinvolgono specie chimiche di alluminato e ferrite, con la produzione di lastre AFm su tutto il materiale, e il rilascio di un elevato calore di idratazione [30].

Altre osservazioni possono essere fatte sulla base delle osservazioni avvenute durante la preparazione dei materiali (Figura 25):

- Il campione MgSO₄_2 ha mostrato una buona fluidità durante l'intero processo di miscelazione, suggerendo che in questo caso non si sia verificato *flash setting*.
- I campioni MgCl₂_2 e Al₂(SO₄)₃_2 hanno formato una pasta molto densa, non colabile ma comunque lavorabile. Inoltre, durante la miscelazione è stato osservato un elevato aumento di temperatura della pasta cementizia che suggeriva che anche in questo caso che fosse avvenuto il *flash setting*.
- I campioni CuSO₄_2 e LiCl_2 hanno formato una pasta non colabile ma comunque lavorabile.
- I campioni Mg(NO₃)₂_2 e Zn(NO₃)₂_2 hanno formato una pasta non facilmente colabile. Inoltre, all'interno della massa è stato osservato un numero significativo di bolle.
- Gli altri campioni non hanno mostrato osservazioni rilevanti durante questa fase di produzione.



Figura 25. Set 0 nello stampo.

Alcuni campioni hanno mostrato una lieve deliquescenza durante il periodo iniziale di maturazione nello stampo, e l'acqua in eccesso è stata rimossa con carta assorbente prima della sformatura.

Un comportamento particolare è stato osservato nel campione CaCl_2_2 con l'aggiunta dell'agente anti-segregante, che ha mostrato una deliquescenza più marcata. Il campione risultava umido anche sulle superfici che erano state a contatto con lo stampo ed era molto morbido, suggerendo che questa specifica combinazione di sale e cemento sia altamente sensibile alla deliquescenza. Inoltre, i rapporti s/s_{max} e w/c selezionati non hanno consentito una corretta maturazione nelle prime fasi di idratazione. La superficie del campione che era stata esposta all'aria nello stampo era la più colpita dalla deliquescenza: appariva superficialmente irregolare ed erano visibili alcuni cristalli di sale, indicando che il sale era migrato dall'interno del materiale.

Sono state fatte ulteriori osservazioni su alcuni campioni:

- MgCl_2_2 ha mostrato una forma altamente irregolare, con grandi vuoti visibili sulla superficie inferiore, probabilmente dovuti alle difficoltà a aderire allo stampo causate dalla natura non colabile della pasta dopo la miscelazione.
- CuSO_4_2 è rimasto morbido, suggerendo un ritardo nel processo di idratazione. Per questo motivo, durante la sformatura si è perso del materiale, che si è staccato dal campione ed ha aderito alle pareti dello stampo gommoso.
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_2$ ha mostrato lievi irregolarità.
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_2$ ha mostrato somiglianze con il campione CuSO_4_2 , ma in questo caso erano visibili pori molto voluminosi sulla superficie.
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_1$ presentava una superficie esposta completamente fessurata; tuttavia, il campione non risultava compromesso né meccanicamente né superficialmente.
- Gli altri campioni non hanno mostrato caratteristiche particolari.

Sulla superficie esposta del campione di PC, invece, uno strato d'acqua derivante da *bleeding* è stato rimosso con carta assorbente, portando a una riduzione del volume del campione. I campioni CaCl_2_1 e SrBr_2_1 hanno mostrato uno strato di *bleeding* meno pronunciato, che è stato rimosso con carta assorbente. Inoltre, erano visibili alcuni cristalli di sale sulla superficie di SrBr_2_1 , a indicare che una porzione del sale era migrato dall'interno del materiale.

I campioni sono stati quindi rimossi dallo stampo e lasciati nella camera ad umidità controllata, con una umidità relativa al 100% (Figura 26). Terminata la settimana nella camera, i campioni sono stati esaminati prima di essere posti in forno. Alcuni hanno mostrato deliquescenza; in particolare, tra quelli contenente l'agente modificatore, CaCl_2_2 , MgCl_2_2 e, in misura minore, LiCl_2 hanno mostrato una leggera deliquescenza, mentre il campione K_2CO_3_2 è stato significativamente colpito dalla deliquescenza e ha perso una notevole quantità di acqua. Per quanto riguarda i campioni senza

additivo, solo CaCl_2_1 e SrBr_2_1 hanno mostrato una certa deliquescenza. L'acqua in eccesso è stata rimossa con carta assorbente.

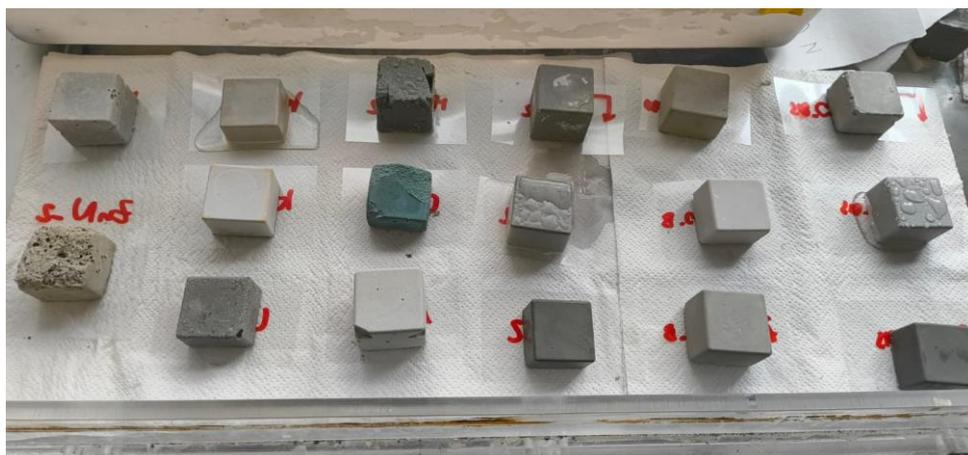


Figura 26. Set 0 in camera umida.

Successivamente, i campioni sono stati posti su un foglio di alluminio e trasferiti in stufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$ per tutta la notte. Un sottile film plastico è stato posizionato tra il campione e il foglio di alluminio per tutti i campioni.

Rimossi dalla stufa, i materiali sono stati processati utilizzando uno scalpello per ridurre le dimensioni e frammentare i campioni quando necessario; alcuni si erano fessurati durante il periodo in stufa e sono stati frammentati grossolanamente a mano, mentre i campioni rimasti integri sono stati rotti con uno scalpello e frammentati. I materiali sono stati poi vagliati utilizzando un setaccio metallico a due livelli con maglie quadrate di lato 2 e 1 mm per setacciare e separare i frammenti, con lo stesso apparato e procedura precedentemente descritto.

Alcune osservazioni devono essere fatte riguardo alle proprietà dei campioni dopo il primo periodo in stufa:

- MgSO_4_2 appariva superficialmente laminato e friabile, permettendo di essere rotto a mano.
- MgSO_4_1 risultava fessurato e friabile.
- MgCl_2_2 era completamente fessurato e friabile.
- CaCl_2_2 , a differenza di CaCl_2_1 , che si è completamente fessurato e frammentato nel forno, non si è rotto ma ha sviluppato un'estesa fessurazione, mentre il materiale di tipo gel presente sulla sua superficie è scomparso.
- CuSO_4_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_1$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2_1$ erano friabili.
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2_2$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_1$ erano particolarmente leggeri, fragili e friabili.
- $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2_2$ presentava un aspetto superficialmente laminato.

È giusto notare come i solfati tendano a formare ossidi superficiali, che creano uno strato superficiale fragile e laminato a base di ossidi; ciò comporta la frammentazione ed esfoliazione superficiale di composizioni con un'alta concentrazione di specie solfato [16,26].

Vagliati e separati i materiali sotto forma di frammenti sono stati posti in una piastrina di alluminio (eccetto per K_2CO_3_1 e K_2CO_3_2 per i quali è stato utilizzato un piattino in vetro) e riposizionati in stufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$ per 24 ore prima di procedere con l'analisi DVS.

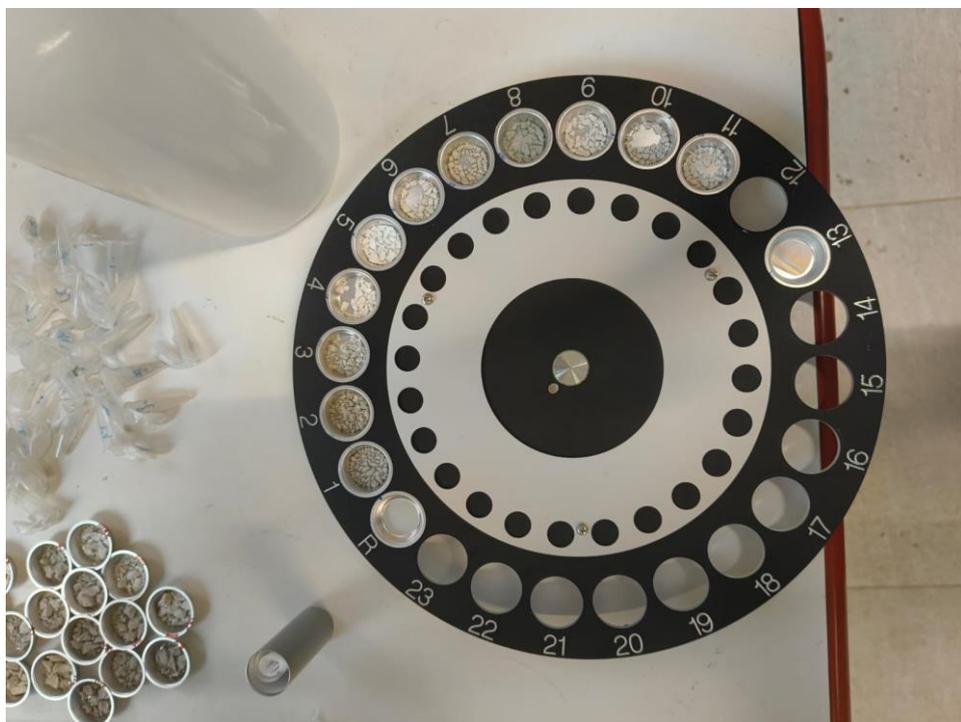
Trascorso il periodo in stufa, i materiali sotto forma di frammenti sono stati analizzati tramite DVS con il macchinario proUmid SPS23-100n.

Una volta rimossi dalla stufa, i granuli sono stati immediatamente inseriti all'interno di una Eppendorf e sigillati con il Parafilm, in modo da evitare idratazioni dovute all'umidità ambiente. Da qui sono stati trasferiti nella DVS utilizzando l'apposito porta-campioni e utilizzando piattini in alluminio; un piccolo strato di Teflon è stato posto tra i frammenti ed il piattino in modo da evitare reazioni indesiderate (Figura 27 a).

Infine, l'analisi è stata condotta a 20°C con umidità relativa variabile dal 10% all'80%, con incrementi del 10% di RH ogni volta che tutti i materiali raggiungevano l'equilibrio.

Le analisi successive verranno condotte sempre a 20°C, ma con RH variabili dal 5% al 50%, con incrementi del 5% di RH raggiunto l'equilibrio.

Va fatta una piccola osservazione riguardo al campione K_2CO_3 _1. Durante la fase finale dell'analisi, il film in Teflon tra la piastra di alluminio e il campione cementizio si è spostato dalla sua posizione, permettendo a una piccola porzione del campione di entrare in contatto diretto con l'alluminio, causando una significativa corrosione della piastra. Fortunatamente, i componenti della macchina e le misurazioni finali non sono stati compromessi (Figura 27 b).



(a)

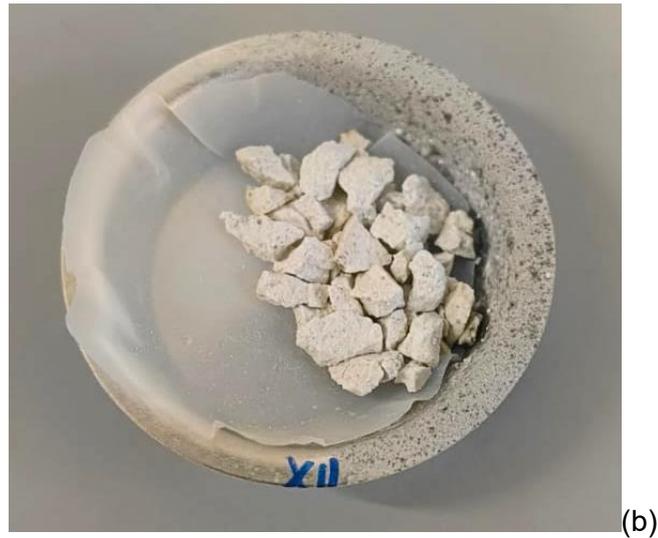


Figura 27. (a) rappresenta i frammenti pronti per l'analisi DVS, (b) rappresenta un dettaglio della corrosione causata dal campione di carbonato sul piattino metallico

I dati ottenuti dall' analisi DVS sono stati elaborati e le densità energetiche e i costi specifici dei materiali ricavati e rappresentati in Tabella 3.

Tabella 3. Risultati Set 0.

Campione	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
MgSO ₄ _1	39.39	6.76
CuSO ₄ _1	9.66	61.78
Al ₂ (SO ₄) ₃ _1	24.13	9.71
KAl(SO ₄) ₂ _1	39.87	5.08
CaCl ₂ _1	91.05	2.43
MgCl ₂ _1	88.67	2.72
LiCl_1	186.57	45.40
SrBr ₂ _1	159.17	32.22
K ₂ CO ₃ _1	35.21	25.56
Mg(NO ₃) ₂ _1	76.29	6.84
Zn(NO ₃) ₂ _1	103.92	9.52
MgSO ₄ _2	26.86	11.33
CuSO ₄ _2	6.55	148.56
Al ₂ (SO ₄) ₃ _2	16.70	18.30
KAl(SO ₄) ₂ _2	25.89	11.85
CaCl ₂ _2	108.07	5.62
MgCl ₂ _2	65.59	6.42
LiCl_2	49.21	48.37
SrBr ₂ _2	65.10	63.10
K ₂ CO ₃ _2	22.02	48.98
Mg(NO ₃) ₂ _2	55.64	10.22
Zn(NO ₃) ₂ _2	50.67	20.36

Questo primo set di campioni ha dimostrato risultati soddisfacenti. Sebbene le composizioni fossero state decise in modo quasi casuale o standardizzato, alcuni materiali hanno dimostrato atteggiamenti promettenti. A livello di densità energetica risaltano LiCl_1 (186.57 kJ/kg), SrBr_2_1 (159.17 kJ/kg), CaCl_2_2 (108.07 kJ/kg) e Zn(NO₃)₂_1 (103.92 kJ/kg), dimostrando la promettente capacità di accumulo di questi sali. A livello di costo specifico, invece, CaCl₂_1 e MgCl₂_1 risaltano con rispettivamente 2.43 e 2.72 USD/kWh, dimostrando anche buone capacità di accumulo.

Set 1

Dopo l'elaborazione dei dati acquisiti dai campioni precedenti, utilizzando un algoritmo di SL appositamente implementato per definire le composizioni da esplorare e caratterizzare sperimentalmente per ottimizzare le capacità di accumulo e il prezzo specifico, l'algoritmo ha suggerito nuove composizioni da esplorare e valutare al fine di comprendere meglio il comportamento di questi materiali cementizi compositi e il loro potenziale impiego per l'accumulo di calore.

L'algoritmo è stato progettato attraverso la definizione di tre parametri principali: Kernel, '*Aquisition function*' e '*Objective function*'. Inoltre, un parametro per valutare la 'ripetizione' composizionale e la 'fattibilità' sperimentale di alcune composizioni ed eventualmente scartarle è stato introdotto.

Brevemente, nel contesto della *Bayesian Optimization* e del *Sequential Learning*, il kernel rappresenta il *Gaussian Process*, il cuore del modello di regressione utilizzato, ovvero un modello probabilistico che non dice solo qual è il valore stimato di una funzione in un punto, ma anche quanto siamo incerti di quella stima. Definisce dunque quanto due punti nello spazio degli input siano "simili" e quindi quanto ci si aspetta che i loro valori della funzione obiettivo siano correlati. Per l'implementazione di questo algoritmo sono stati usati kernel *Matérn*, che modella funzioni un po' più "rugose" e meno lisce, e kernel RBF (*Radial Basis Function*), che assume che punti vicini abbiano valori molto simili e che la correlazione decresca con la distanza.

A questo punto, una volta che il kernel ha elaborato la distribuzione predittiva (media e incertezza) sulla funzione obiettivo, l'*aquisition function* serve per decidere dove valutare il prossimo punto, attraverso una funzione che bilancia *exploration* (provare zone poco esplorate con alta incertezza) e *exploitation* (provare zone dove il modello stima valori buoni). In questo caso, sono state implementate *Expected Improvement* (EI), che misura il guadagno atteso rispetto al miglior valore trovato finora, *Probability of Improvement* (PI), che misura la probabilità che un punto migliori il migliore attuale, e LCB (*Lower Confidence Bound*), a sua volta suddivisa in '*low*', '*medium*' ed '*high*' a seconda dell'*'ampiezza'* dell'intervallo considerato per definire la funzione e quindi il grado di investigazione: rappresenta la media prevista a cui viene sottratto un multiplo della deviazione standard, prevalentemente utilizzato per il carattere 'esplorativo' della funzione.

Infine, l'*objective function* indica il parametro per il quale si sta svolgendo l'investigazione e dunque l'ottimizzazione: nel nostro caso densità energetica (E_d) in [kJ/kg] e costo specifico dell'energia immagazzinata (KPI) in [USD/kWh]: quest'ultimo parametro rappresenta il rapporto tra il costo totale del sistema e la quantità totale di energia che esso è in grado di immagazzinare.

Per ottimizzare la ricerca sperimentale è stato inoltre introdotto un parametro *nor* (*number of rejected before accept*), che rappresenta il numero di composizioni proposte dall'algoritmo e scartate perché eccessivamente simili a composizioni già testate o sperimentalmente irrealizzabili da produrre.

Dunque, analizzando i risultati ottenuti dal 'Set 0', risultati inseriti nel '*training dataset*' dell'algoritmo, a cui progressivamente verranno aggiunti anche i risultati ottenuti dai set successivi in modo che l'algoritmo possa elaborarne i dati, venti nuove composizioni sono state proposte dall'algoritmo di SL.

Questi nuovi campioni sono stati sintetizzati utilizzando 20 g di polvere di PC per composizione, con le corrispondenti quantità di sale e acqua in base ai rapporti s/s_{max} e w/c specificati. Dove necessario, è stato incluso anche l'agente *anti-settling* MasterMatrix UW 444, in diversi rapporti $a/c\%$. Una panoramica delle composizioni sintetizzate è riportata in Tabella 4.

Tabella 4. Composizioni e funzioni implementate per il Set 1.

Campione	w/c	s/s _{max}	a/c%	Kernel	Aquisition function	Objective function	nor
SrBr ₂ _3	1.19	0.49	0	Matern	EI	E _d	31
MgCl ₂ _3	1.50	0.90	3	Matern	PI	E _d	0
MgCl ₂ _4	0.89	0.36	0	Matern	LCB_low	E _d	0
LiCl_3	1.15	0.39	0	Matern	LCB_med	E _d	5
LiCl_4	0.84	0.53	0	Matern	LCB_high	E _d	4
Zn(NO ₃) ₂ _3	0.70	0.40	0	RBF	EI	E _d	0
MgCl ₂ _5	0.78	0.26	0	RBF	PI	E _d	35
LiCl_5	0.79	0.45	0	RBF	LCB_low	E _d	16
MgCl ₂ _6	1.09	0.31	0	RBF	LCB_med	E _d	0
LiCl_6	0.94	0.35	0	RBF	LCB_high	E _d	10
MgCl ₂ _7	0.82	0.43	0	Matern	EI	KPI	18
Zn(NO ₃) ₂ _4	1.16	0.48	0	Matern	PI	KPI	32
KAl(SO ₄) ₂ _3	1.14	0.60	0.06	Matern	LCB_low	KPI	36
KAl(SO ₄) ₂ _4	0.87	0.40	0	Matern	LCB_med	KPI	20
KAl(SO ₄) ₂ _5	1.26	0.14	0.14	Matern	LCB_high	KPI	0
CaCl ₂ _3	1.17	0.43	0	RBF	EI	KPI	34
KAl(SO ₄) ₂ _6	1.19	0.58	0	RBF	PI	KPI	36
MgCl ₂ _8	1.06	0.64	0.30	RBF	LCB_low	KPI	32
KAl(SO ₄) ₂ _7	1.26	0.33	0.25	RBF	LCB_med	KPI	28
MgCl ₂ _9	1.23	0.49	0.40	RBF	LCB_high	KPI	33

I campioni sono stati sintetizzati seguendo lo stesso processo utilizzato per la preparazione dei materiali CSPM cementizi precedenti.

Durante le fasi di miscelazione e colatura sono state fatte diverse osservazioni.

In particolare:

- SrBr₂_3 ha mostrato un significativo *bleeding* immediatamente dopo la colata.
- I campioni MgCl₂_3, MgCl₂_4, MgCl₂_7, MgCl₂_9 e Zn(NO₃)₂_3 hanno iniziato a indurire durante la miscelazione e sono stati colati con l'ausilio di una spatola. MgCl₂_8 ha mostrato un comportamento di presa rapida (*flash setting*) ed è risultato il più difficile da colare, anche con l'aiuto della spatola.

Dopo tre giorni, i campioni sono stati rimossi dagli stampi e lasciati nella camera a umidità controllata per completare la maturazione.

Durante la fase di sformatura sono state fatte ulteriori osservazioni (Figura 28):

- I campioni SrBr₂_3, LiCl_3, LiCl_4, LiCl_5 e LiCl_6 hanno mostrato un *bleeding* significativo, con una notevole separazione di acqua.
- MgCl₂_3 è stato l'unico campione a non essersi indurito; anche dopo una settimana è rimasto una pasta morbida e fluida, più morbida di quanto non fosse durante la fase di miscelazione. Questo campione è stato sformato e posto su un film di Teflon per continuare la maturazione, e non è stato ulteriormente processato.
- Zn(NO₃)₂_4 ha mostrato leggere fessurazioni sulla superficie superiore, non a contatto con lo stampo.
- CaCl₂_3 ha evidenziato una lieve deliquescenza.

- $MgCl_2_8$ ha mostrato anch'esso segni di deliquescenza, e la sua geometria è risultata molto irregolare, in particolare sulla faccia inferiore a contatto con lo stampo, probabilmente dovute alle criticità del processo di colata. $MgCl_2_9$ ha presentato caratteristiche simili ma con un'irregolarità leggermente inferiore.



Figura 28. Immagine campioni Set 1.

Successivamente, tutti i campioni (eccetto $MgCl_2_3$, per ovvie ragioni) sono stati processati, frantumati e separati.

Prima di procedere, tutti i campioni sono stati posti in stufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$ per una notte per garantire un'adeguata disidratazione. Tra i campioni e la superficie del forno è stato posizionato un sottile strato di foglio di alluminio.

Dopo la rimozione dal forno, è stato osservato che i campioni $MgCl_2_4$, $MgCl_2_5$, $MgCl_2_7$, $MgCl_2_8$ e $MgCl_2_9$, e in misura minore $MgCl_2_6$, hanno sviluppato fessurazioni.

Successivamente si sono processati e frantumati i materiali. Dopo la separazione, una piccola parte di ciascun campione è stata posta in piastre di alluminio e riportata in forno a $90\text{ }^\circ\text{C}$ per un giorno aggiuntivo in preparazione all'analisi DVS.

Nel frattempo, il campione $MgCl_2_3$, che era rimasto a condizioni atmosferiche, ha iniziato a mostrare segni di indurimento, seppur non significativi, che hanno portato alla conseguente penalizzazione finale dei suoi risultati a cause dell'impossibilità di testare il materiale: per la valutazione dei risultati sono stati inseriti valori predefiniti estremamente svantaggiosi, in modo da far comprendere all' algoritmo di SL l'inadeguatezza di quella specifica composizione.

Infine, l'analisi DVS è stata condotta sui frammenti dei materiali a $20\text{ }^\circ\text{C}$ e RH variabile tra 5 e 50%. I dati ottenuti sono stati elaborati e i risultati vengono rappresentati in Tabella 5.

Tabella 5. Risultati Set 1.

Campione	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
SrBr ₂ _3	90.60	59.02
MgCl ₂ _3	1.00	200.00
MgCl ₂ _4	54.83	4.27
LiCl_3	200.66	36.70
LiCl_4	198.50	41.69
Zn(NO ₃) ₂ _3	35.11	22.88
MgCl ₂ _5	48.66	4.78
LiCl_5	158.26	44.94
MgCl ₂ _6	59.45	3.66
LiCl_6	164.86	37.98
MgCl ₂ _7	57.93	4.22
Zn(NO ₃) ₂ _4	99.36	10.04
KAl(SO ₄) ₂ _3	26.16	7.88
KAl(SO ₄) ₂ _4	26.38	7.95
KAl(SO ₄) ₂ _5	25.13	7.62
CaCl ₂ _3	52.75	3.94
KAl(SO ₄) ₂ _6	30.89	6.23
MgCl ₂ _8	37.02	7.76
KAl(SO ₄) ₂ _7	23.69	9.14
MgCl ₂ _9	56.25	4.96

A livello di densità energetica i materiali migliori risultano essere LiCl_3 (200.66 kJ/kg), LiCl_4 (198.50 kJ/kg) e LiCl_6 (164.86 kJ/kg). A livello di KPI, invece, risaltano MgCl₂_6 (3.66 USD/kWh), CaCl₂_3 (3.94 USD/kWh) e MgCl₂_7 (4.22 USD/kWh). Risulta dunque evidente uno primo miglioramento delle densità energetiche dei campioni dovuta alle composizioni proposte dall'algoritmo di SL.

Set 2

Dopo l'elaborazione dei dati ottenuti dall'analisi dei campioni precedentemente preparati, è stato sintetizzato un nuovo set di 20 campioni sulla base delle indicazioni fornite dall'algoritmo di SL. Tutti i campioni sono stati preparati utilizzando 20 g di polvere di PC, incorporando nove diversi sali con rapporti s/s_{max} e w/c variabili. Inoltre, sei dei campioni includevano l'agente anti-settling, aggiunto in percentuali variabili fino al 3% in peso rispetto al cemento ($a/c\%$). Le composizioni e le funzioni implementate sono riportate nella Tabella 6.

Tabella 6. Composizioni e funzioni implementate per il Set 2.

Campione	w/c	s/s _{max}	a/c%	Kernel	Aquisition function	Objective function	nor
CaCl ₂ _4	0.82	0.54	0	Matern	EI	E _d	15
LiCl_7	0.89	0.68	0	Matern	PI	E _d	10
Zn(NO ₃) ₂ _5	1.50	0.51	0	Matern	LCB_low	E _d	0
Mg(NO ₃) ₂ _3	0.70	0.90	3	Matern	LCB_med	E _d	0
CaCl ₂ _5	0.70	0.90	3	Matern	LCB_high	E _d	0
Mg(NO ₃) ₂ _4	1.13	0.68	0	RBF	EI	E _d	29
Zn(NO ₃) ₂ _6	1.43	0.14	1	RBF	PI	E _d	0
SrBr ₂ _4	0.82	0.63	0	RBF	LCB_low	E _d	29
LiCl_8	0.96	0.74	0.18	RBF	LCB_med	E _d	14
CaCl ₂ _6	1.15	0.78	2.80	RBF	LCB_high	E _d	0
Zn(NO ₃) ₂ _7	0.70	0.30	0	Matern	EI	KPI	0
KAl(SO ₄) ₂ _8	0.85	0.56	0	Matern	PI	KPI	33
MgCl ₂ _10	0.98	0.18	0	Matern	LCB_low	KPI	21
MgCl ₂ _11	0.95	0.90	0	Matern	LCB_med	KPI	0
Al ₂ (SO ₄) ₃ _3	1.00	0.10	0	Matern	LCB_high	KPI	2
Al ₂ (SO ₄) ₃ _4	0.82	0.38	0	RBF	EI	KPI	0
MgSO ₄ _3	1.17	0.37	0	RBF	PI	KPI	0
CaCl ₂ _7	1.07	0.22	0	RBF	LCB_low	KPI	1
MgCl ₂ _12	1.12	0.22	1.26	RBF	LCB_med	KPI	10
Al ₂ (SO ₄) ₃ _5	1.02	0.33	0	RBF	LCB_high	KPI	24

Come nei casi precedenti, la sintesi ha seguito il protocollo consolidato già descritto. Le paste appena preparate sono state colate negli stampi e poste nella camera a umidità controllata.

Durante le fasi di miscelazione e colatura sono state fatte diverse osservazioni.

In particolare, i campioni Zn(NO₃)₂_7 e Mg(NO₃)₂_4 hanno iniziato a indurire durante la miscelazione e sono stati colati utilizzando una spatola. Invece, campioni Mg(NO₃)₂_3 e MgCl₂_11 hanno mostrato un comportamento di presa rapida (*flash setting*) e sono risultati i più difficili da colare, anche con l'ausilio della spatola.

Dopo tre giorni, i campioni sono stati rimossi dagli stampi, disponendo verso l'alto la faccia precedentemente a contatto con lo stampo, quindi lasciati nella camera a umidità controllata. In questa fase, è stato osservato che i campioni LiCl_7, LiCl_8 e SrBr₂_4 presentavano un leggero *bleeding*.

Dopo una settimana dalla sintesi, i campioni sono stati rimossi dalla camera a umidità controllata e posti in forno a 90 °C per una notte, al fine di interrompere il processo di idratazione e maturazione. Durante la permanenza in forno, i campioni Mg(NO₃)₂_3, Mg(NO₃)₂_4 e MgCl₂_11 si sono fessurati e frammentati.

Successivamente, tutti i campioni sono stati frantumati, trattati e separati.. Una parte dei frammenti di ciascun campione è stata quindi collocata in una piastrina in alluminio e riposta in stufa a 90 °C per un giorno, prima di essere analizzata tramite DVS. I dati ottenuti sono stati elaborati e i risultati sono riportati in Tabella 7. Durante la DVS, MgCl₂_11 ha mostrato deliquescenza e per questo motivo i risultati sono stati penalizzati.

Tabella 7. Risultati Set 2.

Campione	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
CaCl ₂ _4	55.92	4.19
LiCl_7	167.63	60.60
Zn(NO ₃) ₂ _5	153.74	7.04
Mg(NO ₃) ₂ _3	69.94	15.42
CaCl ₂ _5	72.05	9.73
Mg(NO ₃) ₂ _4	79.00	7.82
Zn(NO ₃) ₂ _6	74.03	8.39
SrBr ₂ _4	133.63	41.97
LiCl_8	280.19	39.56
CaCl ₂ _6	120.72	4.54
Zn(NO ₃) ₂ _7	42.27	16.18
KAl(SO ₄) ₂ _8	32.68	6.64
MgCl ₂ _10	58.37	3.58
MgCl ₂ _11	1.22	222.76
Al ₂ (SO ₄) ₃ _3	39.84	4.90
Al ₂ (SO ₄) ₃ _4	12.34	19.09
MgSO ₄ _3	33.69	7.12
CaCl ₂ _7	48.82	4.05
MgCl ₂ _12	57.94	6.75
Al ₂ (SO ₄) ₃ _5	12.03	18.09

LiCl_8 è stato il materiale con la più alta densità energetica (280.19 kJ/kg), seguito da LiCl_7 e Zn(NO₃)₂_5. A livello di costo specifico, invece, il materiale più performante è stato MgCl₂_10 (3.58 USD/kWh), seguito da CaCl₂_7, CaCl₂_4 e CaCl₂_6. Ancora una volta l'algoritmo di SL ha permesso di migliorare le densità energetiche di alcuni materiali.

Set 3

Processati anche gli ultimi dati ottenuti, un ultimo set di composizioni è stato esplorato. Le composizioni e le funzioni di SL implementate per le varie composizioni sono indicate nella Tabella 8.

Tabella 8. Composizioni e funzioni implementate per il Set 3.

Campione	w/c	s/s _{max}	a/c%	Kernel	Aquisition function	Objective function	nor
LiCl_9	1.15	0.76	0.15	Matern	EI	E _d	10
LiCl_10	1.20	0.89	0.48	Matern	PI	E _d	28
LiCl_11	0.70	0.90	0	Matern	LCB_low	E _d	25
LiCl_12	1.50	0.48	0	Matern	LCB_med	E _d	12
SrBr ₂ _5	0.83	0.45	0	Matern	LCB_high	E _d	16
CuSO ₄ _3	1.13	0.57	2.47	RBF	EI	E _d	0
LiCl_13	1.15	0.55	0.16	RBF	PI	E _d	10
LiCl_14	1.03	0.89	0.40	RBF	LCB_low	E _d	23
CaCl ₂ _8	1.02	0.59	2.88	RBF	LCB_med	E _d	5
CaCl ₂ _9	1.21	0.71	2.02	RBF	LCB_high	E _d	0
MgCl ₂ _13	0.73	0.10	0	Matern	EI	KPI	15
MgCl ₂ _14	1.00	0.38	0.47	Matern	PI	KPI	21
MgCl ₂ _15	0.91	0.44	1.39	Matern	LCB_low	KPI	0
CaCl ₂ _10	0.93	0.32	0	Matern	LCB_med	KPI	8
Zn(NO ₃) ₂ _8	0.78	0.10	0	Matern	LCB_high	KPI	14
Zn(NO ₃) ₂ _9	1.34	0.48	0	RBF	EI	KPI	27
MgCl ₂ _16	1.04	0.39	1.21	RBF	PI	KPI	0
Mg(NO ₃) ₂ _5	0.91	0.21	0.11	RBF	LCB_low	KPI	33
KAl(SO ₄) ₂ _9	1.40	0.73	0	RBF	LCB_med	KPI	34
Zn(NO ₃) ₂ _10	0.87	0.34	0	RBF	LCB_high	KPI	5

Questi 20 nuovi campioni sono stati preparati a partire da 20g di PC; sono stati sintetizzati con la tecnica *in situ* e processati come i materiali precedenti. Durante le fasi di maturazione tutti i campioni contenenti LiCl e CaCl₂_9 hanno mostrato *bleeding*.

Completata la fase di maturazione, i materiali sotto forma di frammenti sono stati essiccati in forno a 90°C per un giorno e successivamente analizzati tramite DVS. I dati ottenuti sono stati elaborati e gli ultimi risultati di densità energetica e costo specifico ottenuti. Durante l'analisi DVS, MgCl₂_15 ha mostrato deliquescenza, perciò i risultati di questo materiale sono stati penalizzati.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 9.

Tabella 9. Risultati Set 3.

Campione	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
LiCl_9	379.93	31.47
LiCl_10	481.97	27.84
LiCl_11	262.75	42.84
LiCl_12	249.21	37.64
SrBr ₂ _5	87.60	50.81
CuSO ₄ _3	5.12	201.69
LiCl_13	280.27	34.10
LiCl_14	454.29	28.23
CaCl ₂ _8	63.77	9.52
CaCl ₂ _9	108.57	4.17
MgCl ₂ _13	34.75	6.38
MgCl ₂ _14	60.72	4.91
MgCl ₂ _15	1.15	388.75
CaCl ₂ _10	45.02	4.76
Zn(NO ₃) ₂ _8	12.91	30.66
Zn(NO ₃) ₂ _9	105.63	9.71
MgCl ₂ _16	62.08	6.43
Mg(NO ₃) ₂ _5	40.21	9.12
KAl(SO ₄) ₂ _9	23.24	8.05
Zn(NO ₃) ₂ _10	39.78	19.38

A livello di densità energetica, con questo set di campioni sono state ottenuti i valori più alti, con LiCl_10 che ha mostrato la capacità di accumulo maggiore, con 481.97 kJ/kg, seguito da LiCl_14 e LiCl_9 rispettivamente con 454.29 e 379.93 kJ/kg, a dimostrazione delle buone capacità di accumulo di LiCl.

A livello di KPI, invece, i valori più bassi sono stati ottenuti da CaCl₂_9 (4.17 USD/kWh) seguito da CaCl₂_10 e MgCl₂_14. Anche in questo caso risulta evidente la capacità di CaCl₂ di ottenere i costi specifici di accumulo più bassi.

Risultati Ottenuti

Per concludere questa analisi e rendere più leggibili i risultati ottenuti, di seguito vengono riportati i parametri ottenuti aei vari CSPM suddivisi per sale idrato.

Tabella 10. Risultati solfato di magnesio.

Campione	Set	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
MgSO ₄ _1	0	39.39	6.76
MgSO ₄ _2	0	26.86	11.33
MgSO ₄ _3	2	33.69	7.12

MgSO₄ (Tabella 10) non ha permesso di raggiungere densità energetiche adeguate, seppur con costi specifici relativamente bassi. Sebbene sia uno dei sali igroscopici maggiormente investigati per applicazioni CSPM, la sua combinazione con matrici cementizie porose non sembra promettente a queste specifiche temperature e condizioni di sistema.

Tabella 11. Risultati solfato di rame.

Campione	Set	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
CuSO ₄ _1	0	9.66	61.78
CuSO ₄ _2	0	6.55	148.56
CuSO ₄ _3	3	5.12	201.69

I CSPM cementizi contenenti CuSO₄ risultano probabilmente tra i materiali meno promettenti per applicazioni TCHS, con densità energetiche basse e costi specifici alti che ne precludono a priori una reale applicabilità, come riportato in Tabella 11.

Tabella 12. Risultati solfato di alluminio.

Campione	Set	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
Al ₂ (SO ₄) ₃ _1	0	24.13	9.71
Al ₂ (SO ₄) ₃ _2	0	16.70	18.30
Al ₂ (SO ₄) ₃ _3	2	39.84	4.90
Al ₂ (SO ₄) ₃ _4	2	12.34	19.09
Al ₂ (SO ₄) ₃ _5	2	12.03	18.09

Anche per Al₂(SO₄)₃ (Tabella 12) non è stato possibile raggiungere densità energetiche e costi specifici interessanti, rendendolo non promettente per applicazioni TCHS in combinazione con matrici cementizie porose.

Tabella 13. Risultati solfato di alluminio-potassio.

Campione	Set	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
KAl(SO ₄) ₂ _1	0	39.87	5.08
KAl(SO ₄) ₂ _2	0	25.89	11.85
KAl(SO ₄) ₂ _3	1	26.16	7.88
KAl(SO ₄) ₂ _4	1	26.38	7.95
KAl(SO ₄) ₂ _5	1	25.13	7.62
KAl(SO ₄) ₂ _6	1	30.89	6.23
KAl(SO ₄) ₂ _7	1	23.69	9.14
KAl(SO ₄) ₂ _8	2	32.68	6.64
KAl(SO ₄) ₂ _9	3	23.24	8.05

KAl(SO₄)₂ ha permesso di ottenere costi specifici relativamente bassi ma densità energetiche non adeguate, mostrando un comportamento simile a MgSO₄. I risultati sono riportati in Tabella 13.

Tabella 14. Risultati cloruro di calcio.

Campione	Set	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
CaCl ₂ _1	0	91.05	2.43
CaCl ₂ _2	0	108.07	5.62
CaCl ₂ _3	1	52.75	3.94
CaCl ₂ _4	2	55.92	4.19
CaCl ₂ _5	2	72.05	9.73
CaCl ₂ _6	2	120.72	4.54
CaCl ₂ _7	2	48.82	4.05
CaCl ₂ _8	3	63.77	9.52
CaCl ₂ _9	3	108.57	4.17
CaCl ₂ _10	3	45.02	4.76

CaCl₂ (Tabella 14) è risultato un materiale molto promettente, con bassi costi specifici e densità energetiche corrispondenti interessanti. CaCl₂_1 è risultato il materiale con il costo specifico più basso tra tutti quelli testati (2.43 USD/kWh), mostrando anche una discreta capacità di accumulo. Anche CaCl₂_6 si è dimostrato un candidato promettente, con un'alta densità energetica (120.72 kJ/kg) e un basso costo specifico (4.54 USD/kWh). CaCl₂ risulta dunque un sale promettente per applicazioni TCHS a matrice cementizia con queste temperature e condizioni di sistema.

Tabella 15. Risultati cloruro di magnesio.

Campione	Set	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
MgCl ₂ _1	0	88.67	2.72
MgCl ₂ _2	0	65.59	6.42
MgCl ₂ _3	1	1.00	200.00
MgCl ₂ _4	1	54.83	4.27
MgCl ₂ _5	1	48.66	4.78
MgCl ₂ _6	1	59.45	3.66
MgCl ₂ _7	1	57.93	4.22
MgCl ₂ _8	1	37.02	7.76
MgCl ₂ _9	1	56.25	4.96
MgCl ₂ _10	2	58.37	3.58
MgCl ₂ _11	2	1.22	222.76
MgCl ₂ _12	2	57.94	6.75
MgCl ₂ _13	3	34.75	6.38
MgCl ₂ _14	3	60.72	4.91
MgCl ₂ _15	3	1.15	388.75
MgCl ₂ _16	3	62.08	6.43

Per quel che riguarda MgCl₂ (Tabella 15), i materiali contenenti questo sale sono stati i più esplorati dall'algoritmo di SL. I materiali hanno generalmente mostrato un basso costo specifico ma densità di accumulo mediocri. Inoltre, le instabilità di alcune composizioni, che hanno causato la penalizzazione di MgCl₂_3, MgCl₂_11 e MgCl₂_15, dovute principalmente a criticità legate alla possibilità di sintetizzare alcune composizioni o alla predisposizione alla deliquescenza, precludono un vero e proprio sviluppo di CSPM cementizi contenenti questo sale. L'ottimizzazione composizionale

risulta dunque fondamentale per sviluppare materiali CSPM contenenti questo sale che siano realmente efficienti.

Tabella 16. Risultati cloruro di litio.

Campione	Set	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
LiCl_1	0	186.57	45.40
LiCl_2	0	49.21	48.37
LiCl_3	1	200.66	36.70
LiCl_4	1	198.50	41.69
LiCl_5	1	158.26	44.94
LiCl_6	1	164.86	37.98
LiCl_7	2	167.63	60.60
LiCl_8	2	280.19	39.56
LiCl_9	3	379.93	31.47
LiCl_10	3	481.97	27.84
LiCl_11	3	262.75	42.84
LiCl_12	3	249.21	37.64
LiCl_13	3	280.27	34.10
LiCl_14	3	454.29	28.23

Passiamo ora a discutere il materiale che ha mostrato le densità energetiche più alte: LiCl. In particolare, LiCl_10 è risultato il materiale con la capacità di accumulo più alta tra tutti i materiali analizzati (481.97 kJ/kg). Anche le altre composizioni (eccetto LiCl_2) hanno mostrato buone densità energetiche, spesso correlate, tuttavia, a costi specifici non eccessivamente bassi. Infatti, il costo specifico più basso è stato registrato sempre da LiCl_10 (27.84 USD/kWh). Dunque, questa composizione, e l'utilizzo di LiCl come sale attivo in generale, risulta promettente per applicazioni TCHS in combinazione con matrici cementizie porose a queste condizioni di sistema. I risultati ottenuti sono mostrati in Tabella 16.

Tabella 17. Risultati bromuro di stronzio.

Campione	Set	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
SrBr ₂ _1	0	159.17	32.22
SrBr ₂ _2	0	65.10	63.10
SrBr ₂ _3	1	90.60	59.02
SrBr ₂ _4	2	133.63	41.97
SrBr ₂ _5	3	87.60	50.81

Il bromuro di stronzio (SrBr₂) ha mostrato densità energetiche relativamente buone (paragonabili a quelle di CaCl₂) ma costi specifici elevati. Per questo motivo, la sua applicazione risulta poco appetibile se paragonata ad altri materiali, come ad esempio il cloruro di calcio, alle stesse temperature condizioni di sistema. I risultati ottenuti sono mostrati in Tabella 17.

Tabella 18. Risultati carbonato di potassio.

Campione	Set	E_d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
----------	-----	---------------	---------------

K ₂ CO ₃ _1	0	35.21	25.56
K ₂ CO ₃ _2	0	22.02	48.98

L'algoritmo di SL non ha esplorato nessuna composizione contenete K₂CO₃ oltre alle due di partenza del 'Set 0' (Tabella 18). Le mediocri densità energetiche ed il costo specifico relativamente elevato ne precludono una reale applicazione in configurazioni CSPM cementizie. Inoltre, K₂CO₃_1 si è dimostrato altamente corrosivo verso i metalli.

Tabella 19. Risultati nitrato di magnesio.

Campione	Set	E _d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
Mg(NO ₃) ₂ _1	0	76.29	6.84
Mg(NO ₃) ₂ _2	0	55.64	10.22
Mg(NO ₃) ₂ _3	2	69.94	15.42
Mg(NO ₃) ₂ _4	2	79.00	7.82
Mg(NO ₃) ₂ _5	3	40.21	9.12

Mg(NO₃)₂ (Tabella 19) ha permesso di ottenere densità energetiche mediocri a costi specifici relativamente bassi. Tuttavia, le capacità di accumulo limitate ne precludono una reale applicabilità alle condizioni di sistema testate.

Tabella 20. Risultati nitrato di zinco.

Campione	Set	E _d [kJ/kg]	KPI [USD/kWh]
Zn(NO ₃) ₂ _1	0	103.92	9.52
Zn(NO ₃) ₂ _2	0	50.67	20.36
Zn(NO ₃) ₂ _3	1	35.11	22.88
Zn(NO ₃) ₂ _4	1	99.36	10.04
Zn(NO ₃) ₂ _5	2	153.74	7.04
Zn(NO ₃) ₂ _6	2	74.03	8.39
Zn(NO ₃) ₂ _7	2	42.27	16.18
Zn(NO ₃) ₂ _8	3	12.91	30.66
Zn(NO ₃) ₂ _9	3	105.63	9.71
Zn(NO ₃) ₂ _10	3	39.78	19.38

Concludiamo discutendo i risultati ottenuti da Zn(NO₃)₂ e rappresentati in Tabella 20. Questo sale ha mostrato comportamenti promettenti, con Zn(NO₃)₂_5 che ha raggiunto densità energetiche di 153.74 kJ/kg e costo specifico di 7.04 USD/kWh. In generale, nei CSPM contenenti questo sale, un'alta densità energetica si è sempre accompagnata ad un abbassamento del costo specifico. Questo sale potrebbe dunque essere un candidato promettente per applicazioni TCHS a matrice cementizia.

In conclusione, lo studio e la caratterizzazione condotta ha permesso di investigare i comportamenti e le proprietà di sali idrati all'interno di matrici porose cementizie, in particolare per applicazioni TCHS. Dall'analisi dei risultati ottenuti tramite DVS è stato possibile identificare i sali più promettenti. Inoltre, alcune composizioni hanno già mostrato risultati soddisfacenti. Una continuazione dello sviluppo di questo lavoro permetterà sicuramente di ottenere materiali dalle proprietà migliorate. I sali LiCl, CaCl₂ e Zn(NO₃)₂ risultano tra i più promettenti per applicazioni TCHS a bassa temperatura in combinazioni con matrici cementizie. Inoltre, l'algoritmo di SL implementato si è dimostrato un buono strumento di investigazione per la ricerca di nuovi materiali e l'ottimizzazione delle proprietà.

Analisi cinetiche di idratazione

Modello LDF

Per lo studio e l'analisi delle cinetiche di idratazione dei CSPM sono stati elaborati e interpretati i dati ottenuti dalle analisi DVS svolte sui frammenti degli 11 materiali con stesso s/s_{\max} (0.5) e w/c (1) appartenenti al 'Set 0', ognuno contenente uno dei differenti sali idrati. Inoltre, sono stati analizzati anche i frammenti del campione di PC puro (w/c 1) da avere come riferimento.

Per elaborare e analizzare i dati sperimentali ottenuti dall'analisi DVS condotta sui campioni compositi a matrice cementizia in forma di frammenti a 20°C e 30% RH, è stato implementato un apposito script personalizzato in MATLAB. Lo scopo dello script era estrarre, interpretare e visualizzare le cinetiche di adsorbimento dell'acqua di ciascun campione, consentendo una comprensione più approfondita del comportamento di sorzione e un confronto quantitativo tra i materiali.

L'implementazione si è basata sulla metodologia descritta nell'articolo "*Adsorption isotherm and kinetics of water vapors on novel superporous hydrogel composites*" [82], basato sul modello LDF (*Linear Driving Force*, o modello di primo ordine) secondo l'equazione:

$$q_t = q_{\infty} \cdot (1 - \exp^{-k_{eff} \cdot t}) \quad (1)$$

Che trasformata con il logaritmo naturale e riarrangiando diventa:

$$-\ln(1 - q_t/q_{\infty}) = k_{eff} \cdot t \quad (2)$$

dove:

- q_t = uptake di acqua al tempo t [g/g]
- q_{∞} = uptake all'equilibrio [g/g]
- k_{eff} = costante cinetica del modello LDF [1/min]
- t = tempo [min]

Il modello LDF interpreta la cinetica di adsorbimento come un processo di primo ordine controllato da una forza motrice lineare, senza entrare nel dettaglio dei meccanismi molecolari.

Le equazioni riportate sono state utilizzate per modellare le cinetiche di adsorbimento e stimare i parametri rilevanti, a partire dalla costante di velocità di adsorbimento effettiva (k_{eff}).

In particolare, lo script MATLAB è stato implementato seguendo una serie di punti:

1. Importazione e pre-elaborazione dei dati

Lo script consente all'utente di selezionare un file Excel contenente i dati sperimentali prodotti dallo strumento DVS. Ogni foglio del file Excel corrisponde a un campione e contiene i dati tempo-risolti della sorzione di acqua. Da ciascun foglio vengono estratte due variabili specifiche:

- Tempo (originariamente in ore) → convertito in minuti
- Uptake d'acqua (originariamente in mg/mg%) → convertito in g/g

I dati vengono letti utilizzando le funzioni *'readmatrix'* e *'readcell'*, a partire da una riga fissa e da colonne specifiche.

2. Implementazione del modello cinetico (Equazione 2)

Per stimare la costante di velocità effettiva (k_{eff}), lo script utilizza la forma linearizzata del modello cinetico del primo ordine, corrispondente all'equazione (2). Sono considerati solamente i punti in cui l'uptake d'acqua (q_t) è minore o uguale al 70% dell'uptake all'equilibrio (q_{∞}). Questa restrizione garantisce che venga analizzata solo la parte iniziale e più affidabile della curva cinetica, dove il comportamento di primo ordine è più evidente.

Le funzioni *'polyfit'* e *'polyval'* vengono utilizzate per eseguire la regressione lineare e generare la retta di fitting. Inoltre, viene calcolato il coefficiente di determinazione (R^2) per valutare la bontà del fitting.

Nel grafico *Adsorption Rate*, l'asse x rappresenta il tempo in minuti e l'asse y mostra la variabile trasformata dell'Equazione (2), che linearizza il modello cinetico di primo ordine. I marcatori blu rappresentano i punti sperimentali trasformati derivati dai valori originali di uptake, mentre la linea rossa corrisponde alla regressione lineare eseguita solo sulla porzione di dati fino al 70% dell'uptake all'equilibrio. Questa rappresentazione evidenzia il grado di aderenza delle cinetiche di adsorbimento al modello di primo ordine ed è utilizzata per determinare la costante k_{eff} dalla pendenza della retta di fitting.

Per garantire un fitting matematicamente corretto, la regressione è stata vincolata a passare per l'origine, come richiesto dal modello teorico. Inizialmente, il fitting non intercettava l'origine poiché, nelle fasi iniziali dell'analisi, le misurazioni erano più lente e non era possibile acquisire dati estremamente accurati nei primi momenti dell'uptake d'acqua. Per questo motivo, la deviazione iniziale è stata attribuita a limiti strumentali e non alle effettive cinetiche di adsorbimento.

3. Grafico di Uptake d'acqua e confronto con il modello (Equazione 1)

Parallelamente, per ciascun campione viene generato un secondo grafico che mostra i dati sperimentali di uptake d'acqua nel tempo. Nel grafico *Water Uptake*, l'asse x rappresenta il tempo in minuti e l'asse y indica l'uptake d'acqua espresso in g/g. Tutti i dati sperimentali acquisiti dall'output del DVS sono plottati, fornendo una visualizzazione completa del processo di sorzione nel tempo. Questo consente un confronto diretto tra il comportamento misurato e la curva teorica del modello di primo ordine limitatamente ai dati fino al 70% dell'uptake all'equilibrio.

Per confrontare i dati sperimentali con il modello teorico, viene applicata l'Equazione (1), utilizzando il valore di k_{eff} stimato in precedenza; questa equazione genera la curva teorica di uptake sullo stesso intervallo temporale utilizzato per il fitting. Il modello esponenziale viene quindi sovrapposto al grafico per un confronto visivo con i dati sperimentali. La corrispondenza tra curva teorica e curva sperimentale consente di valutare se il campione segue un meccanismo cinetico di primo ordine. Una scarsa sovrapposizione suggerisce invece la presenza di fenomeni multi-step o di comportamenti non ideali.

4. Parametri in output e salvataggio

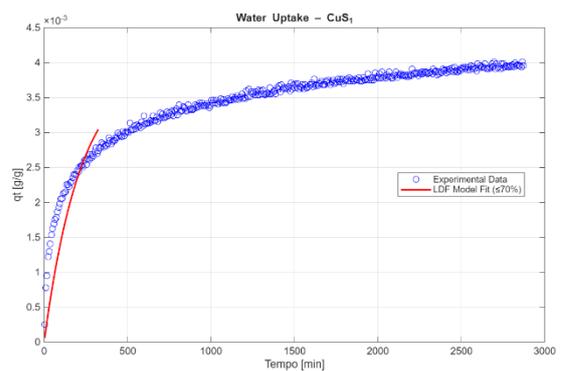
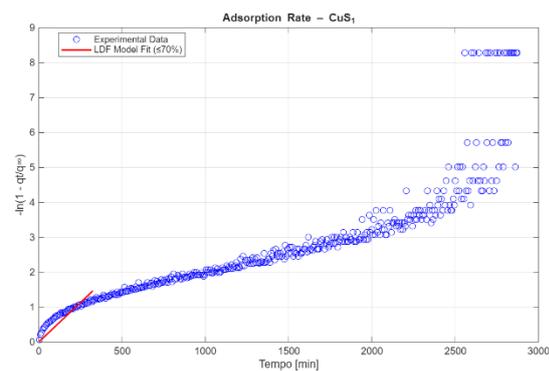
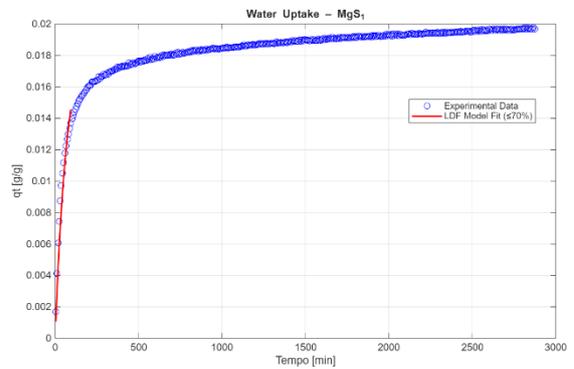
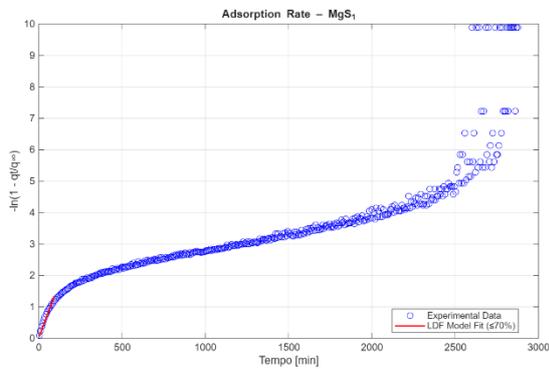
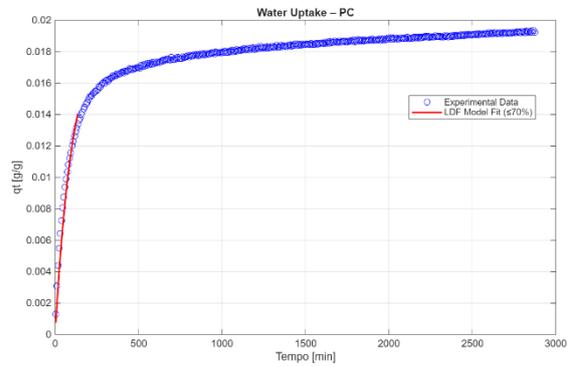
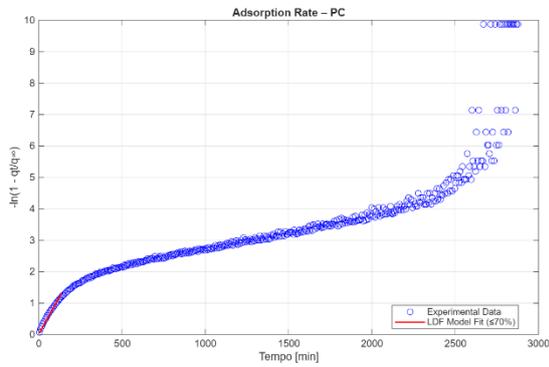
Da ciascuna analisi vengono estratti i seguenti parametri:

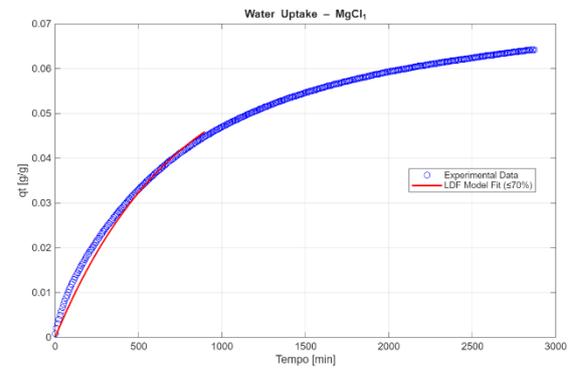
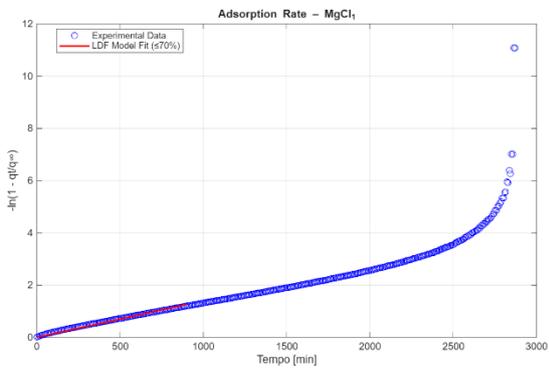
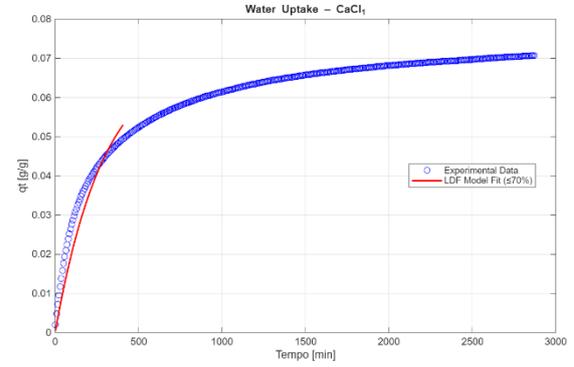
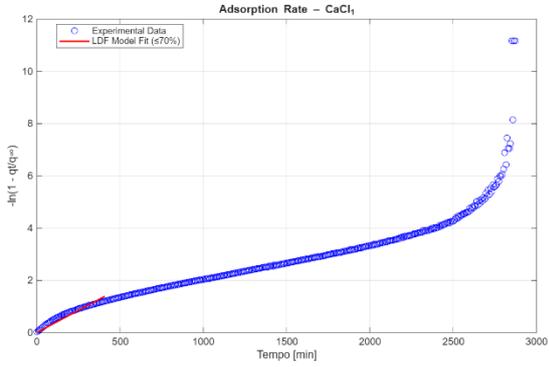
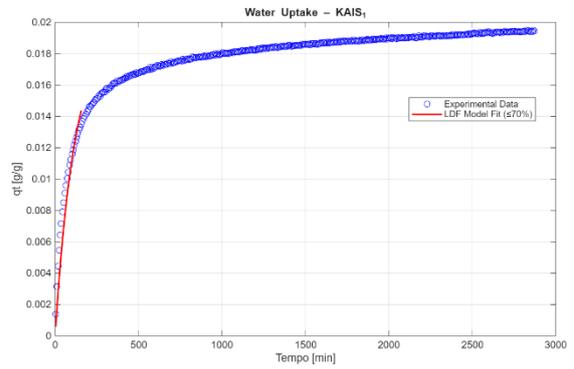
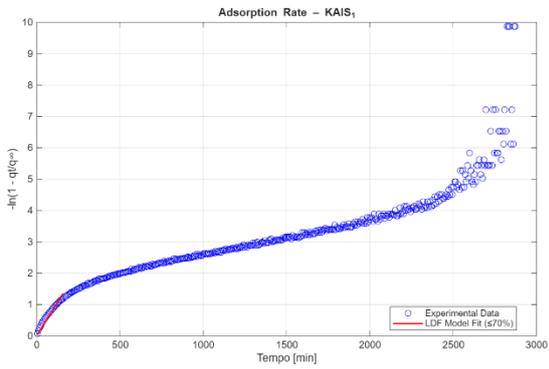
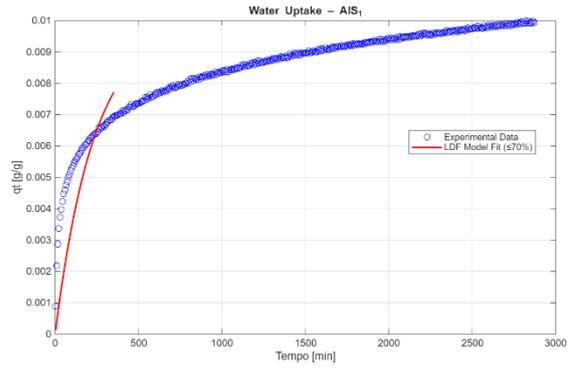
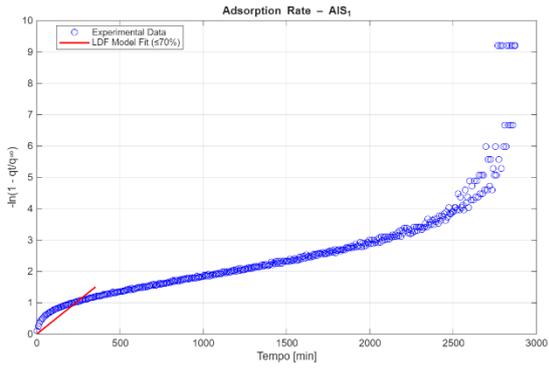
- k_{eff} [1/min]
- R^2 del fitting log-lineare
- Valori di q_t al 70% dell'uptake all'equilibrio
- Tempo necessario a raggiungere il 70% dell'uptake all'equilibrio

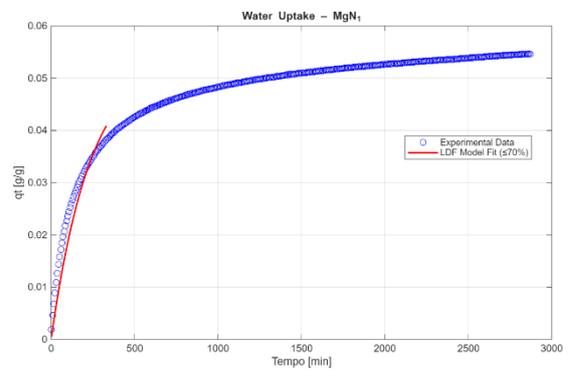
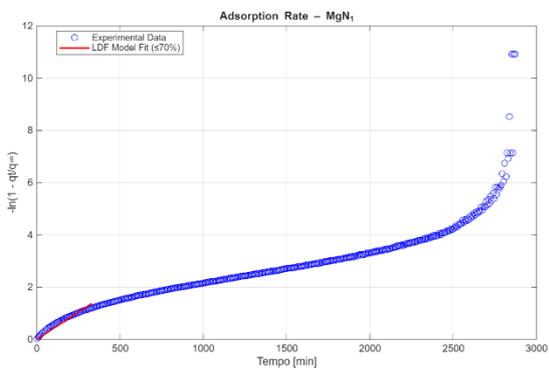
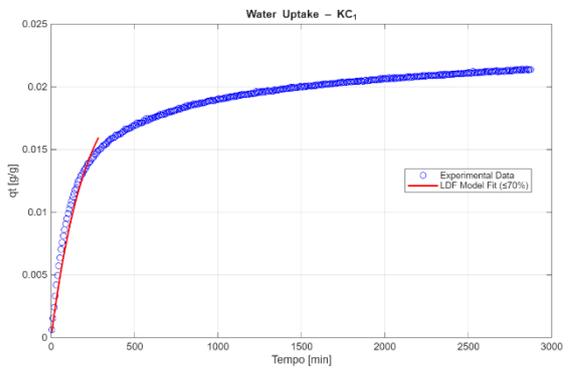
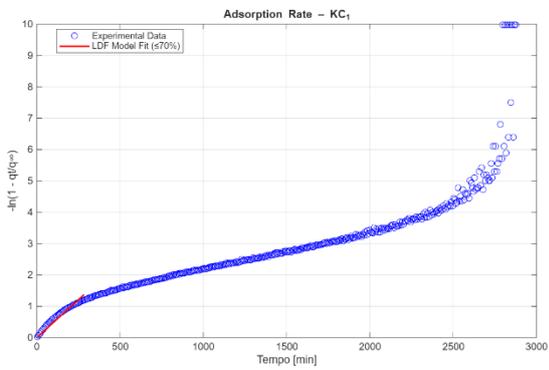
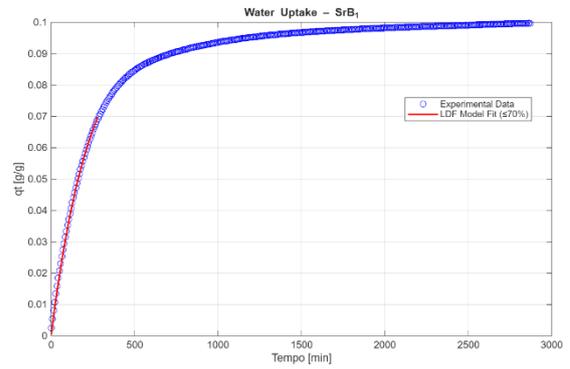
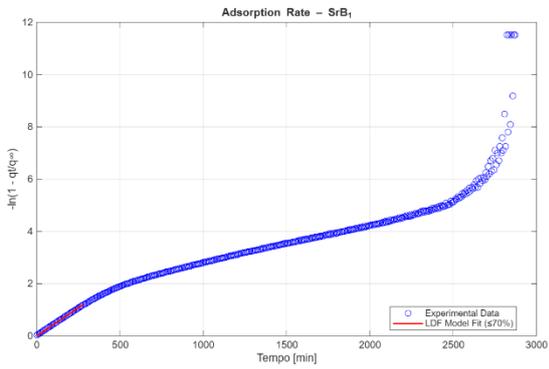
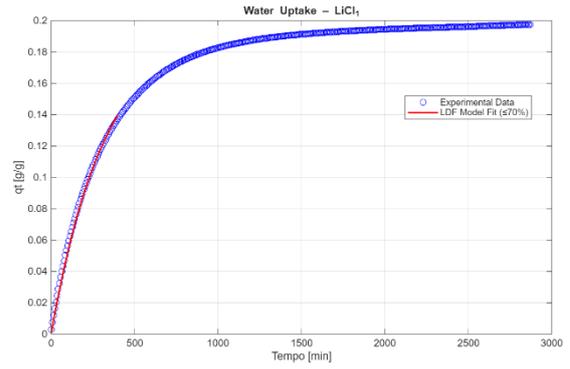
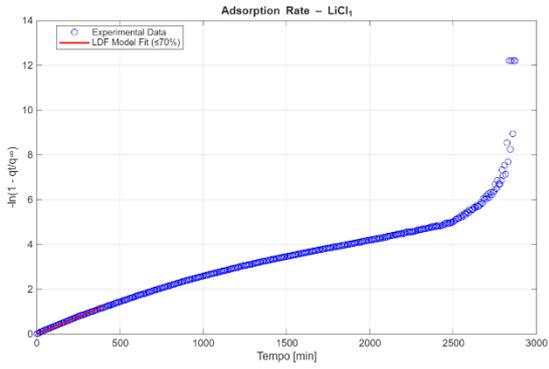
Tutti i risultati vengono salvati in un file Excel dedicato (uno per dataset) utilizzando la funzione *'writetable'*. Questo permette analisi successive, ordinamento e confronto tra i campioni.

Inoltre, le immagini dei grafici sono salvate automaticamente dallo script in una cartella dedicata, creata appositamente per garantire un'archiviazione ordinata degli output visivi dell'analisi.

Di seguito sono riportati i grafici ottenuti dalle analisi a confronto con il modello LDF (Figura 29) e in Tabella 21 sono riportati i parametri ottenuti.







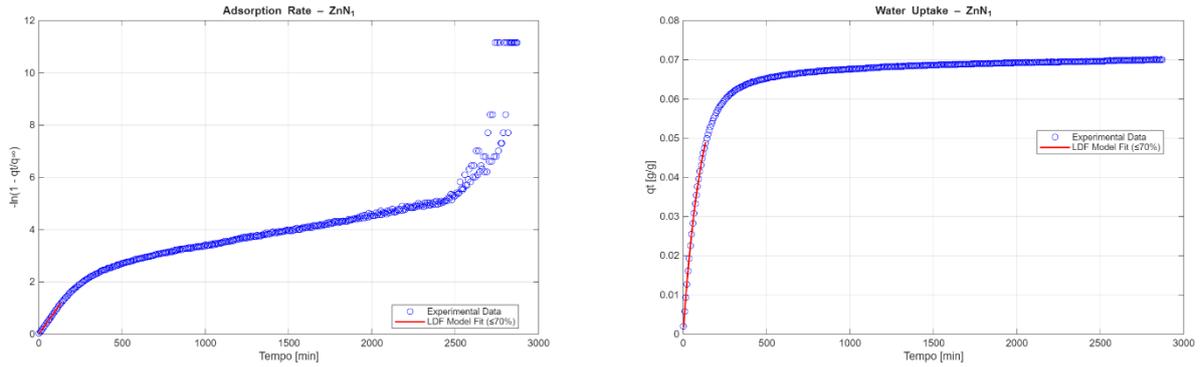


Figura 29. Grafici di Adsorption Rate (sinistra) e Water Uptake (destra) ottenuti dal modello LDF per i materiali analizzati.

Tabella 21. Parametri estrapolati per il modello LDF, uptake al 70% e tempo impiegato dai vari materiali.

Campione	k_{eff} LDF [10^{-3} /min]	R^2 LDF	$q_{t,70\%}$ [10^{-3} g/g]	$t_{70\%}$ [min]
PC	9.67	0.944	13.64	144
MgSO ₄ _1	14.37	0.905	13.96	101
CuSO ₄ _1	4.51	0.481	2.78	311
Al ₂ (SO ₄) ₃ _1	4.26	0.110	6.98	359
KAl(SO ₄) ₂ _1	8.56	0.903	13.68	164
CaCl ₂ _1	3.40	0.882	49.66	414
MgCl ₂ _1	1.40	0.983	44.98	904
LiCl_1	3.08	0.995	138.31	407
SrBr ₂ _1	4.30	0.998	70.11	288
K ₂ CO ₃ _1	4.83	0.920	14.99	290
Mg(NO ₃) ₂ _1	4.17	0.893	38.44	338
Zn(NO ₃) ₂ _1	8.92	1.000	49.92	142

Il modello LDF è un'approssimazione molto utilizzata per descrivere processi di adsorbimento e desorbimento nei materiali porosi. Assume che la velocità del processo sia proporzionale alla differenza tra la capacità all'equilibrio e quella istantanea:

$$\frac{dq}{dt} = k_{eff}(q_{\infty} - q_t)$$

Il modello LDF rappresenta un processo di primo ordine, dove la forza motrice è lineare e proporzionale alla distanza dall'equilibrio. È un modello molto semplice, che non tiene conto della complessità del trasporto molecolare o della natura dei legami chimici, ma li rappresenta con un unico parametro efficace k_{eff} [82]. Nei sali idrati, l'LDF può descrivere bene la fase iniziale e lineare del processo di idratazione, ma spesso non riesce a catturare fenomeni multi-step (ad esempio transizioni di fase successive, nucleazione di nuove fasi idrate) [82].

Come si può notare dai dati ottenuti, il modello LDF non descrive in maniera esatta il comportamento all'idratazione di alcuni compositi. Valutando i parametri R^2 e considerando una buona approssimazione al modello del PC (con una convergenza del 94%), alcuni materiali compositi dimostrano comportamenti assolutamente discrepanti. Tra tutti si evidenziano Al₂(SO₄)₃_1 e CuSO₄_1, che tuttavia non dimostrano in generale una buona attitudine all'idratazione e all'assorbimento di acqua. L'unico materiale che viene esattamente descritto dal modello LDF risulta

essere $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, con una convergenza del 100%, mentre gli altri composti risultano essere, chi più chi meno, in linea con il modello che tuttavia non ne descrive esattamente il processo.

Se si considera la velocità del processo di idratazione, osservando il tempo in minuti che i campioni impiegano a raggiungere il 70% dell'uptake di acqua, si può notare come, rispetto al PC che impiega 144 minuti, solamente MgSO_4 e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dimostrano una maggiore velocità di idratazione, con tempi rispettivamente di 101 e 142 minuti. Tra i materiali più lenti si contraddistingue ampiamente MgCl_2 che impiega 904 minuti; tutti gli altri materiali rallentano in maniera più o meno evidente il processo di assorbimento d'acqua del PC puro, riducendone le cinetiche di idratazione.

Infine, per quel che riguarda la capacità dei materiali di assorbire l'acqua, considerando il parametro q_t e prendendo sempre a riferimento il PC, si può evidenziare la netta tendenza di LiCl all'assorbimento di una grande quantità di acqua, incrementando di oltre 10 volte quella del PC. Anche SrBr_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e CaCl_2 mostrano comportamenti promettenti. Invece, si dimostrano completamente inefficaci, riducendo e quasi annullando le capacità di assorbimento del PC, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e CuSO_4 .

Un'efficace carica/scarica nei sistemi TCHS dipende da reazioni di idratazione/disidratazione rapide e reversibili. Nei sistemi TCHS, gli idrati salini immagazzinano energia termica attraverso reazioni reversibili di idratazione e disidratazione. Nella fase di carica, il calore rimuove il vapore acqueo, immagazzinando energia come potenziale chimico. Nella fase di scarica, il vapore acqueo viene assorbito, rilasciando calore. Per gli idrati puri, la velocità di queste reazioni dipende da variabili come temperatura, pressione del vapore acqueo, dimensione delle particelle, area superficiale e presenza di aria residua o additivi. Temperature più elevate e pressioni di vapore più basse accelerano tipicamente la disidratazione, mentre temperature più basse e pressioni più alte favoriscono l'idratazione [67].

Modelli come LDF descrivono i limiti di trasferimento di massa e i tassi di diffusione. Altri modelli incorporano cinetiche di Arrhenius, grado di conversione e differenze di pressione di vapore. Le equazioni cinetiche rivelano che le reazioni di idratazione possono procedere più rapidamente a basse temperature, mentre la disidratazione richiede temperature elevate, ad esempio 60–90 °C per SrBr_2 e CaCl_2 [66].

I comportamenti di idratazione e disidratazione sono specifici per ciascun materiale. Ad esempio, alcuni sali subiscono un processo di disidratazione a più stadi, perdendo acqua progressivamente e offrendo flessibilità negli intervalli di temperatura di reazione [66].

Per quel che riguarda gli idrati puri SrBr_2 , K_2CO_3 e MgSO_4 mostrano comportamenti cinetici ben descritti da modelli di primo ordine, di contrazione geometrica o limitati dalla diffusione, a seconda del meccanismo. Reazioni multistadio, come quelle di MgCl_2 o CaCl_2 , richiedono modelli più complessi, che tengano conto delle variazioni di pressione di vapore e delle trasformazioni strutturali durante l'idratazione/disidratazione [67].

Inoltre, le reazioni di idratazione possono rallentare notevolmente a causa della formazione di strati di prodotto (come $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), che limitano la diffusione del vapore. Nel caso del K_2CO_3 , l'idratazione è ostacolata vicino alla zona metastabile [67].

A differenza dei sali puri, gli idrati salini composti, in cui i sali sono incorporati in matrici porose come grafite espansa, vermiculite, strutture metal-organiche (MOFs) o aerogel, mostrano cinetiche migliorate grazie a un trasferimento di massa e di calore più efficiente. La matrice porosa aumenta l'area di contatto, facilita la diffusione del vapore e stabilizza il materiale durante i cicli. Studi dimostrano che combinazioni in materiali composti superano le prestazioni dei corrispettivi sali puri in termini di velocità di sorzione e reattività termica. Tuttavia, un eccessivo carico di sale o una matrice inadeguata possono ridurre le prestazioni a causa di diffusione limitata o scarsa azione capillare [67].

Anche geometria del campione, dimensione delle particelle, struttura dei pori e aria residua influenzano il tasso di reazione effettivo. Ridurre la dimensione delle particelle e aumentare la rugosità superficiale migliora generalmente la cinetica. Gli studi mostrano inoltre che il

comportamento cinetico può evolvere su più cicli a causa di cambiamenti nella microstruttura, nella porosità e nella morfologia cristallina [67].

Per quel che riguarda in modo specifico il carbonato di potassio, la capacità di disidratarsi sotto i 100°C con un singolo stadio tra la forma anidra e la sesquidrata e l'alta igroscopicità lo rendono un materiale promettente per applicazioni a bassa temperatura [84]. Tuttavia, il K_2CO_3 puro mostra di per sé un comportamento di idratazione molto scarso, con assorbimenti totali d'acqua bassi e cinetiche deboli, probabilmente a causa della formazione di un sottile strato idrato sulla superficie del materiale che agisce da barriera alla diffusione del vapore. Questo fenomeno genera una forte resistenza alla diffusione interparticellare, rendendo il materiale inadatto, nella sua forma pura, per applicazioni pratiche di TCHS [67].

In combinazione con matrici porose come vermiculite sono stati osservati miglioramenti significativi, con la matrice che impedisce la formazione della barriera all'idratazione, permettendo un migliore assorbimento d'acqua [67]. Risulta quindi fondamentale per il K_2CO_3 il ruolo della matrice nello stabilizzare ed incrementare le cinetiche del processo di idratazione del sale.

Dai risultati sperimentali da noi ottenuti si può osservare come il modello LDF di primo grado raggiunga una correlazione del 92% con i risultati sperimentali, indicando una certa discrepanza, seppur minima dal modello. Inoltre, anche i parametri di $q_{t,70\%}$ e $t_{70\%}$ ottenuti non risultano dei migliori tra i materiali analizzati. A tal proposito si ricordi che l'analisi è stata condotta a 20°C e 30%RH. L'idratazione di questo sale è fortemente influenzata dalla pressione di vapore (e quindi da RH), con tassi di reazione che aumentano linearmente con il rapporto di pressione. Anche l'incremento della temperatura riduce la forza motrice per l'idratazione. Al contrario, la disidratazione risulta più rapida a pressioni di vapore più basse e a velocità di riscaldamento maggiori, in linea con le aspettative per reazioni endotermiche [83].

Per quel che riguarda il $MgCl_2$ puro, il materiale presenta un'alta capacità di assorbimento di massa durante l'idratazione (circa il 75% del massimo teorico per la conversione completa in esaidrato), e la reazione segue un classico modello cinetico del primo ordine, soprattutto alle temperature più alte. Tuttavia, la reazione rallenta significativamente verso la fine, indicando una transizione a una cinetica limitata dalla diffusione, poiché l'acqua dovrà penetrare in strati di sale idratato sempre più compatti [84].

In combinazioni composite con vermiculite il composito ha raggiunto livelli di assorbimento d'acqua vicini alla capacità teorica (~32%), e la reazione si è sviluppata in due fasi: una rapida idratazione iniziale del sale esposto, seguita da un'idratazione più lenta del sale situato più in profondità nella matrice. La matrice permette dunque di migliorare le cinetiche aumentando gli accessi al vapore, riducendo agglomerazioni [84].

Per quel che riguarda il comportamento all'idratazione di sali con diverse forme idrate (in particolare $CaCl_2$) dispersi in materiali CSPM, una recentissima pubblicazione (2025) ha dimostrato un legame diretto tra dimensione dei pori e meccanismo di idratazione [72].

Caricando il sale in matrici con dimensioni dei pori controllate (micropori <2 nm, mesopori 2–50 nm, macropori >50 nm) si può osservare come il confinamento modifichi i percorsi di idratazione rispetto al sale in bulk. Nei meso- e macropori di grandi dimensioni, il $CaCl_2$ si idrata in modo sequenziale attraverso le fasi cristalline note — monidrato, diidrato e tetraidrato — raggiungendo infine l'esaidrato stabile. Tuttavia, nei pori più piccoli, gli idrati intermedi vengono soppressi o destabilizzati, con un processo di idratazione che procede attraverso stati amorfi metastabili, bypassando gli intermedi cristallini. Questa modifica indotta dal confinamento accelera o rallenta passaggi specifici a seconda della geometria dei pori, evidenziando un forte legame tra struttura dei pori e termodinamica della reazione [72].

Analisi cinetiche hanno inoltre rilevato che nei mesopori intorno a 5–10 nm i tassi di idratazione risultino significativamente aumentati, attribuiti alla condensazione capillare e ai percorsi di diffusione ridotti, mentre nei micropori gli ostacoli sterici limitano l'incorporazione dell'acqua e riducono il grado massimo di idratazione. Al contrario, nei macropori l'idratazione si avvicina al comportamento del materiale bulk, ma risulta limitata da percorsi diffusivi più lunghi [72].

Dunque, matrici ingegnerizzate con mesoporosità controllata possono sopprimere transizioni amorse indesiderate, migliorare i tassi di reazione e mantenere la stabilità ai cicli [72].

Inoltre, se si va a confrontare la capacità di accumulo dei vari CSPM analizzati rispetto al PC puro, si può evidenziare come, esclusi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e CuSO_4 , tutti gli altri compositi incrementino in maniera più o meno significativa la quantità di acqua assorbita dal materiale. Un recente studio ha dimostrato, valutando il comportamento di SrCl_2 con diversi MOFs, come i compositi CSPM seguano un meccanismo di adsorbimento dell'acqua a due stadi, in grado di incrementare la velocità di adsorbimento dell'acqua e la capacità di accumulo di calore [85].

Il meccanismo a due stadi si fonda su un'interazione sinergica: il sale agisce come una "pompa di umidità", catturando rapidamente l'acqua atmosferica grazie alla sua elevata affinità di idratazione, mentre la matrice funziona come un "serbatoio d'acqua", trattenendo molecole di acqua attraverso la condensazione capillare favorita dall'aumento di umidità locale. Questo processo incrementa complessivamente la capacità di adsorbimento e la cinetica di sorzione [85]. Un altro fattore fondamentale che può influire sulla capacità di assorbimento dell'acqua è l'ottimizzazione del contenuto salino, per preservare i percorsi di adsorbimento evitando l'occlusione dei pori.

Modelli PSO e Avrami

Per cercare quindi di migliorare la corrispondenza con il modello cinetico si sono confrontati i dati ottenuti con altri due modelli cinetici: un modello pseudo-secondo ordine e il modello Avrami.

Il modello pseudo-secondo ordine (PSO) è più adatto per descrivere processi controllati da reazioni chimiche o legami forti. Il modello cinetico PSO è molto usato per descrivere processi di adsorbimento, in particolare quando la velocità di adsorbimento non è governata solo dal trasporto fisico (diffusione), ma anche da fenomeni di natura più chimica o specifica: formazione di legami, scambio ionico, interazioni forti tra adsorbito e sito adsorbente. Risulta particolarmente adatto a descrivere materiali in cui la cinetica sia governata dalla chemisorzione attraverso forze di valenza, con condivisione o scambio di elettroni tra sorbente e sorbato [86].

Per modellare il modello è stata usata la seguente equazione:

$$q_t = \frac{q_\infty^2 k_2 t}{1 + q_\infty k_2 t} \quad (3)$$

dove:

- q_t = uptake al tempo t in [g/g]
- q_∞ = uptake all'equilibrio in [g/g]
- k_2 = costante cinetica del modello PSO [1/min]
- t = tempo [min]

Per questo modello verrà estrapolato k_2 .

L'altro modello adattato è stato il modello Avrami/Johnson-Mehl-Avrami (JMA) utilizzato per descrivere processi con nucleazione e crescita, transizione di fase o aggregazioni, con l'esponente n (esponente di Avrami) che descrive il meccanismo e modula la curva. Il modello Avrami nasce originariamente per descrivere la cinetica di cristallizzazione nei solidi, ma è stato ampiamente adattato anche ad altri processi che presentano un andamento sigmoidale e sono governati da fenomeni di nucleazione e crescita [87].

Il modello segue la seguente equazione:

$$q_t = q_\infty(1 - \exp^{-(kt)^n}) \quad (4)$$

dove:

- q_t = uptake al tempo t in [g/g]
- q_∞ = uptake all'equilibrio in [g/g]
- k = costante cinetica di Avrami [1/min]
- n = esponente di Avrami
- t = tempo [min]

Per questo modello verranno estrapolati k in [1/min] e n adimensionale.

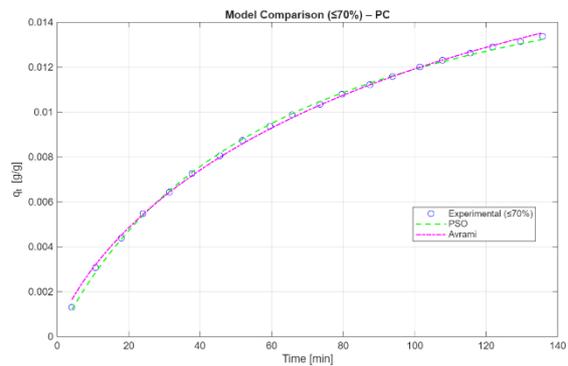
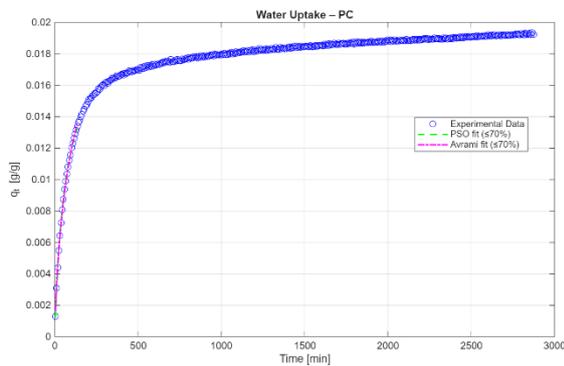
Inoltre, per entrambi i modelli verranno valutati i coefficienti di determinazione R^2 , per stabilire quale converga meglio con i dati sperimentali.

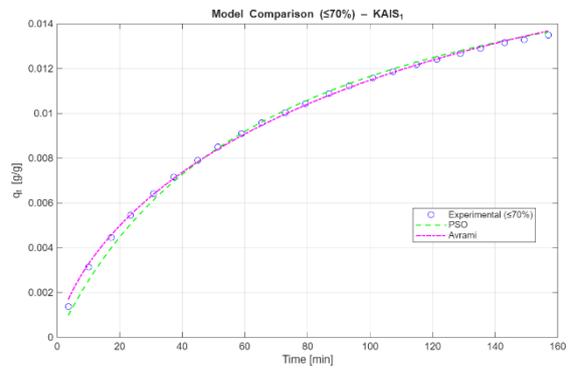
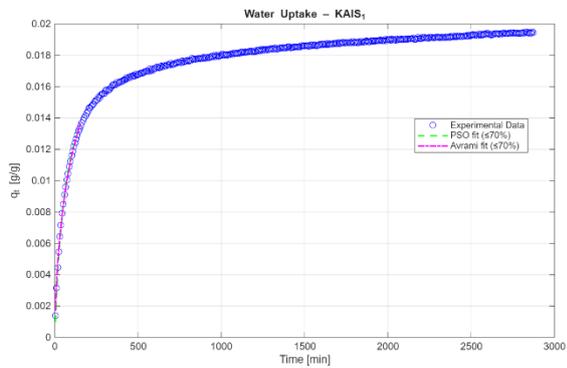
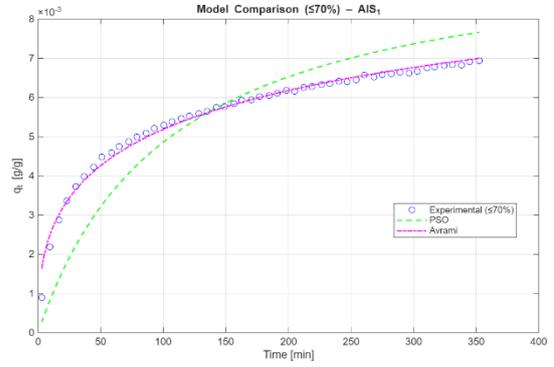
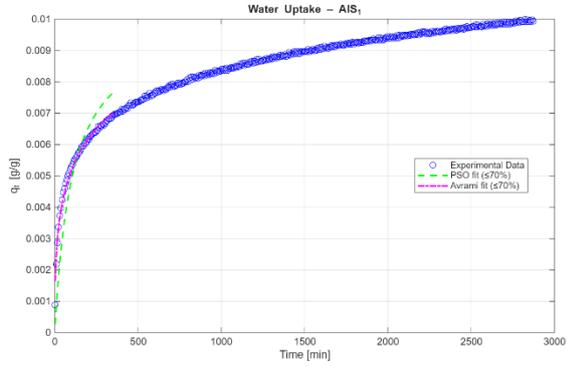
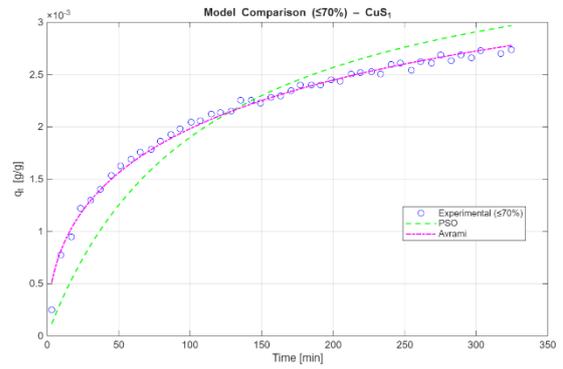
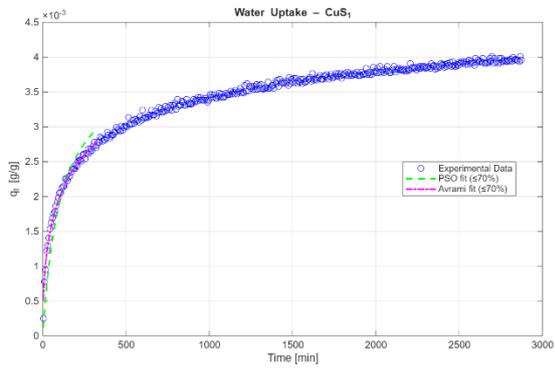
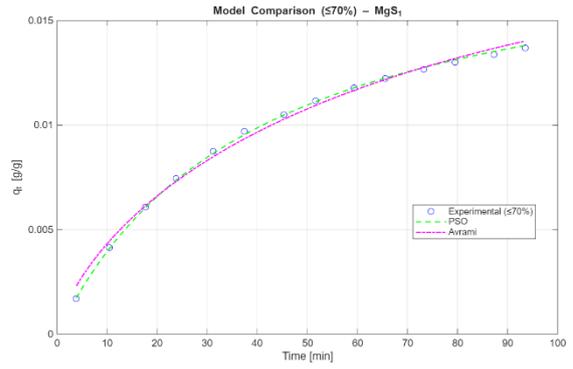
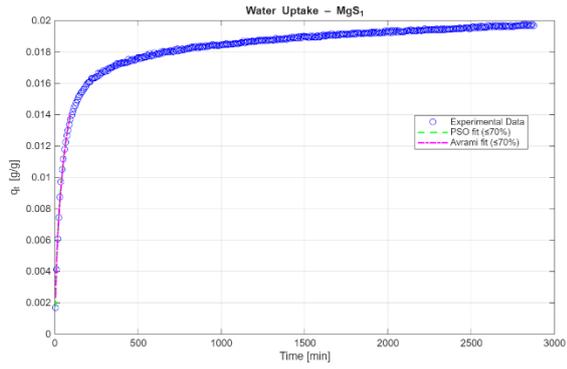
Per completare l'analisi un altro script MATLAB è stato implementato. Lo script, utilizzando la stessa logica di quello precedente (lettura dati, selezione campioni, salvataggio risultati e grafici), integra i modelli cinetici PSO (Equazione 3) e Avrami (Equazione 4). Lo script automatizza l'estrazione, l'elaborazione e la modellizzazione delle isoterme/cinetiche di assorbimento d'acqua prodotte da DVS. Per ciascun campione calcola e confronta i due modelli cinematici applicati alla porzione iniziale della curva (fino al 70% di uptake).

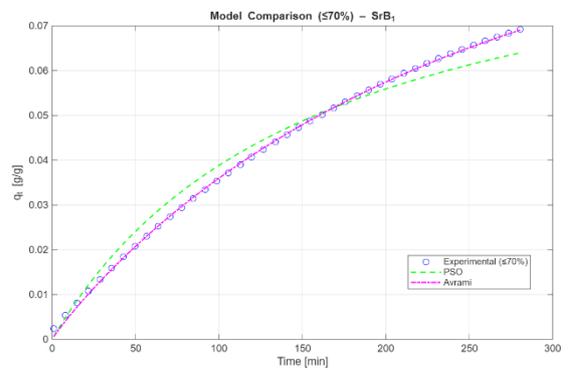
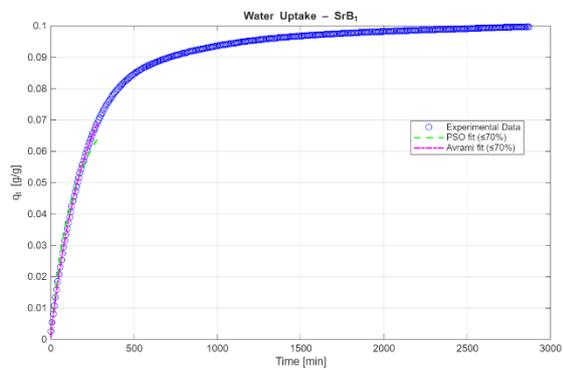
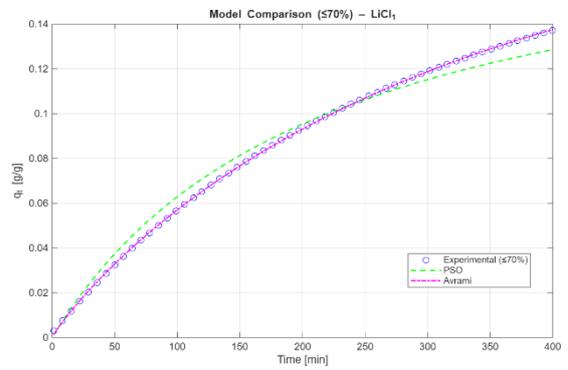
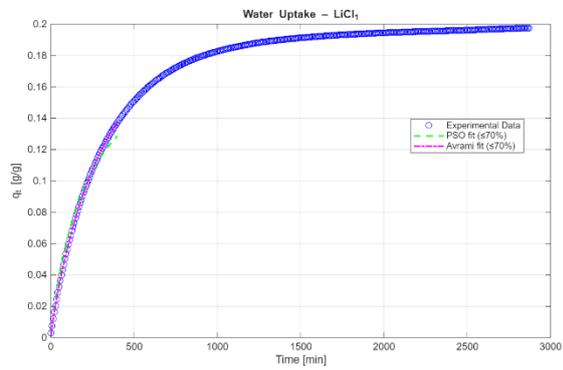
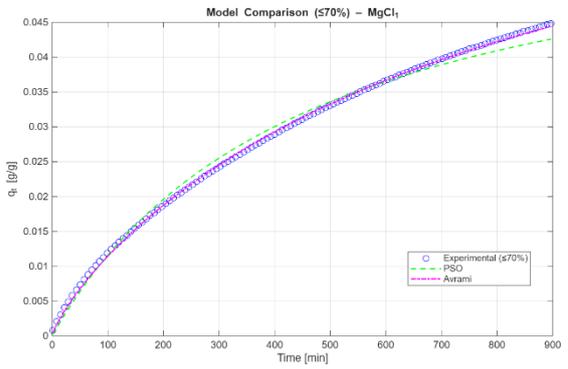
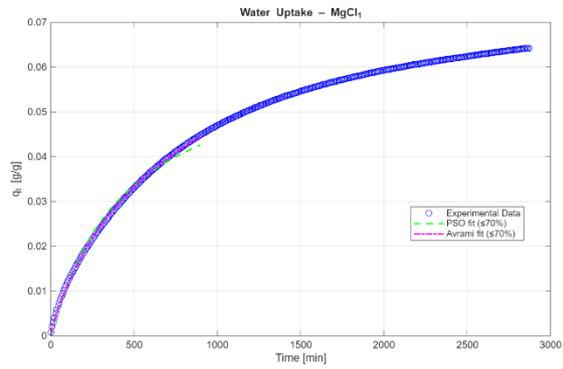
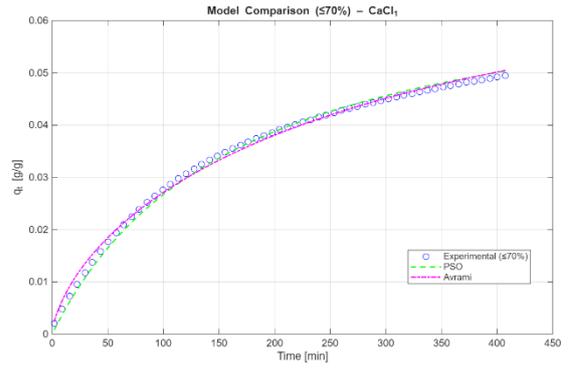
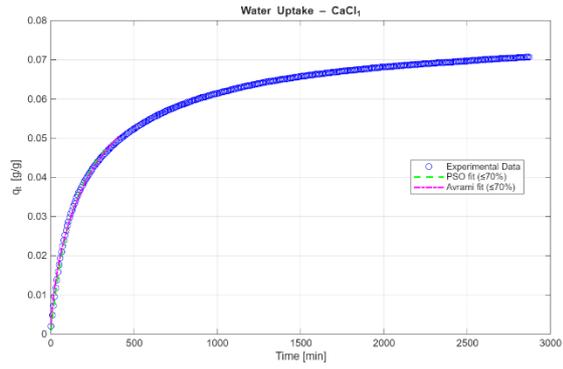
Per ogni campione lo script:

- legge i dati dal file Excel,
- estrae tempo (h→min) e uptake (mg/mg%→g/g),
- individua q_∞ e la soglia 70%,
- esegue i fit PSO e Avrami sui punti $\leq 70\%$,
- calcola R^2 per entrambi,

I grafici ottenuti da questa seconda analisi sono riportati di seguito (Figura 30), mentre la Tabella 22 riporta i parametri estrapolati.







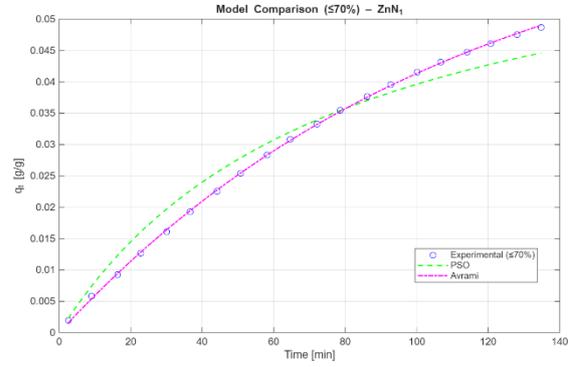
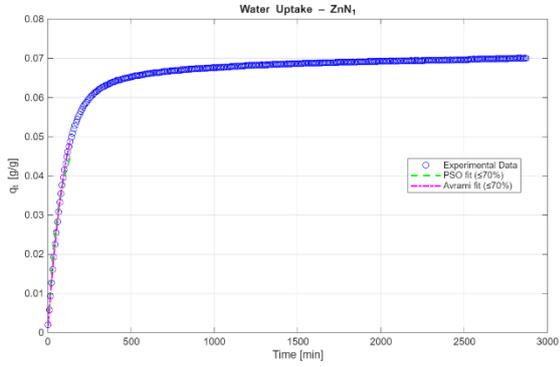
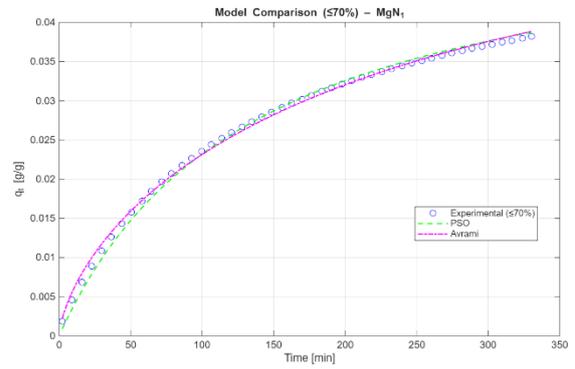
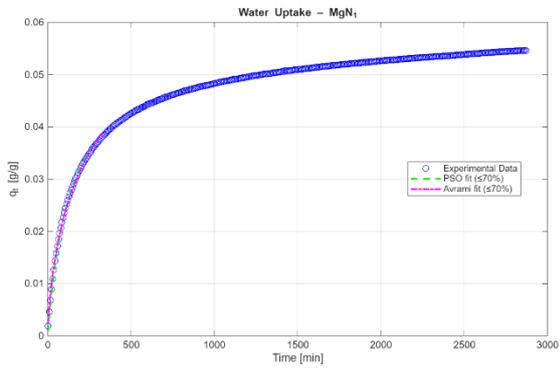
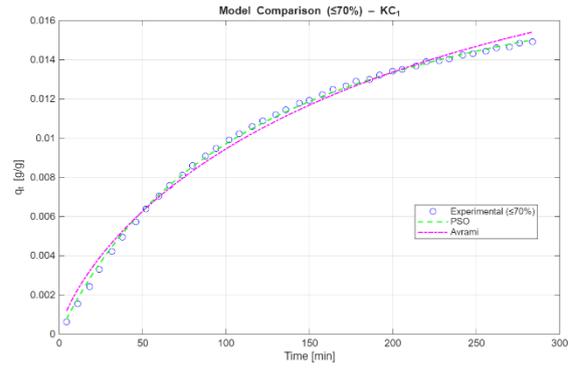
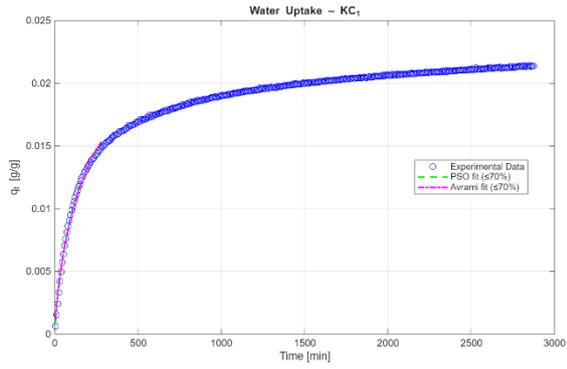


Figura 30. Fit del grafico di Water Uptake con i modelli PSO e Avrami (sinistra) e dettaglio nel range fino al 70% di uptake dei due modelli (destra).

Tabella 22. Parametri estrapolati per i modelli PSO e Avrami per i vari materiali e definizione del miglior modello cinetico.

Campione	k_2 PSO [$10^{-1}/\text{min}$]	R^2 PSO	k Avrami [$10^{-3}/\text{min}$]	n Avrami	R^2 Avrami	Miglior modello
PC	8.45	0.999	9.57	0.75	0.999	PSO/Avrami
MgSO ₄ _1	12.77	0.999	14.51	0.72	0.994	PSO
CuSO ₄ _1	23.31	0.845	4.62	0.47	0.991	Avrami
Al ₂ (SO ₄) ₃ _1	9.63	0.668	4.66	0.40	0.988	Avrami
KAl(SO ₄) ₂ _1	7.68	0.995	8.48	0.69	0.999	Avrami
CaCl ₂ _1	0.86	0.996	3.42	0.68	0.996	PSO/Avrami
MgCl ₂ _1	0.34	0.992	1.36	0.82	0.999	Avrami
LiCl_1	0.24	0.986	3.04	0.90	1.000	Avrami
SrBr ₂ _1	0.64	0.979	4.25	0.94	0.999	Avrami
K ₂ CO ₃ _1	3.89	0.999	4.88	0.75	0.993	PSO
Mg(NO ₃) ₂ _1	1.35	0.996	4.17	0.68	0.998	Avrami
Zn(NO ₃) ₂ _1	1.86	0.969	8.94	1.00	1.000	LDF

Risulta dunque chiaramente come, eccetto per Zn(NO₃)₂_1, i modelli PSO e Avrami siano i più adatti a descrivere in maniera esatta il comportamento cinetico all' idratazione.

Se il modello PSO è il migliore, il processo iniziale è controllato da un meccanismo che dà una dipendenza pseudo-seconda (ad esempio siti attivi limitanti, meccanismi con cinetica "quadratica"). Ciò indica che la chemisorzione, più che la sola diffusione filmica, rappresenta il meccanismo dominante in questi diversi sistemi [86].

La velocità iniziale di adsorbimento è proporzionale al quadrato della differenza tra uptake massimo e uptake istantaneo:

$$\frac{dq}{dt} \propto (q_{\infty} - q_t)^2$$

Questo significa che all'inizio (quando i siti disponibili sono tanti) la velocità è alta, poi rallenta più rapidamente rispetto a un modello di primo ordine. A livello fisico, il modello è spesso associato a processi in cui l'adsorbimento avviene tramite chemisorbimento, piuttosto che semplice diffusione superficiale o fisica. Nel caso dei sali idrati, questo modello può descrivere bene la fase iniziale dell'idratazione, in cui le molecole d'acqua interagiscono direttamente con i centri attivi del sale, formando legami coordinativi o strutture idrate [86].

Dunque, la fase cineticamente limitante non è la semplice diffusione dell'acqua nei pori, ma l'interazione acqua-sito attivo. La velocità di idratazione dipende fortemente dalla disponibilità di siti chimici attivi (ad esempio, gruppi ionici o posizioni vacanti nel reticolo cristallino del sale). Nei materiali compositi a base di sali idrati, il PSO può quindi essere interpretato come un modello che cattura la prima fase dell'uptake, controllata dalla reazione di idratazione piuttosto che dal trasporto [86].

Se invece il modello Avrami è più accurato, allora vi è una possibile presenza di processi di nucleazione/crescita o fenomeni di aggregazione; il modello Avrami descrive l'idratazione come un processo dominato da nucleazione e crescita delle fasi idrate, offrendo una visione più realistica dei sali idrati che mostrano transizioni multi-step. L'esponente n fornisce indicazioni sulla dimensionalità del processo e sulla complessità del meccanismo [87].

Nei materiali compositi contenenti sali idrati, l'idratazione può avvenire a più stadi:

- inizialmente assorbimento rapido sulle superfici e nei pori,

- successivamente nucleazione di fasi idrate solide,
- crescita dei cristalli/idratati fino a saturazione.

Il modello Avrami è particolarmente utile per catturare queste transizioni multipasso, che un modello più semplice (come LDF o PSO) non descrive bene.

Il modello considera che il processo non sia semplicemente un decadimento esponenziale, ma includa meccanismi multipli:

- nucleazione (inizio dei centri attivi di idratazione/cristallizzazione),
- crescita di domini idrati,
- possibile coalescenza o sovrapposizione di fronti di crescita.

L'esponente n contiene informazioni qualitative sul meccanismo [87]:

- $n \approx 1$ → crescita unidimensionale o cinetica semplice (processo di primo ordine). L'equazione si risolve in quella del modello LDF.
- $n \approx 2$ → crescita bidimensionale, nucleazione più complessa.
- $n \approx 3$ → crescita tridimensionale.
- valori frazionari → processi più complessi, come diffusione limitante, nucleazione continua o distribuita.

In particolare, valori di n minori di 1 indicano meccanismi complessi o limitazioni cinetiche, ad esempio [87]:

- nucleazione non omogenea o ritardata,
- meccanismi di diffusione limitante,
- distribuzione di tempi caratteristici (cioè, il processo non è descritto da una sola cinetica pura, ma da una combinazione).

Nel nostro caso, i materiali hanno tutti dimostrato un esponente minore di 1, indicando una sovrapposizione di meccanismi, diffusione limitata, nucleazione eterogenea o processi multi-step, suggerendo che il processo non segua una crescita geometrica regolare, ma sia ostacolato o dominato da eterogeneità strutturali o da limitazioni diffusionali.

Dunque, un buon fit con Avrami, soprattutto con valori di n diversi da 1, suggerisce che il processo di idratazione non sia un semplice scambio chimico, ma coinvolga trasformazioni di fase e fenomeni strutturali. Infatti, ed è il caso di $Zn(NO_3)_2$, un esponente pari ad 1 riconduce l'equazione del modello di Avrami in quella del modello LDF.

Misure densità 'loose' e 'tapped'

Per determinare le densità dei campioni sotto forma di frammenti, è stata seguita la normativa ASTM D7481 – 18 "*Standard Test Methods for Determining Loose and Tapped Bulk Densities of Powders Using a Graduated Cylinder.*" [88], che stabilisce i metodi di prova per determinare densità apparente "sciolta" (*loose bulk density*), ovvero la massa di una polvere versata senza compattazione in un cilindro graduato divisa per il volume che occupa, e densità apparente "compattata" o "tappata" (*tapped bulk density*), massa della stessa polvere dopo aver subito un certo numero di colpi/tapping che riducono gli spazi vuoti tra particelle.

Per questa analisi, sono stati utilizzati i campioni precedentemente processati in forma di frammenti di 23 materiali (i 22 appartenenti al 'Set 0' e il campione di PC puro con un rapporto w/c uguale a 1), in conformità con lo standard, che specifica che il test è applicabile solo a "*polveri a libero scorrimento e moderatamente coesive e materiali granulari fino a 3,5 mm di dimensione negli stati sfuso e compattato.*" [88]. I frammenti dei campioni, infatti, sono stati trattati con due setacci a maglie quadrate, ottenendo dimensioni delle particelle comprese tra 2 mm e 1 mm.

Prima di iniziare la procedura, tutti i campioni sono stati posti in un forno a 90 °C per uno giorno, in modo da garantire un'essiccazione completa. Per eseguire l'analisi, è stato utilizzato un cilindro graduato di vetro da 25 ml. La massa del cilindro vuoto è stata registrata all'inizio di ogni misurazione per stabilire la tara. Uno alla volta, i frammenti di campione sono stati prelevati dal forno e immediatamente trasferiti nel cilindro utilizzando un imbuto di plastica. Il volume occupato dal materiale in questa fase è stato registrato come "*loose bulk volume*". Il campione è stato quindi pesato con una bilancia analitica per determinare la massa esatta dei frammenti all'interno del cilindro.

Successivamente, il cilindro è stato battuto per 1 minuto utilizzando un agitatore meccanico vibrante per compattare i frammenti. Il volume finale dopo il compattamento è stato registrato come "*tapped bulk volume*". Durante l'intero tempo trascorso all'aria, il cilindro è stato coperto con uno strato di Parafilm per evitare la reidratazione dei frammenti.

La "*loose bulk density*" e la "*tapped bulk density*" sono state quindi calcolate come rapporto tra la massa del campione e il corrispondente volume (sfuso o compattato). Dopo ogni misurazione, il cilindro è stato accuratamente pulito e asciugato prima di essere riutilizzato per il test successivo. Per ciascun campione analizzato, sono state effettuate tre misurazioni di "*loose bulk density*" e "*tapped bulk density*". Per ogni campione sono stati calcolati i valori medi delle densità ed errore relativo, quest'ultimo calcolato prima valutando la deviazione standard (DEV.ST.C) tra le tre misurazioni e successivamente calcolando l'ampiezza di confidenza utilizzando la distribuzione t di Student (CONFIDENZA T.) imponendo un livello di confidenza del 95%, valutando infine l'errore come il rapporto tra il valore ottenuto e la media delle densità.

I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 23.

Tabella 23. Densità 'loose' e 'tapped' dei pellets ottenuti dal Set 1.

Campione	Loose bulk density [g/cm ³]	Errore 1	Tapped bulk density [g/cm ³]	Errore 2
PC	0.47	3%	0.58	4%
MgSO ₄ _1	0.48	8%	0.58	4%
MgSO ₄ _2	0.43	5%	0.54	9%
CuSO ₄ _1	0.58	19%	0.70	12%
CuSO ₄ _2	0.54	16%	0.67	12%
Al ₂ (SO ₄) ₃ _1	0.52	11%	0.65	6%
Al ₂ (SO ₄) ₃ _2	0.47	15%	0.58	18%
KAl(SO ₄) ₂ _1	0.46	6%	0.60	10%
KAl(SO ₄) ₂ _2	0.39	11%	0.48	4%
CaCl ₂ _1	0.64	9%	0.75	6%
CaCl ₂ _2	0.57	5%	0.65	3%
MgCl ₂ _1	0.93	6%	1.08	11%
MgCl ₂ _2	0.87	1%	0.98	10%
LiCl_1	0.52	5%	0.63	4%
LiCl_2	0.54	1%	0.65	1%
SrBr ₂ _1	0.64	3%	0.77	6%
SrBr ₂ _2	0.67	5%	0.78	7%
K ₂ CO ₃ _1	0.66	1%	0.78	1%
K ₂ CO ₃ _2	0.68	1%	0.78	8%
Mg(NO ₃) ₂ _1	0.67	1%	0.81	8%
Mg(NO ₃) ₂ _2	0.42	4%	0.50	5%
Zn(NO ₃) ₂ _1	0.45	8%	0.57	2%
Zn(NO ₃) ₂ _2	0.48	8%	0.60	7%

Risulta subito evidente che la densità 'tapped' è sempre maggiore della rispettiva densità 'loose', ciò è dovuto alla compattazione dei frammenti, con MgCl₂_1 che raggiunge il valore maggiore di densità pari a 1.08 g/cm³, seguito da MgCl₂_2 con 0.98 g/cm³.

Un altro aspetto da considerare è l'errore. Infatti, un errore maggiore è da considerare in relazione alle variazioni di volume e massa dovuta alla compattazione dei frammenti ed alla riproducibilità delle misure. Frammenti dalle proprietà meccaniche inferiori sono andati incontro a perdita di materiale sotto forma di polvere, materiale che tra una misurazione e l'altra è andato perso, risultando in diminuzioni di volume più o meno significative a seconda della composizione. Dunque, l'errore può essere interpretato, oltre ad un indice della riproducibilità delle misurazioni, come un parametro per valutare la resistenza e la durabilità dei diversi materiali a sforzi ciclici a bassa intensità, risultanti dal processo di compattazione dei frammenti. In particolare, valutando la variazione del volume di frammenti tra le prove, si è potuto constatare come i campioni contenenti Al₂(SO₄)₃ e CuSO₄ abbiano dimostrato le proprietà meccaniche inferiori, generando una frazione di polvere significativa tra una misurazione e l'altra che andava successivamente persa.

Aspetto fondamentale per lo sviluppo e l'applicazione pratica di questi materiali è dunque la risoluzione di criticità dovute alla polverizzazione dei materiali durante i cicli, dovute a sollecitazioni meccaniche o termiche, che ne degradano le prestazioni. A tal proposito, la definizione di raggio critico delle particelle degli idrati salini è un parametro fondamentale per contrastare questo fenomeno, dimensione al di sotto della quale le particelle restano meccanicamente stabili durante le sollecitazioni indotte dalle disidratazioni che causa contrazioni volumetriche [89]. Per la definizione di questo parametro è necessario conoscere la velocità di rilascio dell'acqua, le proprietà meccaniche del sale e parametri specifici come diffusività e contenuto molare d'acqua. Inoltre, le dimensioni critiche delle particelle saline migliorano le cinetiche di reazione dei sali e ne aumentano le densità di potenza, migliorando anche la stabilità ciclica [89].

L'ottimizzazione della dimensione delle particelle è un parametro progettuale cruciale per i sistemi di accumulo termochimico di nuova generazione, sebbene l'influenza delle dimensioni delle particelle saline all'interno di una matrice porosa sia ancora da investigare.

Analisi conducibilità termiche

Per le analisi di conducibilità termica sono stati preparati due set di campioni: un primo composto da campioni di PC puro, e un secondo costituito da CSPM. Per ogni campione sono state valutate la densità geometrica apparente e la conducibilità termica. Tutte le analisi sono state condotte su campioni massivi attraverso tecnica *Hot Disk* (HD).

Analisi PC

La prima investigazione si è concentrata su campioni di PC, con e senza additivo, preparati a partire da rapporti w/c variabili tra 0.5 e 1.5. Due composizioni per ogni rapporto w/c sono state sintetizzate, aggiungendo ad una delle due l'agente anti-settling in quantità pari al 3% di a/c%; questo è stato fatto in modo da investigare l'influenza dell'agente modificatore sulle proprietà del PC a differenti rapporti w/c.

I materiali sono stati preparati e lasciati a maturare come i campioni precedentemente analizzati. Tuttavia, questa volta non si è provveduto a frantumare i materiali, ma i campioni massivi sono stati analizzati dopo un processo di lucidatura a secco.

Inoltre, lo stampo utilizzato per produrre questi provini aveva un volume inferiore rispetto a quello impiegato in precedenza. Indicativamente, due campioni ottenuti da questo stampo erano equivalenti, in termini di volume, a un campione del precedente stampo, e per ogni composizione sono stati sintetizzati due provini. I campioni utilizzati in questa analisi non sono stati soggetti a trattamento in stufa.

Per la prima parte dell'analisi, sono stati preparati 20 campioni, due per ciascuna composizione. Questi campioni sono stati realizzati utilizzando PC puro con diversi rapporti w/c. Lo scopo principale di questa preparazione era indagare il comportamento di conducibilità termica del PC puro in un ampio intervallo di contenuti d'acqua, al fine di confrontarne meglio le caratteristiche con quelle dei materiali compositi.

I rapporti w/c utilizzati sono stati 0.5 (rappresentativo di una miscela standard di PC strutturale), 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 e 1.5. Per le composizioni con rapporti w/c superiori a 1 sono stati utilizzati 20 g di polvere di PC; per le altre, 40 g di polvere di PC; la quantità appropriata di acqua deionizzata è stata accuratamente pesata per ottenere il rapporto w/c desiderato per ciascuna composizione.

La sintesi ha seguito il metodo *in situ* per la produzione di materiali cementizi. Dopo la preparazione, le miscele risultanti sono state colate negli stampi e poste nella camera a umidità controllata per consentire la fase iniziale di densificazione e presa.

A una settimana dalla sintesi, tutti i campioni sono stati rimossi dalla camera a umidità controllata e esposti alle condizioni atmosferiche.

A questo punto, prima di procedere con l'analisi HD, tutti i campioni sono stati sottoposti a una procedura di lucidatura per ottenere facce piane e parallele idonee all'analisi. In particolare, per la faccia che non era stata a contatto con lo stampo, ove necessario, è stata eseguita una sgrossatura con carte abrasive a grana 400 e 800 per ottenere un livellamento iniziale più efficace. La lucidatura finale è stata poi eseguita su entrambe le facce di ciascun campione utilizzando carta abrasiva a grana 1200 a una velocità di rotazione di 150 rpm. Ogni faccia è stata lucidata in due direzioni ortogonali per 30 secondi ciascuna. Si è inoltre cercato di mantenere le dimensioni dei due campioni con la stessa composizione le più identiche possibili.

Prima di procedere con l'analisi, un campione per ciascuna composizione è stato pesato con una bilancia, e ne sono state misurate altezza e lunghezze laterali con un calibro, quattro misurazioni per spigolo sono state eseguite ed i risultati mediati. Queste misurazioni sono state utilizzate per valutare la densità dei campioni e per ottenere le dimensioni rilevanti necessarie all'analisi HD. La densità geometrica è stata calcolata con il rapporto tra massa e volume.

I campioni sono stati posti in un essiccatore, costituito da un barattolo di vetro sigillato contenente gel di silice, per essere completamente disidratati; l'essiccatore è stato mantenuto nella stanza dell'apparato HD per permettere ai campioni di acclimatarsi alle condizioni ambientali (Figura 31 a, b).

Dopo un giorno, le prime misure di conducibilità termica sono state eseguite utilizzando il sistema HOT DISK TPS2500S e il software Thermal Constants Analyzer 7.6.19; inoltre un' apposita procedura di analisi è stata identificata, ottimizzata, ed è stata utilizzata, oltre che per il presente set di campioni, anche per gli altri materiali analizzati con la tecnica HD.

La procedura può essere descritta come segue:

1. Avvio del software

Avviare il software *Hot Disk Thermal Constants Analyser* versione 7.6.19.

2. Selezione del tipo di esperimento

- Nella finestra iniziale, selezionare "*Bulk (Type I)*" come tipo di esperimento.
- Spuntare la casella "*Isotropic*", indicando che il campione presenta proprietà termiche uniformi in tutte le direzioni.

3. Impostazioni dell'esperimento

Si aprirà automaticamente la finestra "*Settings for Experiment*". Configurare i seguenti parametri:

- *Identity*: Inserire il nome del campione.
- *Available Probing Depth*: Selezionare 9 mm, appropriato per la profondità di penetrazione termica relativa al sensore e alla geometria dei campioni.
- *Sensor*: Scegliere Hot Disk 5501 F2 (Kapton, diametro 6,403 mm, cavo rosso, temperatura massima operativa 180 °C).
- *Measurement Time*: Impostare a 160 secondi.
- *Heating Power*: Impostare a 0,091 W.
- Spuntare la casella "*Drift enable*" per correggere la deriva della temperatura di fondo durante la misura.
Fare clic su "OK" per confermare le impostazioni.

4. Avvio della misura

- Fare clic sul pulsante "*Start*" nell'angolo in alto a sinistra dell'interfaccia.
- Apparirà la finestra "*Run Experiment*", che riepiloga tutti i parametri selezionati.
- Se le impostazioni sono corrette, fare clic su "OK" per avviare la misura. La durata media degli esperimenti è di circa 5 minuti e 20 secondi.

5. Analisi dei dati

Dopo il completamento della misura, il software mostrerà i grafici *Drift* e *Transient*. Per elaborare i dati:

1. Fare clic sul pulsante "*Calculate*".

2. Nella finestra “*Calculation Setting*”:

- Definire lo *Start Point* e l’*End Point* per l’intervallo di analisi; i valori iniziali tipici sono 20 e 200.
- Nella sezione “*Specific Heat of Sample*”, spuntare la casella “*Calculate*” se si desidera determinare il calore specifico.
- Fare clic su “*Standard Analysis*” per eseguire il calcolo.

3. Il software mostrerà quindi i grafici *Calculated* e *Residual*. Se i residui risultano troppo disallineati o i risultati incoerenti, ridurre l’intervallo di analisi e ripetere il calcolo.

Dalle analisi preliminari, è stato possibile individuare una serie di punti fondamentali per consentire una corretta ed efficace analisi:

- Attendere almeno 10 minuti tra due misure consecutive per consentire al sensore di raffreddarsi e tornare a temperatura ambiente. Questo garantisce stabilità termica e risultati consistenti, riducendo la deriva di misura.
- Assicurare un buon contatto termico tra il sensore e il campione; può essere utilizzato un piccolo peso per migliorare il contatto.
- Eseguire le misure in un ambiente termicamente stabile, minimizzando fluttuazioni di temperatura ambiente e correnti d’aria.

L’analisi si basa sulla Tecnica della Sorgente Piana Transitoria (TPS) – un metodo ampiamente utilizzato per la determinazione simultanea della conduttività termica (λ), della diffusività termica (α) e della capacità termica specifica (C_p) dei materiali solidi.

Il metodo utilizza un sensore piatto che funge sia da sorgente di calore che da sensore di temperatura.

Il sensore TPS è costituito da un sottile filo di nichel a doppia spirale, incapsulato tra due strati di materiale elettricamente isolante (Kapton). Durante la misura, al sensore viene applicata una potenza elettrica costante: esso si riscalda e registra contemporaneamente la propria variazione di temperatura nel tempo. La velocità di aumento della temperatura è direttamente correlata alle proprietà di trasporto termico del campione.

Adattando i dati temperatura-tempo registrati a un modello teorico basato sulle equazioni di diffusione del calore, il software calcola le seguenti proprietà:

- Conduttività termica (λ) in $W/m \cdot K$
- Diffusività termica (α) in mm^2/s
- Calore specifico volumetrico (ρC_p) in $MJ/m^3 \cdot K$
- Se la densità è nota, anche il Calore specifico (C_p) in $J/kg \cdot K$ può essere calcolato



(a)



(b)



(c)

Figura 31. Immagini dell'essiccatore (a, b), dettaglio del metodo di analisi HD (c).

Quindi, utilizzando la procedura descritta (Figura 31 c), una composizione alla volta, i campioni di PC sono stati rimossi dall'essiccatore e analizzati tramite HD per determinare i valori di conducibilità termica. Dopo ogni analisi, i campioni sono stati riposti nell'essiccatore per mantenere costanti le condizioni di idratazione.

Su tutte le composizioni di PC sono state condotte quattro distinte misurazioni di conducibilità.

Il valore di conducibilità finale è stato ottenuto mediando le quattro misurazioni; inoltre, come precedentemente fatto per le misure di densità 'loose' e 'tapped', anche in questo caso è stato valutato l'errore relativo delle quattro misurazioni, valutando la deviazione standard e successivamente calcolando l'ampiezza di confidenza utilizzando la distribuzione t di Student imponendo un livello di confidenza del 95%, valutando infine l'errore come il rapporto tra il valore ottenuto e la media delle densità. Anche per i provini successivi verranno usate le stesse metodologie per estrapolare i dati.

Per la seconda parte di questa prima analisi, sono stati preparati ulteriori 20 campioni di PC puro, due campioni per ciascuna composizione. Questi campioni sono stati formulati con gli stessi rapporti w/c variabili utilizzati per i provini precedenti; l'unica differenza consisteva nell'aggiunta dell'additivo MasterMatrix UW 444, utilizzato nella stessa proporzione per tutte le composizioni, per permettere

un confronto diretto dell'influenza dell'*agente anti-settling* sulle proprietà del materiale. Infatti, lo scopo di questo confronto è valutare il potenziale impatto dell'additivo anti-segregante, in particolare la capacità di trattenere l'acqua all'interno della matrice che altrimenti sarebbe andata persa per *bleeding*, sulla conducibilità termica del materiale.

Ogni composizione è stata sintetizzata utilizzando 40 g di polvere di PC e l'additivo è stato aggiunto al 3% in peso rispetto alla polvere di PC, pari a 1.2 g per ciascuna composizione. In Tabella 24 sono riportate composizione e densità geometrica ottenute per tutte le composizioni preparate in questa prima analisi.

Tabella 24. Composizioni e densità dei campioni di PC analizzati all' HD.

Campione	w/c	a/c%	Densità [g/cm ³]	geometrica	media
PC05	0.5	0	1.63		
PC05A	0.5	3	1.53		
PC07	0.7	0	1.34		
PC07A	0.7	3	1.37		
PC08	0.8	0	1.22		
PC08A	0.8	3	1.26		
PC09	0.9	0	1.15		
PC09A	0.9	3	1.19		
PC1	1	0	1.13		
PC1A	1	3	1.07		
PC11	1.1	0	1.03		
PC11A	1.1	3	1.01		
PC12	1.2	0	1.05		
PC12A	1.2	3	0.95		
PC13	1.3	0	0.99		
PC13A	1.3	3	0.89		
PC14	1.4	0	0.98		
PC14A	1.4	3	0.84		
PC15	1.5	0	0.96		
PC15A	1.5	3	0.79		

La preparazione di questo secondo set di composizioni ha di nuovo seguito il protocollo precedentemente descritto per la sintesi dei materiali cementizi e i campioni sono stati colati nello stampo e lasciati nella camera a umidità controllata. A causa dell'alta viscosità e della difficoltà di manipolazione, i campioni corrispondenti alle composizioni PC05A, PC07A e PC08A sono stati colati negli stampi utilizzando una spatola.

Dopo alcuni giorni, i campioni sono stati rimossi dagli stampi e posti nuovamente nella camera a umidità controllata. È stato osservato che i campioni che avevano mostrato un rapido aumento della viscosità durante il processo di miscelazione presentavano un sottile strato di acqua sulla superficie superiore all'interno dello stampo, simile a una leggera deliquescenza. Questo comportamento è stato osservato in particolare nei campioni PC05A, PC07A, PC08A, cioè quelli che avevano richiesto l'uso della spatola per essere colati a causa del comportamento simile al *flash setting* manifestatosi durante la miscelazione (Figura 32).



Figura 32. Immagine dei campioni di PC con additivo.

Successivamente, i campioni di PC preparati con l'additivo sono stati rimossi dalla camera a umidità controllata e lasciati all'atmosfera. Dopo alcuni giorni, i campioni sono stati lucidati seguendo la stessa procedura adottata per i campioni precedenti (Figura 34). A seguito di questo passaggio, un campione per ciascuna composizione di PC con additivo anti-segregante è stato pesato con una bilancia, e l'altezza e i lati sono stati misurati con un calibro, seguendo la stessa procedura adottata per i campioni di PC senza additivo. Per migliorare l'accuratezza delle misure, sono state effettuate quattro letture per ciascuna dimensione, e ne è stato registrato il valore medio.

Queste misurazioni sono state utilizzate sia per calcolare le densità geometriche dei campioni (attraverso il rapporto tra masse e volume), sia per determinare i parametri dimensionali necessari all'analisi HD. Successivamente alle misure, tutti i campioni sono stati mantenuti in condizioni atmosferiche per continuare il condizionamento.

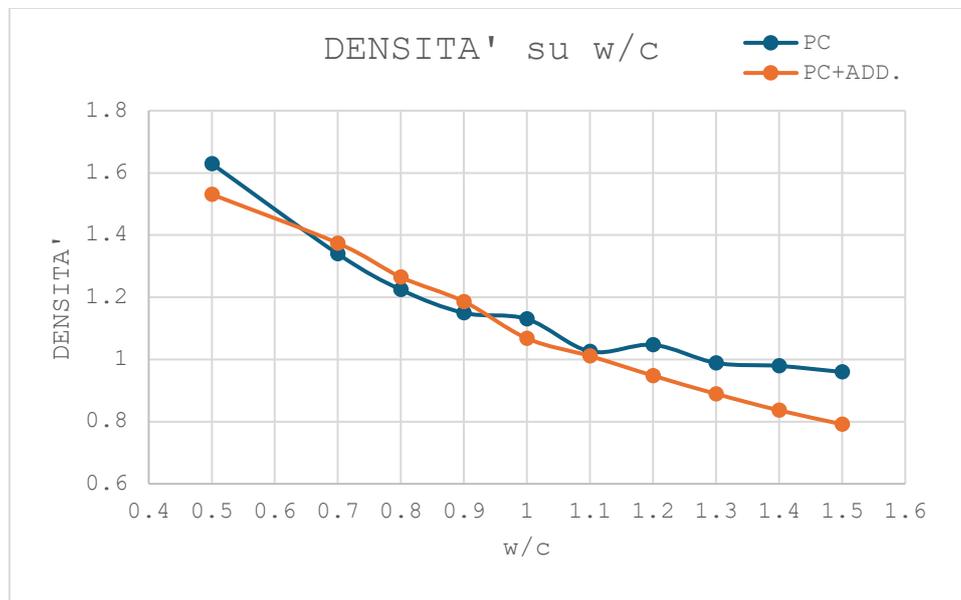


Figura 33. Rapporto tra la densità di PC puro (blu) e PC con additivo (arancio) all' aumentare di w/c.

Andano a valutare graficamente le densità geometriche dei campioni di PC (Figura 33), con e senza agente *anti-settling*, con lo stesso rapporto w/c, è possibile constatare un andamento monotono decrescente per entrambe le curve fino a rapporti intorno all' 1.1 di w/c. Superato questo valore, la curva che rappresenta i campioni senza additivo (curva blu), raggiunge un *plateau* e interrompe il suo andamento decrescente. Questo andamento può essere spiegato con l'incapacità del PC di

trattenere al suo interno l'acqua in eccesso ad alti rapporti w/c, acqua in eccesso che viene persa per il fenomeno del *bleeding*.

Se invece si osserva la curva che rappresenta i campioni composti da PC e additivo (curva arancione), l'andamento monotono decrescente continua anche a rapporti w/c maggiori di 1.1. Questo andamento può essere spiegato ricordando come una delle proprietà degli agenti anti-dilavamento (o *anti-settling*) sia la capacità di permettere l'assorbimento di una maggiore quantità di acqua da parte della pasta cementizia, intrappolandola all'interno della struttura cristallina e riducendo il fenomeno del *bleeding*. Ciò si traduce, a livello strutturale, in una maggiore porosità del materiale, con un conseguente abbassamento della densità. Appare quindi chiaramente la capacità dell'agente modificatore di stabilizzare la struttura cementizia ad alti w/c, incrementandone la porosità.

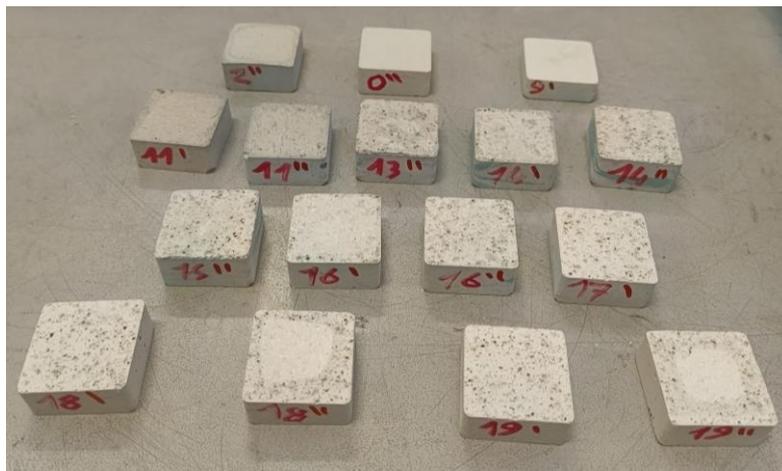


Figura 34. Immagine dei campioni di PC con additivo dopo la lucidatura.

I campioni di PC contenenti l'additivo anti-segregante sono stati infine collocati nell'essiccatore. Per garantire condizioni stabili e uniformi per l'analisi, anche in questo caso il barattolo è stato lasciato per una notte nella stanza dell'apparato HD, consentendo ai campioni di acclimatarsi all'ambiente circostante e ridurre al minimo le potenziali variazioni durante le misure di conducibilità termica.

Il giorno successivo, i campioni sono stati rimossi dall'essiccatore, una composizione alla volta, e analizzati utilizzando l'apparato HD. Quattro misurazioni per ogni composizione sono state condotte e i valori di conducibilità termica ottenuti sono stati registrati. Al termine di ogni analisi, i campioni sono stati rimessi nell'essiccatore per mantenere condizioni consistenti.

Durante la terza e la quarta misurazione, per ridurre la profondità di indagine durante la misurazione, la potenza di riscaldamento del sensore è stata abbassata da 91 mW a 81 mW, mantenendo il tempo a 160 secondi. Come previsto, la riduzione della potenza ha comportato una profondità di indagine minore, suggerendo che la presenza dell'additivo anti-segregante può influenzare anche i parametri e i risultati dell'analisi.

I risultati di conducibilità termica ottenuti per i campioni di PC puro e PC con l'agente *anti-settling* sono rappresentati rispettivamente in Tabella 25 e Tabella 26.

Tabella 25. Risultati conducibilità termica del PC puro.

Campione	w/c	k [W/m·K]	Errore
PC05	0.5	0.676	6%
PC07	0.7	0.517	1%
PC08	0.8	0.471	3%
PC09	0.9	0.451	9%
PC1	1	0.443	3%
PC11	1.1	0.418	5%
PC12	1.2	0.409	3%
PC13	1.3	0.378	7%
PC14	1.4	0.365	1%
PC15	1.5	0.375	2%

Tabella 26. Risultati conducibilità termica del PC con additivo.

Campione	w/c	k [W/m·K]	Errore
PC05A	0.5	0.686	8%
PC07A	0.7	0.545	4%
PC08A	0.8	0.512	7%
PC09A	0.9	0.478	5%
PC1A	1	0.436	4%
PC11A	1.1	0.409	5%
PC12A	1.2	0.380	5%
PC13A	1.3	0.344	5%
PC14A	1.4	0.323	6%
PC15A	1.5	0.301	7%

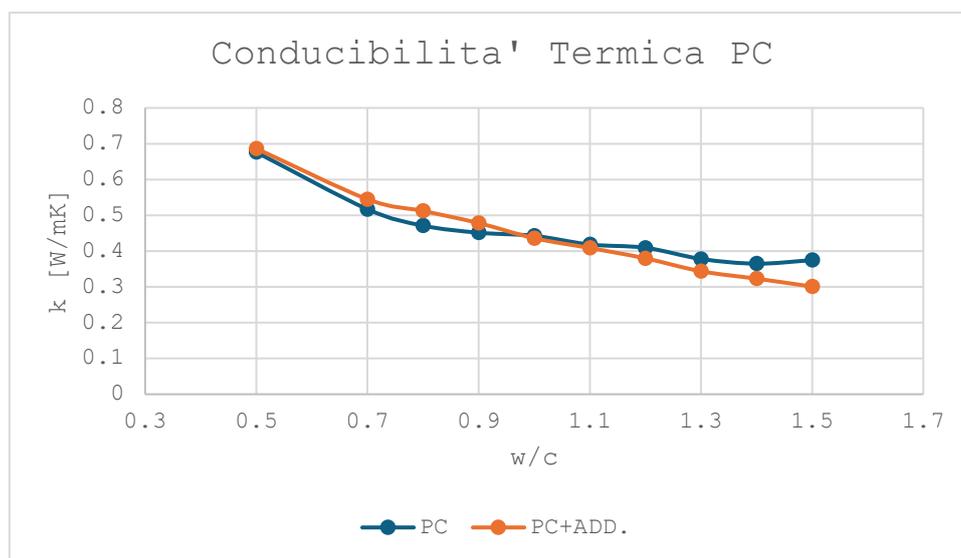


Figura 35. Rapporto conducibilità termica del PC puro (blu) e del PC con additivo (arancio) all' aumentare di w/c.

Andando a valutare graficamente (Figura 35) anche in questo caso la relazione tra conducibilità termica e rapporto w/c, è facile osservare un andamento analogo a quello per la densità.

Il PC senza aggiunta dell'agente *anti-settling* (curva blu) risulta avere un andamento decrescente della conducibilità termica fino a valori di w/c intorno all' 1.1. Successivamente, probabilmente a causa del fenomeno del *bleeding* che avviene per le cause precedentemente analizzate, la pasta cementizia rilascia l'acqua in eccesso che non entra a far parte della struttura finale del materiale. Aumentando il rapporto w/c, e quindi la quantità di acqua introdotta, il comportamento del materiale sarà lo stesso. Questo si traduce in una incapacità del materiale di trattenere una maggiore quantità di acqua al suo interno, 'congelando' la struttura cristallina e la porosità finale, stabilizzando anche l'andamento decrescente della conducibilità termica. Graficamente questo fenomeno può essere osservato dal simil *plateau* che la linea blu raggiunge oltre un valore di w/c intorno a 1.1, stabilizzando la conducibilità termica intorno a valori di circa 0.370 W/mK.

Per quel che riguarda il PC con l'aggiunta dell'additivo (curva arancione), analogamente alla densità, si può notare come la presenza dell' agente modificatore permetta al materiale di trattenere una maggiore quantità di acqua e dunque di evitarne il *bleeding*. A livello strutturale questo si traduce in una maggiore porosità, che cresce proporzionalmente all' aumentare di acqua utilizzata per produrre la pasta cementizia (e quindi al valore di w/c); la maggiore porosità comporta dunque il decremento della densità del materiale e, conseguentemente, anche una progressiva diminuzione della sua conducibilità termica, dovuta alla maggiore presenza di pori e vuoti. Si può infatti osservare come, raggiunto un w/c tra 0.9 e 1, la conducibilità termica del PC contenente l'additivo diventi più bassa di quella del PC puro, continuando a mantenere un andamento decrescente monotono all' aumentare di w/c, con valori registrati fino a 0.301W/mK per w/c di 1.5.

In letteratura [90], PC con rapporto w/c pari a 0.4 hanno ottenuto conducibilità termiche di 0.650 W/mK. Questi valori sono in linea con le conducibilità termiche ottenute dai campioni di PC da noi preparati a w/c di 0.5, con PC05 e PC05A che hanno registrato, rispettivamente, 0.676 e 0.686 W/mK.

Le paste PC risultano promettenti per applicazioni termiche poiché hanno una diffusività termica alta, attribuibile alla microstruttura densa e alla minore capacità termica; capacità termica crescente con la temperatura conseguente a una leggera diminuzione della diffusività termica [90].

La struttura porosa della pasta di cemento, data la sua natura complessa e multiscala, risulta un fattore fondamentale per comprendere il comportamento termico di questi materiali. Connettività, tortuosità e distribuzione dimensionale dei pori nelle scale dimensionali rilevanti devono essere attentamente considerate per prevedere con accuratezza la permeabilità [91].

La connettività dei pori e la tortuosità sono fondamentali per modellare le proprietà di trasporto. La connettività, infatti, diminuisce con l'età di maturazione. Inoltre, si evidenziano maggiore connettività per pori minori di 1 μm e connettività più bassa nei pori più grandi a causa della presenza di vuoti isolati [91]. Si osservano anche differenze di diversi ordini di grandezza tra permeabilità a gas e ad acqua, attribuite al rigonfiamento del C-S-H in condizioni di saturazione e ai cambiamenti microstrutturali causati dall'essiccamento [91].

Nell'ambito dell'analisi delle conducibilità termiche di materiali PC ad elevati rapporti w/c, questa analisi rappresenta una prima indagine sperimentale, ed ha permesso di ottenere risultati attendibili.

Analisi CSPM

Per la seconda analisi, sono stati preparati CSPM cementizi con rapporti w/c di 1 utilizzando tre diversi Sali: MgSO_4 , CaCl_2 e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Per ogni sale sono state sintetizzate tre composizioni, con rapporti s/s_{max} di 0.1, 0.5, e 0.9. Analogamente alla prima analisi, anche in questo caso due set di provini per ogni composizione sono stati sintetizzati. Allo stesso modo, anche in questa analisi, un set di campioni speculari sono stati preparati con una quantità di agente *anti-settling* introdotto del 3%.

In questo caso, l'analisi è stata condotta prima sui CSPM contenenti l'agente modificatore. Una panoramica delle composizioni e delle densità ottenute da questo secondo set di provini è disponibile in Tabella 27.

Tabella 27. Composizioni e densità CSPM per analisi HD.

Sale	Campione	w/c	s/s _{max}	a/c%	Densità geometrica media [g/cm ³]
MgSO ₄	PC1MgSO ₄ _01	1	0.1	0	1.10
	PC1AMgSO ₄ _01	1	0.1	3	1.15
	PC1MgSO ₄ _05	1	0.5	0	1.17
	PC1AMgSO ₄ _05	1	0.5	3	1.08
	PC1MgSO ₄ _09	1	0.9	0	1.18
	PC1AMgSO ₄ _09	1	0.9	3	1.12
CaCl ₂	PC1CaCl ₂ _01	1	0.1	0	1.29
	PC1AcaCl ₂ _01	1	0.1	3	1.10
	PC1CaCl ₂ _05	1	0.5	0	1.37
	PC1AcaCl ₂ _05	1	0.5	3	1.17
	PC1CaCl ₂ _09	1	0.9	0	1.19
	PC1AcaCl ₂ _09	1	0.9	3	1.23
Mg(NO ₃) ₂	PC1Mg(NO ₃) ₂ _01	1	0.1	0	1.09
	PC1AMg(NO ₃) ₂ _01	1	0.1	3	1.11
	PC1Mg(NO ₃) ₂ _05	1	0.5	0	1.27
	PC1AMg(NO ₃) ₂ _05	1	0.5	3	1.11
	PC1Mg(NO ₃) ₂ _09	1	0.9	0	1.39
	PC1AMg(NO ₃) ₂ _09	1	0.9	3	1.32

Dunque, il primo set analizzato era costituito da materiali cementizi composti contenenti l'agente Master Matrix UW 444, al 3% in peso rispetto alla polvere di PC. L'obiettivo era verificare se, come per i campioni di PC, la presenza dell'additivo potesse influenzare anche il comportamento di conducibilità termica dei materiali composti. Come per il set precedente, sono stati prodotti due campioni per ciascuna composizione. Tutti i campioni avevano un rapporto w/c pari a 1 e, per ciascun sale—MgSO₄, CaCl₂ e Mg(NO₃)₂—sono stati sintetizzati campioni con rapporti s/s_{max} pari a 0.1, 0.5 e 0.9.

Le composizioni contenenti MgSO₄ e Mg(NO₃)₂ come sali attivi sono state preparate utilizzando 40 g di polvere di PC, insieme alle corrispondenti quantità di acqua, additivo e sale. Al contrario, le composizioni contenenti CaCl₂ sono state preparate con 30 g di polvere di PC. I campioni sono stati sintetizzati seguendo la ormai consolidata procedura.

Alcune osservazioni devono essere fatte riguardo ai processi di miscelazione e colata. In particolare, per le composizioni a base di CaCl₂ e additivo, un aumento della quantità di sale ha portato a un evidente incremento della fluidità dell'impasto. Questo comportamento è in linea con il noto effetto ritardante del sale. Al contrario, le composizioni a base di MgSO₄ e Mg(NO₃)₂ con l'aggiunta dell'agente modificatore, hanno mostrato caratteristiche simili: sia PC1AMgSO₄_05 che PC1AMg(NO₃)₂_05 sono diventati molto densi durante la fase di miscelazione e hanno richiesto l'uso di una spatola per la colata. Inoltre, PC1AMgSO₄_09 e PC1AMg(NO₃)₂_09 hanno manifestato *flash-setting* e sono risultati difficili da colare anche con l'ausilio della spatola. Questo comportamento è probabilmente correlato alla presenza di Mg in entrambi i sali, che può influenzare la cinetica di idratazione e portare a un rapido indurimento.

Durante la fase di rimozione dagli stampi, è stato osservato che i campioni PC1ACaCl₂_09 presentavano una leggera deliquescenza e la formazione di una fase gelatinosa sulla superficie superiore, cioè quella non a contatto con lo stampo.



Figura 36. Dettaglio del campione PC1ACaCl₂_09 prima (a) e dopo (b) essere stato rimosso dallo stampo.

Successivamente, i campioni CSPM sono stati rimossi dalla camera a umidità controllata e posti in condizioni atmosferiche. Dove necessario, i campioni sono stati puliti con carta assorbente per rimuovere l'acqua in eccesso e i residui superficiali. In particolare, il campione PC1AMg(NO₃)₂_09 ha mostrato una leggera deliquescenza, mentre il campione PC1ACaCl₂_09 ha sviluppato una fase gelatinosa sulla superficie superiore, che è stata rimossa con attenzione durante la pulizia (Figura 36).

Dopo alcuni giorni di condizionamento, i campioni sono stati lucidati seguendo la stessa procedura utilizzata per gli altri campioni. È stato osservato che i campioni PC1AMgSO₄_09, PC1AMg(NO₃)₂_05 e PC1AMg(NO₃)₂_09 presentavano uno strato superficiale fragile simile a una pellicola, probabilmente dovuta alla formazione di ossidi superficiali. Inoltre, PC1AMg(NO₃)₂_09 — e in misura minore PC1AMg(NO₃)₂_05 — mostravano una notevole durezza durante la lucidatura.

Successivamente, è stato selezionato un campione per ciascuna composizione per le misurazioni dimensionali e di massa. Ogni campione è stato pesato utilizzando una bilancia di precisione e sono state misurate altezza e lunghezza dei lati con un calibro. Per ogni dimensione sono state effettuate quattro letture, e ne è stato calcolato il valore medio per migliorarne l'accuratezza. Dopo le misurazioni, tutti i campioni sono stati rimessi a condizioni atmosferiche per proseguire il condizionamento e sono state valutate le densità.

Successivamente, i campioni sono stati posti nell'essiccatore per diversi giorni prima dell'analisi HD. L'essiccatore è stato posizionato nella stanza dell'apparato HD per permettere ai campioni di acclimatarsi alle condizioni ambientali.

Sono state quindi eseguite quattro misurazioni e i dati risultanti sono stati registrati. Durante la preparazione dell'apparato per la prima analisi, sono state fatte alcune osservazioni che si sono rivelate valide anche per le misurazioni successive: i campioni PC1AMgSO₄_09, PC1AMg(NO₃)₂_05

e PC1AMg(NO₃)₂_09 erano estremamente fragili e friabili, con superfici notevolmente irregolari, incluse quelle a contatto con il sensore; inoltre, con il proseguire delle analisi i campioni hanno continuato a frantumarsi. Per tali motivi, i valori di conducibilità ottenuti per questi materiali non sono attendibili.

Il campione PC1ACaCl₂_05 presentavano piccole fessurazioni sulle superfici a contatto con il sensore.

Il primo set di analisi su questi campioni compositi è stato condotto con un tempo di misura di 160 secondi e una potenza di riscaldamento di 81 mW. Il secondo set ha seguito la procedura standard, mantenendo la durata di 160 secondi ma con una potenza di riscaldamento aumentata a 91 mW. Per il terzo ed il quarto set di analisi è stata utilizzata una potenza intermedia di 86 mW, mantenendo il tempo di misura a 160 secondi. Questi parametri sono stati selezionati perché avevano precedentemente fornito i dati più affidabili e accurati, riducendo la deriva del sensore. Le conducibilità ottenute sono rappresentate in Tabella 28.

Tabella 28. Risultati conducibilità termica dei campioni CSPM con additivo.

Campione	s/S _{max}	k [W/m·K]	Errore
PC1AMgSO ₄ _01	0.1	0.430	3%
PC1AMgSO ₄ _05	0.5	0.358	2%
PC1AMgSO ₄ _09	0.9	0.390	4%
PC1ACaCl ₂ _01	0.1	0.346	3%
PC1ACaCl ₂ _05	0.5	0.412	6%
PC1ACaCl ₂ _09	0.9	0.418	5%
PC1AMg(NO ₃) ₂ _01	0.1	0.369	4%
PC1AMg(NO ₃) ₂ _05	0.5	0.355	13%
PC1AMg(NO ₃) ₂ _09	0.9	0.548	12%

Successivamente, la stessa analisi è stata eseguita sui materiali CSPM senza l'additivo.

Sono stati preparati 18 ulteriori campioni, corrispondenti a 9 diverse composizioni cementizie composite, le stesse utilizzate nell'analisi precedente ma senza l'agente *anti-settling*. Ogni composizione è stata preparata utilizzando 30 g di polvere di PC e per ciascuna composizione sono stati realizzati due campioni cementizi. Tutti i campioni sono stati prodotti utilizzando la tecnica *in situ*.

Dopo la miscelazione, le paste risultanti sono state colate negli stampi e poste in una camera a umidità controllata per avviare i processi di presa e densificazione. Vale la pena notare che anche in questo caso i campioni PC1MgSO₄_09, PC1Mg(NO₃)₂_09 e parzialmente PC1Mg(NO₃)₂_05 hanno manifestato fenomeni di presa rapida (*flash setting*); di conseguenza, la pasta è stata trasferita negli stampi utilizzando una spatola.

Durante il periodo trascorso nella camera umida, una volta rimossi dagli stampi, i campioni PC1CaCl₂_05 hanno mostrato fenomeni di deliquescenza.

Durante la fase di lucidatura sono state effettuate alcune osservazioni significative. In particolare, i campioni PC1MgSO₄_09 presentavano uno strato superficiale fragile, simile a una pellicola, mentre i campioni PC1CaCl₂_09 mostravano una netta struttura bifasica. La parte superiore dei campioni PC1CaCl₂_09 si comportava come un materiale morbido, simile a fango, durante la lucidatura, suggerendo un fenomeno di separazione o stratificazione nella struttura del campione (Figura 37).



Figura 37 (a, b). Dettaglio dei campioni di PC1CaCl₂_09.

I campioni sono stati posti nell'essiccatore e trasferiti nella stanza dell'apparato HD per acclimatarsi in vista dell'analisi. I campioni PC1MgSO₄_09, PC1Mg(NO₃)₂_05 e PC1Mg(NO₃)₂_09 sono stati esclusi dall'analisi a causa del loro deterioramento, che avevano causato fessurazioni superficiali e non avrebbero consentito una misura adeguata e accurata, come per i rispettivi campioni contenete l'agente modificatore, suggerendo dunque l'instabilità di queste composizioni.

La prima e la seconda analisi sono state condotte con parametri impostati a 160 secondi per il tempo di misura e una potenza di riscaldamento di 86 mW. La terza analisi, eseguita con la stessa durata ma con una potenza di riscaldamento aumentata a 91 mW. Dopo alcuni giorni, è stata effettuata una quarta analisi nelle stesse condizioni della terza. I risultati ottenuti sono mostrati in Tabella 29.

Tabella 29. Risultati conducibilità termica dei campioni CSPM senza additivo.

Campione	s/S _{max}	k [W/m·K]	Errore
PC1MgSO ₄ _01	0.1	0.378	3%
PC1MgSO ₄ _05	0.5	0.394	9%
PC1CaCl ₂ _01	0.1	0.407	2%
PC1CaCl ₂ _05	0.5	0.450	12%
PC1CaCl ₂ _09	0.9	0.447	6%
PC1Mg(NO ₃) ₂ _01	0.1	0.309	3%

Per i campioni CSPM non è stato possibile individuare correlazioni esatte tra la presenza dell'agente *anti-settling* e incrementi/decrementi di densità.

Anche i risultati di conducibilità termica non possono essere esattamente correlati alla presenza dell'agente modificatore, sebbene alcune considerazioni possano essere fatte: per i CSPM senza additivo, l'incremento di s/s_{\max} da 0.1 a 0.5 (con un conseguente incremento del sale disperso) ha comportato un aumento della conducibilità. Per i CSPM contenenti l'additivo, invece, non è stato possibile individuare nessuna correlazione. Andando inoltre a confrontare le conducibilità termiche di materiali con stessi rapporti w/c e s/s_{\max} si può notare come la presenza dell'additivo vada a modificare la capacità di condurre calore, ottenendo dunque valori differenti. Questo può essere ricondotto a interazioni o modifiche della struttura cristallina dovute alla presenza dell'additivo.

Da un punto di vista termofisico, la maggior parte degli idrati salini presenta bassa conducibilità termica (circa $0.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), il che limita il trasferimento di calore [66].

Per quel che riguarda la conducibilità termica dei CSPM, i materiali mostrano forti dipendenze della conducibilità sia dal tipo di materiale sia dal grado di idratazione. La conducibilità, infatti, aumenta con il contenuto d'acqua grazie alla formazione di fasi idrate e di acqua capillare, che migliorano il trasferimento di calore mediante ponti liquidi. Tuttavia, i valori assoluti restano bassi: le conducibilità tipiche dei sali disidratati sono comprese tra 0.2 e $0.4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, salendo a $0.5\text{--}0.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ quando completamente idratati, insufficienti per il funzionamento di reattori ad alta potenza [92].

Un approccio efficace per superare queste limitazioni è lo sviluppo di CSPM conduttivi. In particolare, l'incorporazione di additivi conduttivi come la grafite risulta il metodo più efficace per incrementare in modo significativo le conducibilità, raggiungendo valori fino a $3\text{--}5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. L'inserimento dei sali in matrici ad alta conducibilità (es. grafite espansa) può migliorare significativamente le prestazioni, con compositi $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /grafite in grado di raggiungere conducibilità superiori a $6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [66].

È stata inoltre dimostrata l'influenza sulla conducibilità dell'assorbimento di acqua; in particolare, la conducibilità termica aumenta in modo regolare a bassi valori di assorbimento, rimane quasi costante in un intervallo intermedio e mostra infine un brusco incremento vicino a una soglia corrispondente al 60-65% di riempimento di pori, dopo la quale continua a crescere monotonamente fino a tre-quattro volte il valore a secco [93]. Dunque, una volta saturati i mesopori, la soluzione salina fuoriesce sulle superficie esterne dei granuli della matrice, formando film liquidi continui che migliorano il contatto termico tra particelle e aumentano bruscamente la conducibilità complessiva [93].

Tuttavia, l'impiego di matrici con dimensioni più ridotte dei pori possono eliminare questo comportamento soglia e la conducibilità aumenta gradualmente con l'assorbimento di acqua [93]. Ciò può anche essere dovuto alla chimica superficiale delle matrici che possono favorire una umidificazione continua sia dei meso che dei macropori [93].

Si può dunque dedurre che la struttura della matrice e le dinamiche di riempimento dei pori svolgono un ruolo decisivo nelle proprietà di trasporto termico dei CSPM. Una scelta ottimizzata delle combinazioni sale-matrice, unita a strategie come l'uso di additivi conduttivi, può migliorare significativamente il trasferimento di calore [93].

Infatti, una scarsa conducibilità termica limita le velocità di carica/scarica e quindi riduce la potenza utile, rendendo essenziali dati accurati e una comprensione approfondita per la progettazione e la modellazione dei sistemi [92].

Dunque, sebbene i risultati ottenuti mostrino complessivamente una scarsa tendenza alla conduzione termica, i parametri ottenuti risultano essere un affidabile punto di partenza per l'ottimizzazione delle capacità di conduzione dei CSPM a matrice cementizia.

Prove meccaniche di flessione e compressione

Per indagare le proprietà meccaniche di PC e CSPM con diverse composizioni, sono state condotte prove meccaniche a flessione e a compressione. Tutte le prove sono state eseguite su campioni maturati sette giorni e non trattati termicamente.

Per la realizzazione delle prove meccaniche, sono state sintetizzate 16 nuove composizioni di materiali, ognuna delle quali composta da 4 provini.

Di queste composizioni, 4 consistevano di PC puro e di queste due includevano l'agente *anti-settling*. Per la preparazione dei provini di PC si sono utilizzati 160g di polvere di PC e sono stati selezionati due rapporti w/c: 1 e 0.7. In una delle due composizioni è stato aggiunto l'agente modificatore con un a/c% del 3%, mentre nell'altra no. La Tabella 30 riporta le composizioni e le densità geometriche medie dei campioni di PC. Anche in questo caso è stato possibile valutare l'abbassamento della densità nei campioni contenenti l'additivo.

Le altre 12 composizioni sintetizzate sono state impiegate per preparare 12 differenti CSPM a matrice cementizia, senza l'aggiunta di additivi, contenenti 3 differenti sali igroscopici e rapporti w/c e s/s_{max} variabili; anche in questo caso sono stati preparati quattro campioni per composizione; tuttavia, sono stati utilizzati 180g di polvere di PC come partenza. I sali utilizzati sono MgSO₄, CaCl₂ e MgCl₂ e le composizioni e le densità geometriche misurate sono rappresentate in Tabella 31.

A causa della grande quantità di polvere di cemento di partenza, per pesare e miscelare i componenti sono stati utilizzati un becher in plastica da 250 ml per la polvere di cemento e una beuta in vetro da 250 ml per l'acqua e la soluzione salita, miscelata attraverso *stirring* elettromagnetico. Per la miscelazione è stato utilizzato un becher in plastica da 1l. Tutti i materiali sono stati sintetizzati con la procedura consolidata adoperata per tutti i materiali precedenti.

Tabella 30. Composizione e densità dei campioni di PC per prove meccaniche.

Campione	w/c	a/c%	Densità geometrica media [g/cm ³]
PC1	1	0	1.32
PC1A	1	3	1.25
PC07	0.7	0	1.53
PC07A	0.7	3	1.44

Tabella 31. Composizione e densità dei campioni CSPM per prove meccaniche.

Sale	Campione	w/c	s/s _{max}	Densità geometrica media [g/cm ³]
MgSO ₄	PC1MgSO ₄ _05	1	0.5	1.31
	PC1MgSO ₄ _01	1	0.1	1.29
	PC07MgSO ₄ _05	0.7	0.5	1.48
	PC07MgSO ₄ _01	0.7	0.1	1.51
CaCl ₂	PC1CaCl ₂ _05	1	0.5	1.55
	PC1CaCl ₂ _01	1	0.1	1.42
	PC07CaCl ₂ _05	0.7	0.5	1.66
	PC07CaCl ₂ _01	0.7	0.1	1.52
MgCl ₂	PC1MgCl ₂ _05	1	0.5	1.51
	PC1MgCl ₂ _01	1	0.1	1.24
	PC07MgCl ₂ _05	0.7	0.5	1.61
	PC07MgCl ₂ _01	0.7	0.1	1.49

Durante la sintesi dei campioni, le composizioni PC1MgSO₄_05 e PC07MgSO₄_05 hanno dimostrato un rapido addensamento ed è stato necessario utilizzare una spatola per colarli nello stampo.



Figura 38. Immagine preparazione dei campioni per prove meccaniche.

Dopo un giorno, i campioni sono stati rimossi dallo stampo e riposizionati nella camera umida (Figura 38).

Dopo 5 giorni di maturazione nella camera, i provini sono stati rimossi e lasciati a condizioni atmosferiche (Figura 39). Dopo un ulteriore giorno i campioni sono stati rapidamente lucidati manualmente su tutte e quattro le facce con una carta abrasiva 400. Questo è stato fatto per ottenere facce piane ed ottenere provini dalle dimensioni geometriche regolari. Infine, per ottenere i parametri significativi da inserire per le prove meccaniche, i provini sono stati tutti pesati e le loro dimensioni di lunghezza, altezza e spessore misurate con un calibro (mediate su tre misurazioni); è stato dunque possibile valutare il volume dei provini e calcolarne la densità geometrica.



(a)



Figura 39 (a,b). IMMagine provini per prove meccaniche.

Le prove a flessione e a compressione sono state condotte seguendo la normativa UNI EN 196-1:2016: “Metodi di prova delle malte per opere murarie – Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche.” [94] , alla quale sono state apportate minime modifiche.

La norma definisce il metodo di riferimento per la determinazione delle resistenze meccaniche a flessione e compressione delle malte cementizie, attraverso la preparazione di provini prismatici normalizzati e la loro successiva prova.

Per la preparazione dei provini, la norma prevede l'utilizzo di stampi metallici a tre cavità, che permettono di ottenere contemporaneamente 3 provini per getto di volume pari a 256 cm^3 per provino. La prova di flessione rompe un prisma in 2 metà, che vengono poi provate singolarmente a compressione. Nel nostro caso sono stati sintetizzati provini da 32 cm^3 e ogni stampo metallico conteneva 4 cavità, utili a preparare 4 provini.

Per quanto riguarda la maturazione dei materiali, la norma prevede che i provini vengono conservati in condizioni controllate ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidità relativa $\geq 90\%$) per 24 ore negli stampi; successivamente estratti e stagionati in acqua satura di calce fino al giorno della prova.

La norma prescrive come riferimento la determinazione della resistenza a 28 giorni. Tuttavia, prevede anche la possibilità di effettuare prove a 2 e 7 giorni, soprattutto per valutare lo sviluppo della resistenza meccanica. Le prove condotte sono state eseguite su materiali maturati 7 giorni. Infine, i metodi di prova:

- Flessione: prova a 3 punti, luce di appoggio 100 mm, carico applicato in mezzeria con incremento costante (velocità di carico normalizzata).
- Compressione: effettuata sui semiprismi ottenuti dalla rottura a flessione, area di carico $40 \times 40 \text{ mm}$

I test sono stati eseguiti con una macchina per prove meccaniche ZwickRoell Z050.

Le prove a flessione sono state effettuate a una velocità di 1 mm/s con una cella di carico da 1 kN (figura 40).

Le prove di compressione, invece, sono state effettuate in controllo di forza, con una forza di 200 N/s e una cella di carico da 50 kN.

Anche in questo caso, un apposito script MATLAB è stato implementato. Lo script è stato progettato per analizzare automaticamente i dati sperimentali delle prove a flessione a tre punti e delle prove di compressione, a partire dai file Excel contenenti i dati di deformazione e sforzo dei diversi campioni ottenuti dalle analisi. In *output* lo script produce i grafici delle curve sforzo-deformazione per ciascuna composizione (4 campioni per composizione) per le prove di flessione e compressione, e li salva in un'apposita cartella, specifica per il tipo di prova; inoltre, i dati significativi dei singoli provini e medi per ogni composizione vengono estrapolati e salvati in un apposito file.

Lo script comincia chiedendo all'utente se vuole eseguire l'analisi dei dati a flessione o a compressione, e permette di selezionare il file con i relativi dati ottenuti dalla prova da analizzare. Successivamente, i fogli vengono processati a blocchi di 4, corrispondenti ai quattro provini con stessa composizione e, per ciascun campione, vengono estratti i dati di deformazione e sforzo; in particolare, lo script estrapola le deformazioni in mm e lo sforzo in MPa a partire da colonne e righe preimpostate, fermandosi quando non trova più dati salvati.

Per ciascun campione (fino alla rottura, cioè al massimo sforzo) vengono calcolati:

1. Sforzo massimo [MPa] → il picco della curva.
2. Deformazione a rottura [mm] → la deformazione corrispondente allo sforzo massimo.
3. Area sottesa fino alla rottura [MPa·mm] → calcolata con l'integrale numerico (*trapz*). Rappresenta l'energia specifica assorbita dal materiale fino al cedimento.

Inoltre, per i 4 campioni di ciascuna composizione vengono calcolati:

- Media dello sforzo massimo
- Errore relativo dello sforzo massimo, valutato come nelle analisi precedenti
- Media della deformazione a rottura
- Media dell'area sottesa

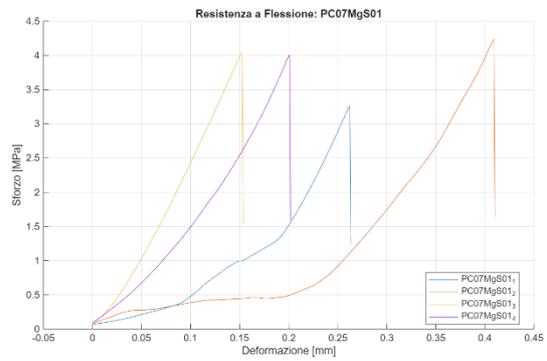
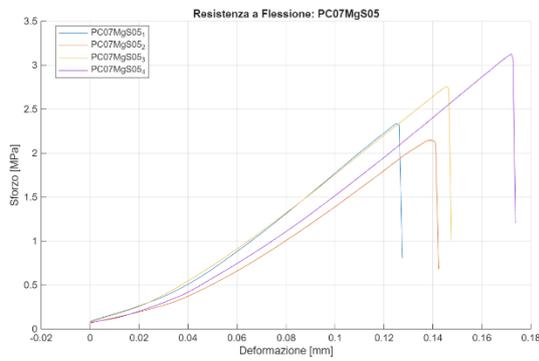
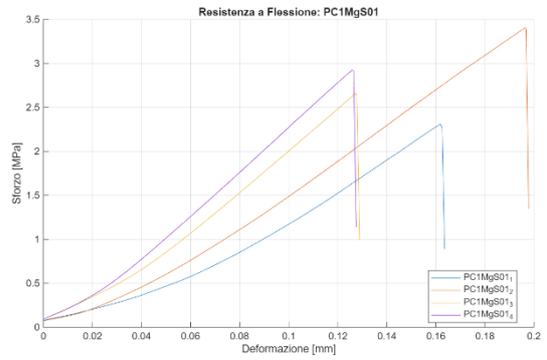
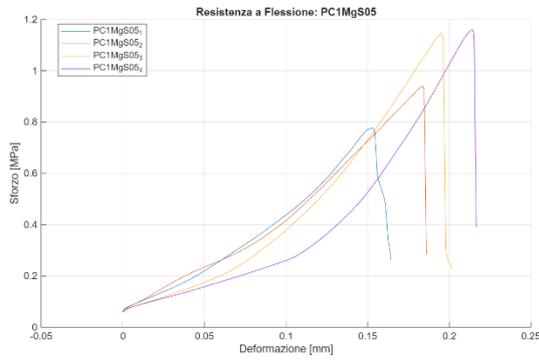
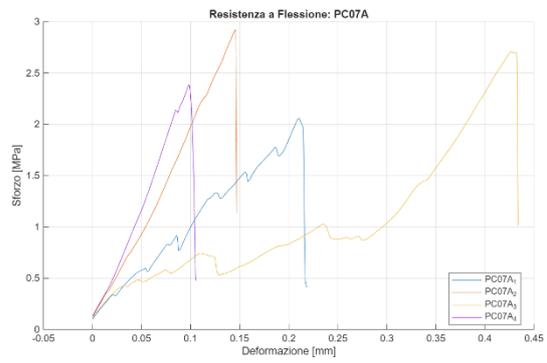
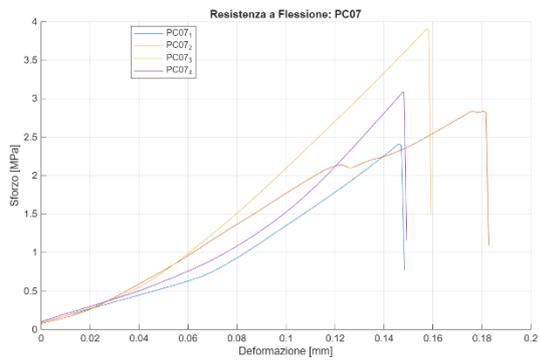
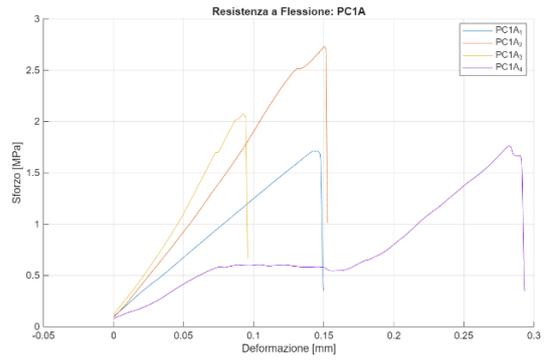
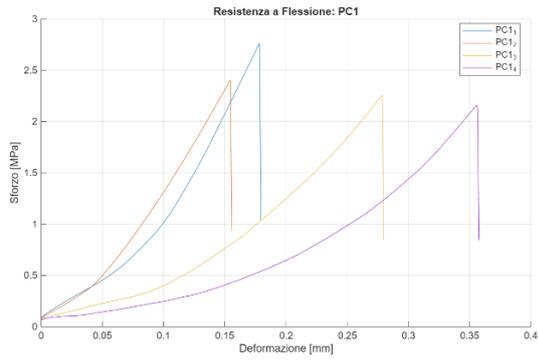
Prima dell'avvio delle prove sono state fatte alcune considerazioni:

- PC1_3 e PC1_4 risultano non completamente induriti all'avvio delle prove
- PC1A_1 risulta leggermente crepato superficialmente
- PC1MgSO₄_01_4 risulta crepato superficialmente
- PC07CaCl₂_01_1 presentava un vuoto superficiale

Di seguito vengono riportati i grafici ottenuti (Figura 41) dalle prove a flessione; Tabella 32 riporta i dati estrapolati dalla prova.



Figura 40. Immagine dell'apparato per prove a flessione.



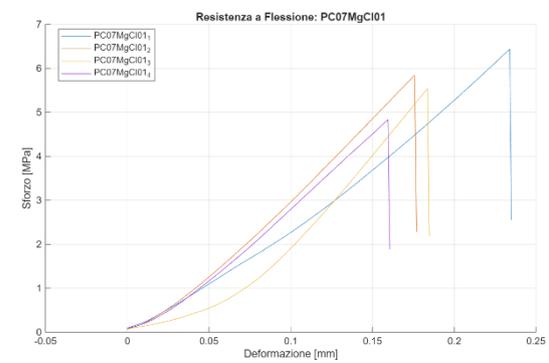
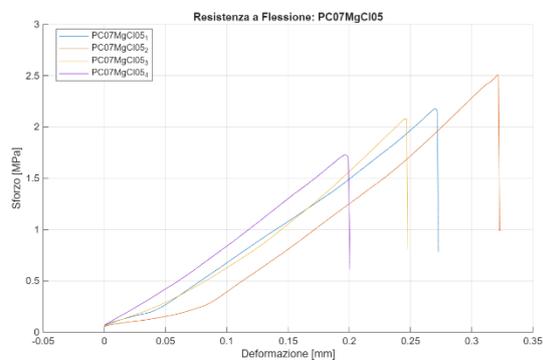
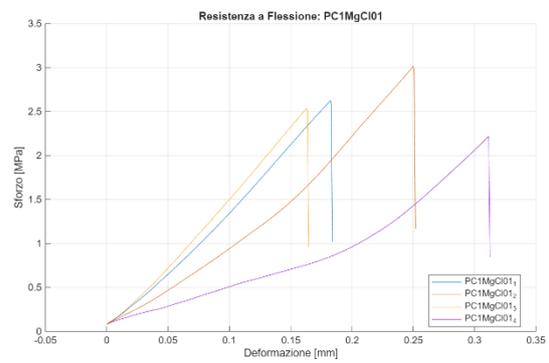
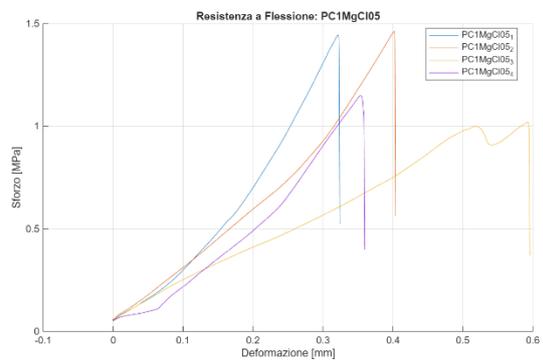
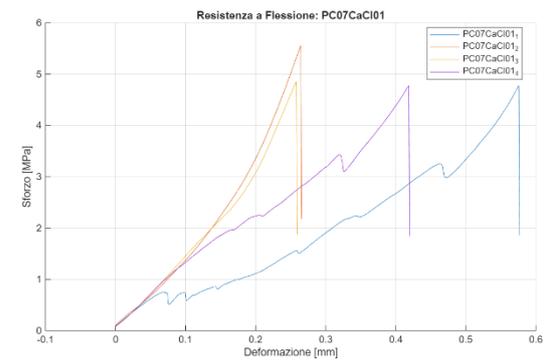
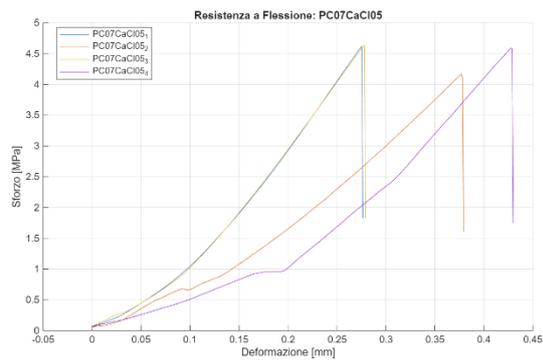
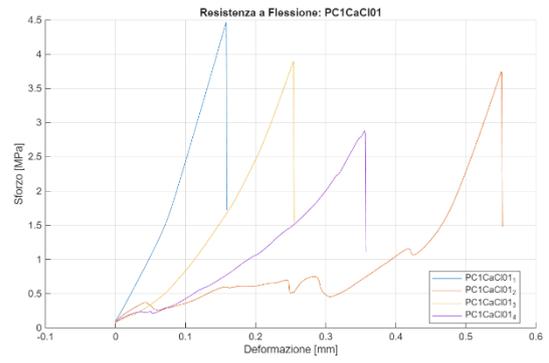
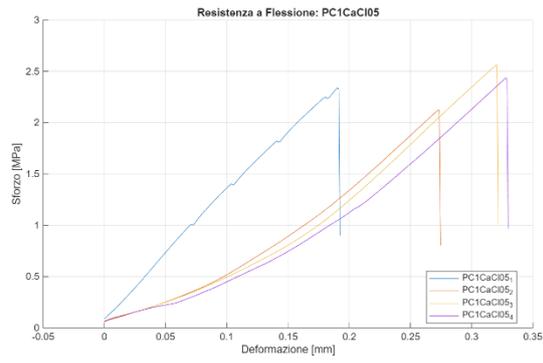


Figura 41. Grafici di resistenza a flessione dei materiali testati.

Tabella 32. Risultati di sforzo, errore relativo, deformazione e tenacità dei materiali a flessione.

Campione	Sforzo massimo [Mpa]	Errore massimo	sforzo	Deformazione a rottura [mm]	Energia specifica assorbita [MPa·mm]
PC1	2.39	17%		0.24	0.211
PC1A	2.07	36%		0.17	0.163
PC07	3.06	33%		0.16	0.212
PC07A	2.52	24%		0.22	0.247
PC1MgSO ₄ _05	1.01	29%		0.19	0.078
PC1MgSO ₄ _01	2.83	26%		0.15	0.198
PC07MgSO ₄ _05	2.59	27%		0.15	0.168
PC07MgSO ₄ _01	3.88	18%		0.26	0.340
PC1CaCl ₂ _05	2.37	12%		0.28	0.286
PC1CaCl ₂ _01	3.75	28%		0.33	0.392
PC07CaCl ₂ _05	4.50	8%		0.34	0.609
PC07CaCl ₂ _01	4.99	12%		0.38	0.796
PC1MgCl ₂ _05	1.27	27%		0.42	0.241
PC1MgCl ₂ _01	2.60	20%		0.23	0.258
PC07MgCl ₂ _05	2.12	24%		0.26	0.245
PC07MgCl ₂ _01	5.66	19%		0.19	0.469

Le prove a flessione hanno evidenziato come la presenza dell'anti-*settling* vada ad infragilire il PC, abbassando lo sforzo massimo e modificandone il comportamento a deformazione e rottura.

Per quel che riguarda la presenza dei sali il comportamento è complesso. MgSO₄ ha mostrato di rendere il materiale più resistente del PC a valori di s/s_{max} di 0.1, mentre se presente con valori di s/s_{max} di 0.5 ha comportato un abbassamento della resistenza. CaCl₂ invece, ha dimostrato di incrementare in maniera significativa la resistenza del PC se presente in valori di s/s_{max} di 0.1; con valori di 0.5, invece, ha migliorato la resistenza del PC07, mentre a w/c di 1 non ha influito sulla resistenza del materiale.

Il comportamento di MgCl₂ risulta essere simile a quello di MgSO₄, seppur con alcune significative differenze. Infatti, a s/s_{max} di 0.5 risulta essere un elemento infragilente per il PC; a s/s_{max} di 0.1, invece aumenta leggermente la resistenza di PC1, mentre incrementa in maniera significativa quella di PC07, raggiungendo 5.66 MPa, il valore di sforzo più alto tra i materiali testati a flessione.

A livello di deformazione i materiali risultano essere tutti poco deformabili, con PC1MgCl₂_05 che risulta essere il più deformabile, probabilmente anche a causa di una incompleta maturazione e indurimento dopo 7 giorni dalla sintesi.

Per quel che riguarda l'energia specifica assorbita dal materiale fino a rottura, e dunque la sua capacità di assorbire energia deformandosi in modo elastico e plastico prima della rottura, PC07CaCl₂_05 e PC07CaCl₂_01 risultano essere i più tenaci, arrivando a più che triplicare i valori registrati per PC07.

A livello grafico, sia per le prove a flessione che per le successive a compressione, è possibile osservare finti snervamenti dovuti al cedimento del bordo non perfettamente parallelo al piano dei provini.

Va inoltre evidenziato come le differenti composizioni mostrino superfici di frattura molto differenti. Ciò può essere dovuto, oltre alle maturazioni incomplete di alcuni provini, anche alle interazioni che i vari costituenti provocano a livello cristallino, con conseguenti modifiche del comportamento a frattura dei materiali. Considerando il PC un materiale con un comportamento fragile a frattura, l'aggiunta di additivo o sale può trasformare il processo, rendendo la frattura più duttile (Figura 42).

Successivamente sono state condotte le prove a compressione su una delle due metà ottenute dalla rottura dei provini durante le prove a flessione (Figura 43). Di seguito vengono riportati i grafici ottenuti (Figura 44) e Tabella 33 riporta i risultati estrapolati.



(a)



(b)

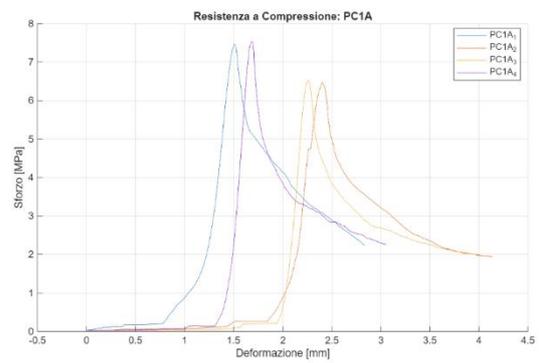
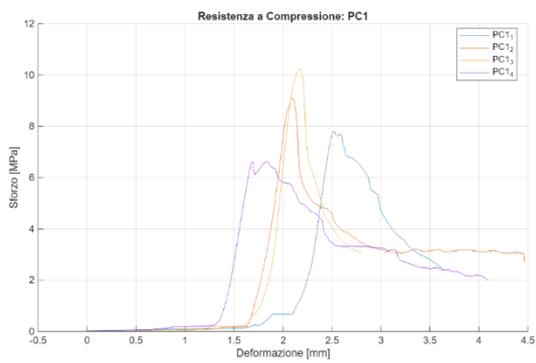


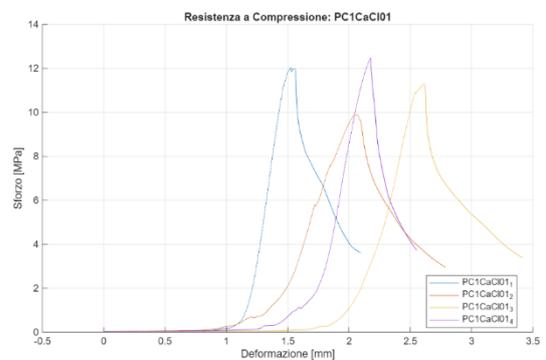
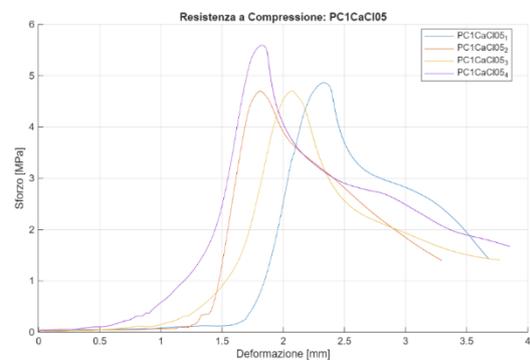
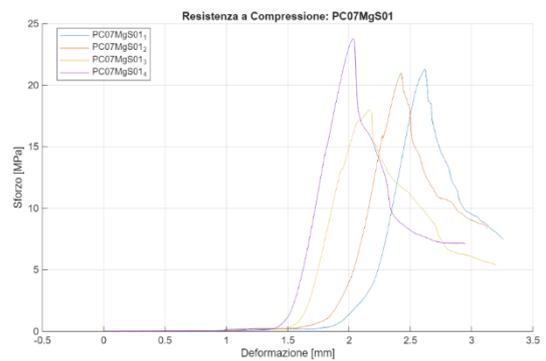
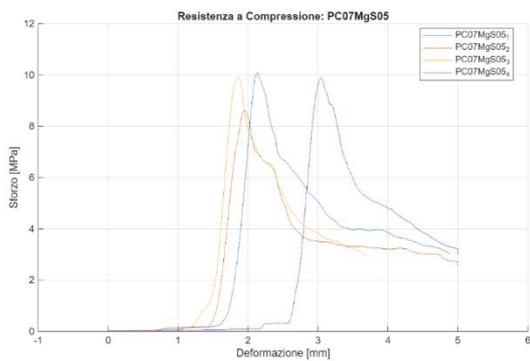
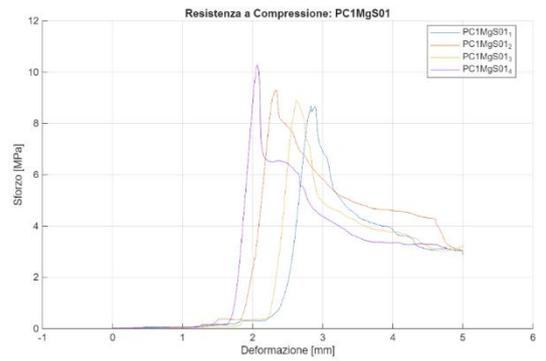
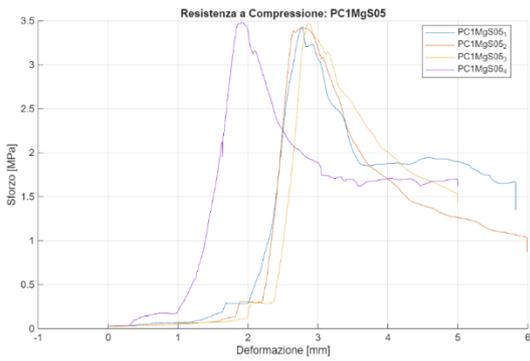
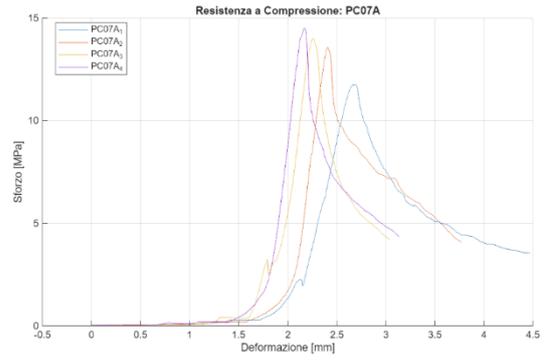
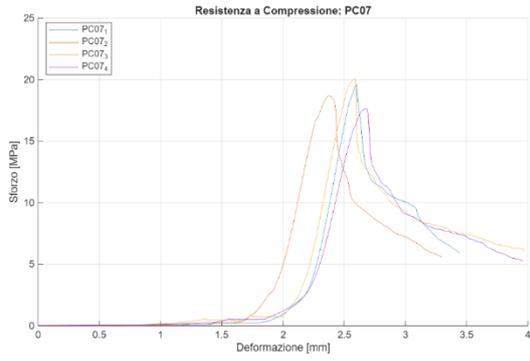
(c)

Figura 42. Immagini delle sezioni di frattura di PC con e senza additivo (a,b) e CSPM contenente cloruro di magnesio (c).



Figura 43. Immagine apparato per prova di compressione.





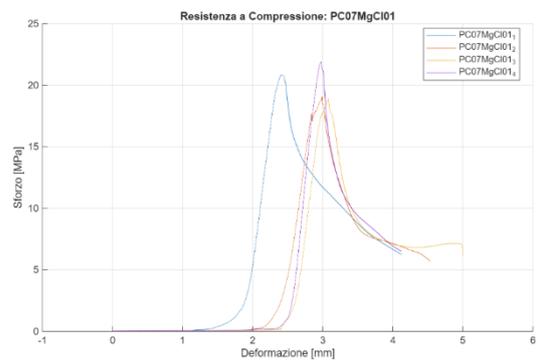
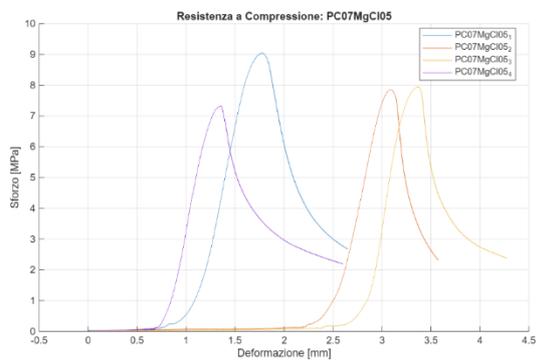
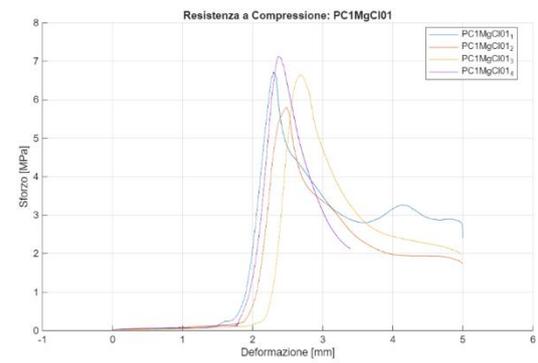
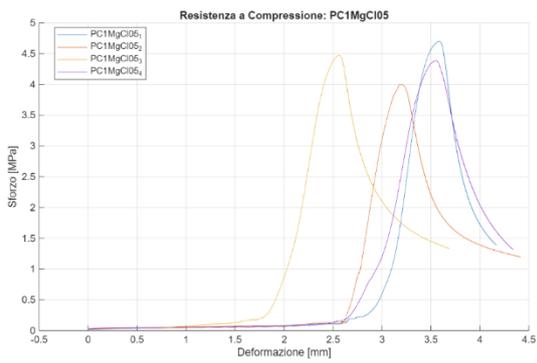
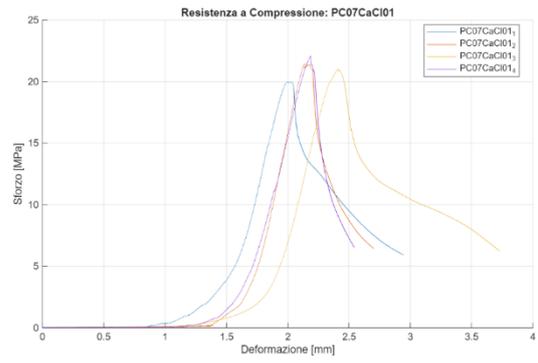
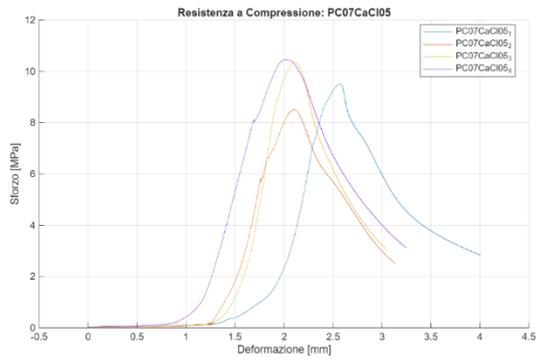


Figura 44. Grafici ottenuti dalle prove di compressione per i diversi materiali.

Tabella 33. Risultati di sforzo massimo, errore relativo, deformazione e tenacità a compressione dei materiali testati.

Campione	Sforzo massimo [MPa]	Errore sforzo massimo	sforzo	Deformazione a rottura [mm]	Energia specifica assorbita [MPa·mm]
PC1	8.44	29%		2.15	2.140
PC1A	7.00	13%		1.97	1.458
PC07	19.01	9%		2.56	5.643
PC07A	13.46	14%		2.38	3.824
PC1MgSO ₄ _05	3.45	1%		2.58	1.408
PC1MgSO ₄ _01	9.28	12%		2.47	2.173
PC07MgSO ₄ _05	9.62	11%		2.25	2.398
PC07MgSO ₄ _01	21.00	18%		2.31	6.254
PC1CaCl ₂ _05	4.96	14%		2.01	1.784
PC1CaCl ₂ _01	11.43	16%		2.09	3.510
PC07CaCl ₂ _05	9.71	15%		2.20	4.385
PC07CaCl ₂ _01	21.13	7%		2.18	6.830
PC1MgCl ₂ _05	4.39	11%		3.22	1.832
PC1MgCl ₂ _01	6.57	14%		2.46	1.855
PC07MgCl ₂ _05	8.04	14%		2.40	3.085
PC07MgCl ₂ _01	20.15	11%		2.87	6.513

Per quel che riguarda il comportamento a compressione, tutti i materiali si sono dimostrati più resistenti rispetto alla prova a flessione. Anche in questo caso si è dimostrato come la presenza dell'additivo vada ad abbassare le proprietà meccaniche del PC puro, abbassando resistenza, deformazione e tenacità, probabilmente a causa della maggior quantità di porosità e vuoti introdotti.

Anche in questo caso MgSO₄ ha migliorato la resistenza del PC a s/s_{max} di 0.1, mentre le ha abbassate a 0.5.

A differenza del comportamento a flessione, a compressione CaCl₂ ha dimostrato un comportamento analogo a MgSO₄, con incrementi e decrementi di resistenza simili. PC07CaCl₂_01 risulta essere il più resistente dei materiali con sforzo massimo pari a 21.13 MPa.

Invece, MgCl₂ risulta essere infragilente per il PC, eccetto a s/s_{max} di 0.1 e w/c di 0.7, dove causa un leggero aumento di resistenza.

Anche in questo caso le deformazioni dei materiali sono comparabili, con PC1MgCl₂_05 che anche in questo caso risulta essere il più deformabile.

A livello di tenacità, PC07CaCl₂_01 si dimostra anche il più tenace con 6.830 MPa·mm, seguito da PC07MgCl₂_01 (6.513 MPa·mm) e PC07MgSO₄_01 (6.254 MPa·mm), ad indicare come la combinazione w/c di 0.7 e s/s_{max} di 0.1 abbia proprietà meccaniche promettenti.

I dati ottenuti e le osservazioni effettuate sono da ricondurre alle interazioni a livello microstrutturale dovute alla presenza dei sali.

L'esposizione del cemento a solfati e cloruri può innescare reazioni chimiche complesse che, a seconda della natura del sale, portano a trasformazioni microstrutturali con conseguenze meccaniche rilevanti. Tali processi dipendono dalla composizione chimica, dalla concentrazione, dal regime di esposizione, dalla temperatura e dalle caratteristiche del legante (rapporto w/c, additivi e presenza di materiali pozzolanici) [95].

Un primo meccanismo comune è la decalcificazione del C–S–H: diversi ioni, in particolare Mg²⁺, rimuovono Ca²⁺ dal gel silicato idrato formando composti poveri di calcio o fasi a base di magnesio (M–S–H), molto meno coesive. Questo processo riduce il pH dei pori, indebolisce la matrice e

incrementa la porosità [96]. In parallelo, la reazione con portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) porta spesso alla precipitazione di nuove fasi, come gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ettringite o brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), che possono provocare espansioni e microfessurazioni [95,96]. Nei cicli di asciugatura, inoltre, la cristallizzazione salina all'interno dei pori amplifica le tensioni locali e accelera la degradazione [97].

L'attacco da MgSO_4 è particolarmente complesso perché combina l'effetto del solfato con quello del magnesio. In un primo stadio, il solfato reagisce con portlandite e alluminati formando gesso ed ettringite, mentre il magnesio favorisce la precipitazione di brucite e la trasformazione del C-S-H in M-S-H. Quest'ultima è una fase amorfa priva di capacità legante, responsabile della perdita progressiva di resistenza meccanica [96]. In presenza di carbonati e basse temperature ($<15^\circ\text{C}$) può verificarsi la formazione di thaumasite, un silicato di calcio e magnesio solfatocarbonato che attacca direttamente il C-S-H, riducendo il materiale in una massa polverosa priva di coesione [98]. Dal punto di vista meccanico, l'attacco da MgSO_4 si manifesta con riduzione graduale della resistenza a compressione e flessione, aumento della porosità e fenomeni di esfoliazione superficiale, soprattutto nei provini sottoposti a cicli bagnatura-asciugatura [95].

Il cloruro di magnesio agisce prevalentemente attraverso la decalcificazione del C-S-H. Gli ioni Mg^{2+} destabilizzano il gel, che perde calcio e si trasforma in M-S-H, mentre l'idrossido di magnesio (brucite) precipita riducendo ulteriormente il pH dei pori [99]. Il risultato è una rapida perdita di coesione nella matrice superficiale e un indebolimento delle proprietà meccaniche, misurabile come calo di resistenza a compressione, resistenza a trazione e microdurezza [97].

Il comportamento del CaCl_2 è peculiare rispetto ai sali di magnesio. A basse concentrazioni esso agisce come accelerante dell'idratazione, stimolando la dissoluzione del clinker e la rapida precipitazione di C-S-H e portlandite. Questo si traduce in un significativo incremento della resistenza meccanica nei primi giorni di maturazione [100]. Inoltre, dosaggi elevati di CaCl_2 possono alterare l'equilibrio di idratazione, con effetti negativi sullo sviluppo delle resistenze tardive [100].

In sintesi, i tre sali mostrano effetti distinti ma accomunati dalla progressiva perdita di prestazioni meccaniche:

- MgSO_4 causa un degrado diffuso e progressivo, con forte riduzione di resistenza a compressione e modulo elastico, legato alla trasformazione del C-S-H in M-S-H e alla formazione di gesso, brucite e talvolta thaumasite.
- MgCl_2 agisce rapidamente a livello superficiale, riducendo resistenza e microdurezza.
- CaCl_2 incrementa la resistenza a breve termine.

Dunque, sebbene la presenza di sali generalmente deteriori le proprietà meccaniche del PC, l'analisi ha permesso di constatare come una presenza minima di sale (s/s_{max} pari a 0.1) possa in alcuni casi migliorare le proprietà meccaniche del PC, specialmente a w/c di 0.7 nelle prime fasi di maturazione della pasta cementizia.

Analisi al microscopio ottico

Per l'osservazione al microscopio ottico, sono state utilizzate porzioni massive dei materiali, lucidate con carta abrasiva a grana 1200 con la stessa procedura precedentemente descritta prima di essere osservati. Per ogni campione sono state catturate immagini di tutte le superfici sezionate e levigate.

Le analisi sono state condotte con un microscopio ottico Leica CTR4000 (Figura 45).

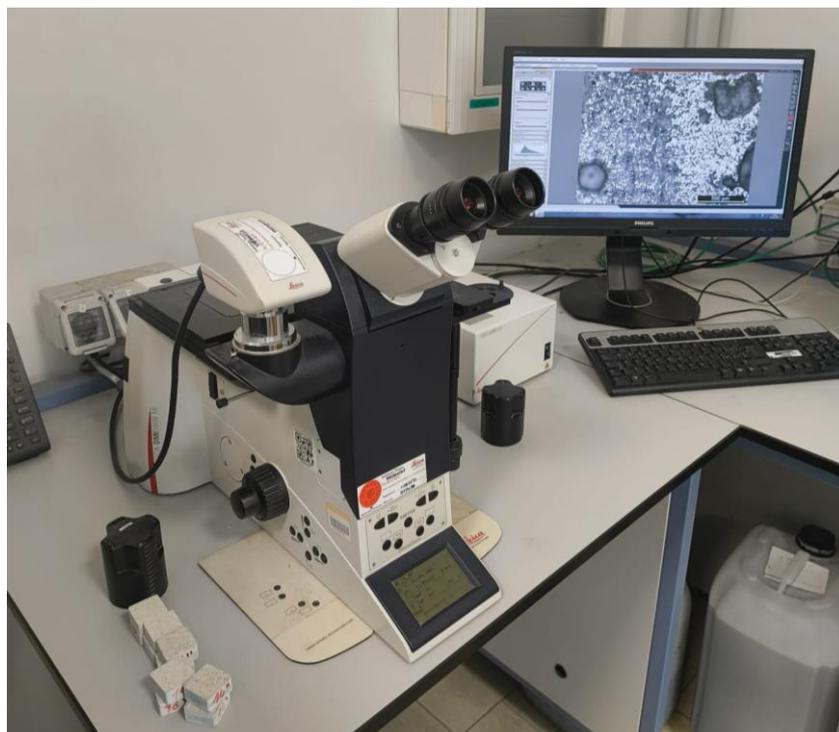


Figura 45. Immagine microscopio ottico.

La prima osservazione è stata condotta sulla superficie di alcuni dei materiali appartenenti al 'Set 0', insieme a quella del PC puro (a w/c 1) da avere come riferimento.

- PC

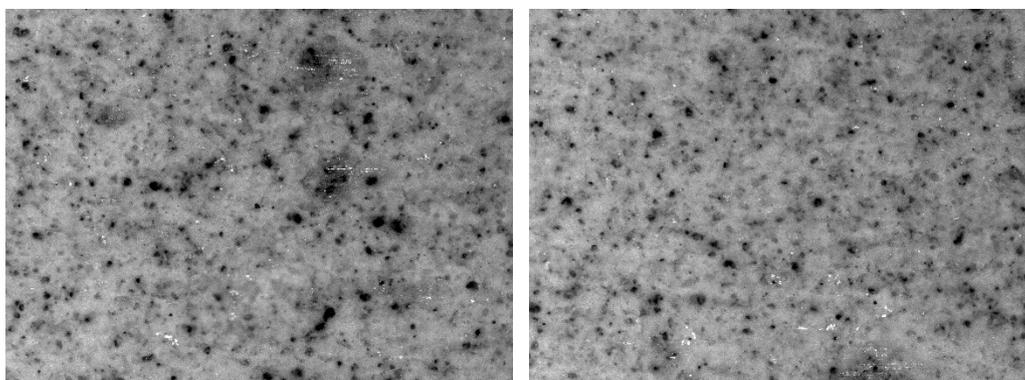


Figura 46. Immagini al microscopio ottico di PC.

La superficie del PC si dimostra abbastanza regolare su tutto il materiale, con una porosità regolare e distribuita (Figura 46).

MgSO₄_1

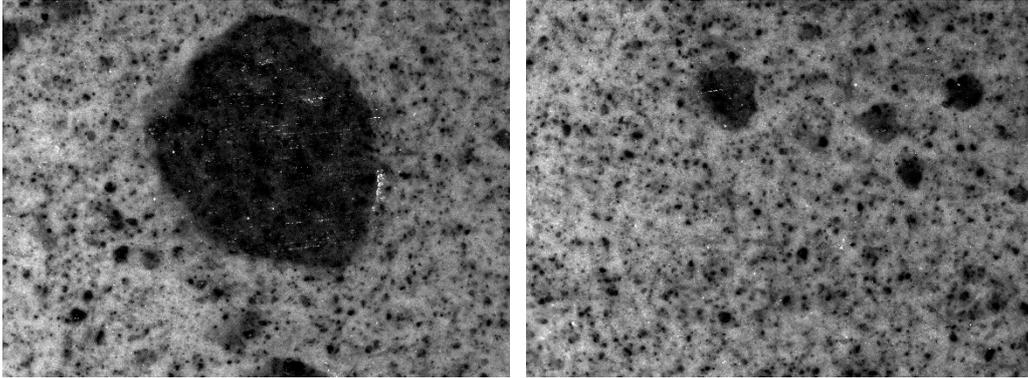


Figura 47. Immagini al microscopio ottico di MgS_1.

La superficie di MgSO₄_1 risulta chiaramente più irregolare e porosa rispetto a PC, con macropori sparsi su tutto il materiale. Risulta dunque evidente una trasformazione morfologica del materiale dovuta alla presenza del sale (Figura 47).

- CaCl₂_1

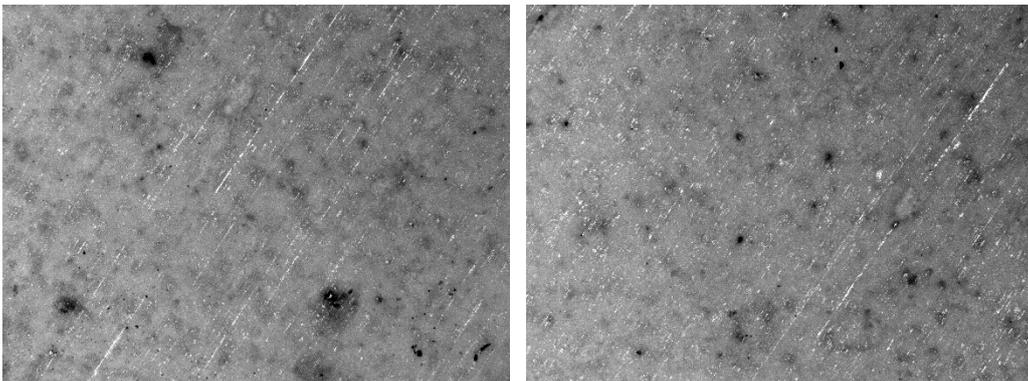


Figura 48. Immagine al microscopio ottico di CaCl_1.

CaCl₂_1 è risultato molto più denso e compatto rispetto a PC e MgSO₄_1, con una porosità osservabile al microscopio ottico evidentemente ridotta. Inoltre, sono state osservate fessurazioni sparse sulla superficie del materiale. Anche in questo caso risulta evidente la capacità del sale di modificare la microstruttura del materiale (Figura 48).

- CuSO_4_2

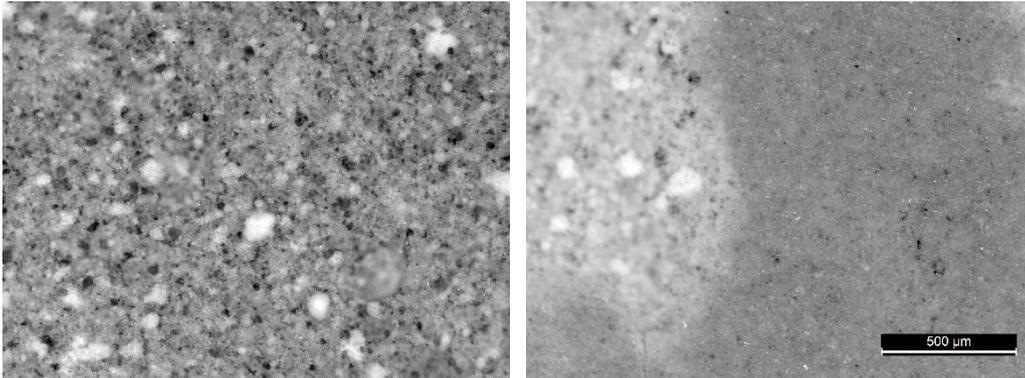


Figura 49. Immagini al microscopio ottico di CuS_2 .

CuSO_4_2 è risultato irregolare, poco compatto e relativamente poroso, con aree della superficie estremamente eterogenee tra di loro (Figura 49).

- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_2$

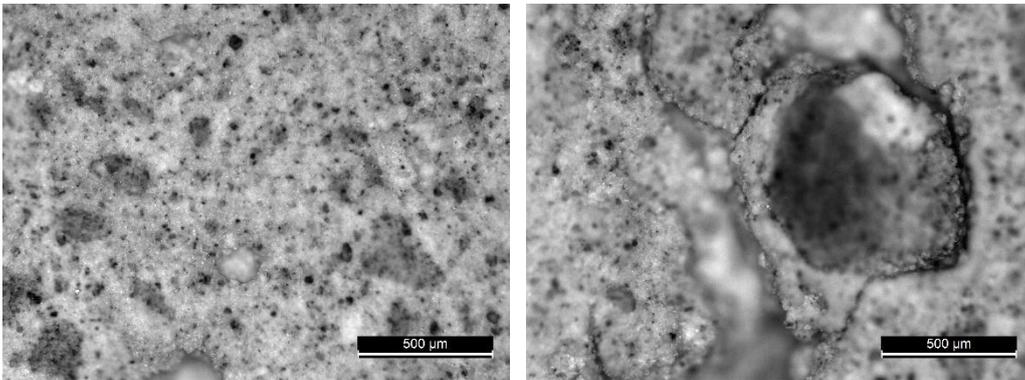


Figura 50. Immagini al microscopio ottico di AlS_2 .

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_2$ presentava una superficie lucidata altamente fessurata, fragile e irregolare. L'osservazione al microscopio ottico ha evidenziato la presenza di queste fessurazioni. Inoltre, sono stati osservati pori di grandi dimensioni (dell'ordine dei mm) sparsi sulla superficie del materiale (Figura 50).

- $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2_2$

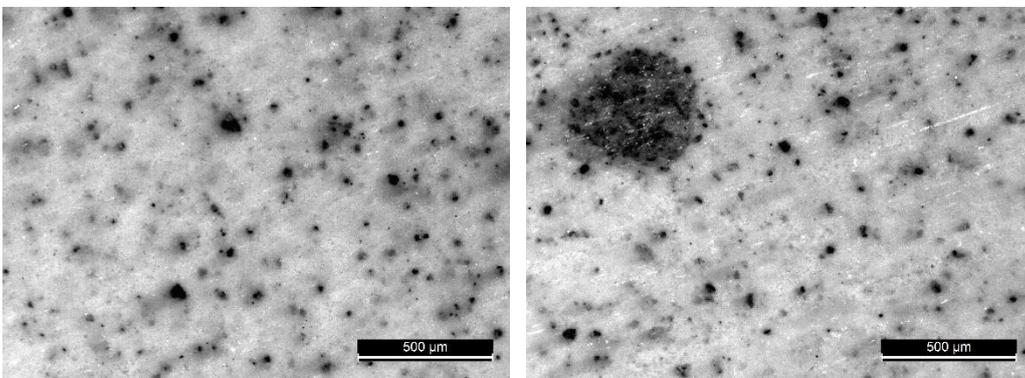


Figura 51. Immagini al microscopio ottico KAIS_2 .

$KAl(SO_4)_2$ _2 è risultato denso e uniforme su tutta la sua superficie. Va tuttavia considerata anche la bassa solubilità del sale in acqua, il che ne riduce la dispersione totale nel materiale, rendendo questo composito chimicamente molto simile al PC (Figura 51).

- $MgCl_2$ _2

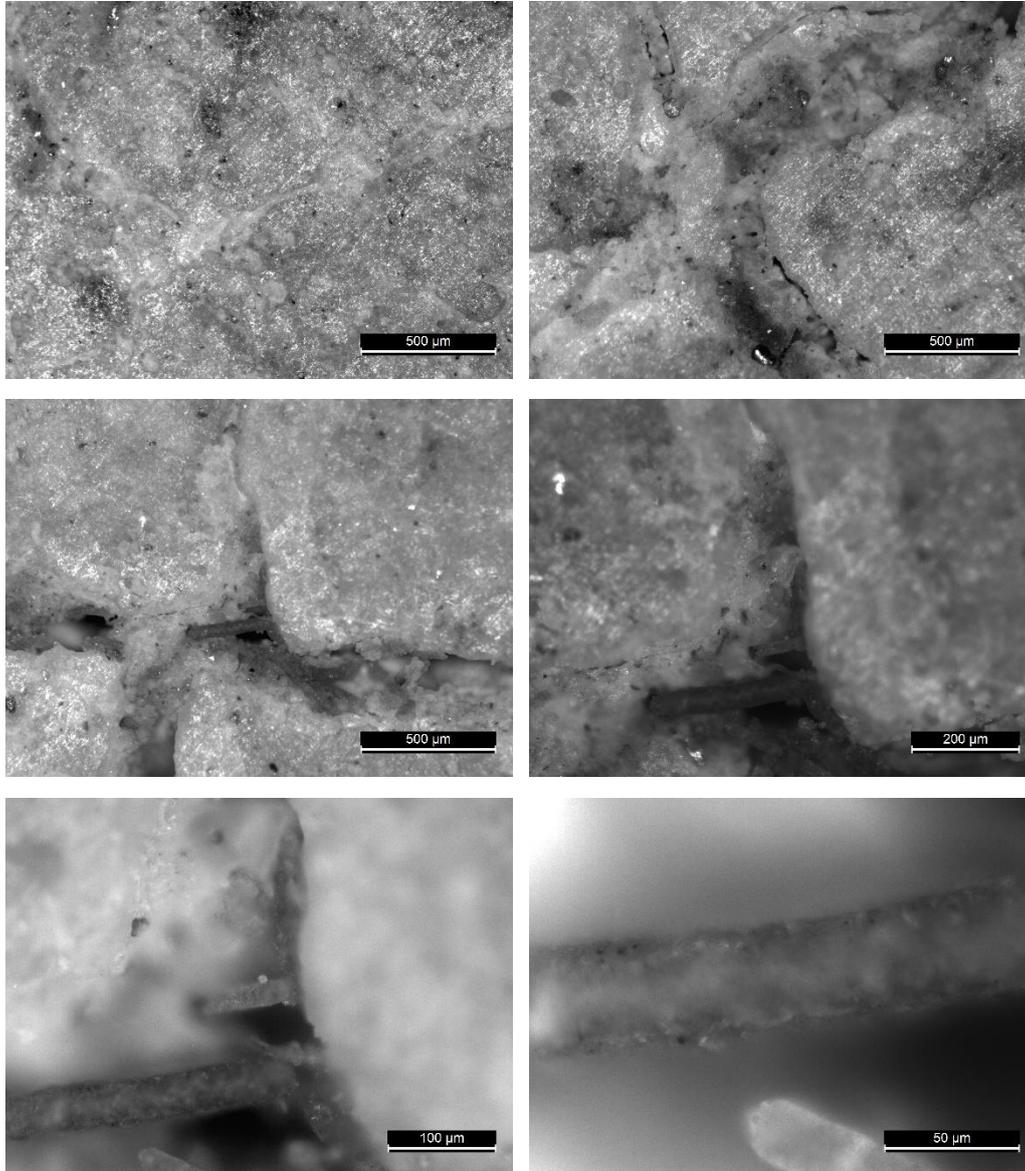


Figura 52. Immagini al microscopio ottico $MgCl_2$ _2.

$MgCl_2$ _2 presentava fessure visibili. La superficie tuttavia era densa, regolare e poco porosa. Inoltre, all'interno di una delle fessure è stata osservata una struttura simile ad una fibra. La struttura non è stata attribuita a nessuna forma cristallografica esatta, risulta dunque necessaria una osservazione ad ingrandimenti maggiori per definire la composizione esatta. Non si può tuttavia escludere che si tratti di una contaminazione della pasta cementizia (Figura 52).

- LiCl₂

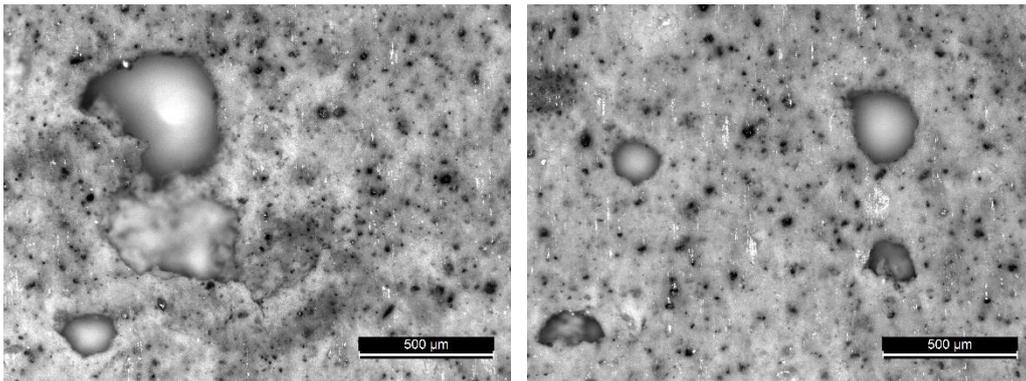


Figura 53. Immagini al microscopio ottico LiCl₂.

LiCl₂ ha mostrato una porosità significativa, con pori di grosse dimensioni sparsi sulla superficie. Complessivamente la morfologia è risultata uniforme e regolare (Figura 53).

- SrBr₂₂

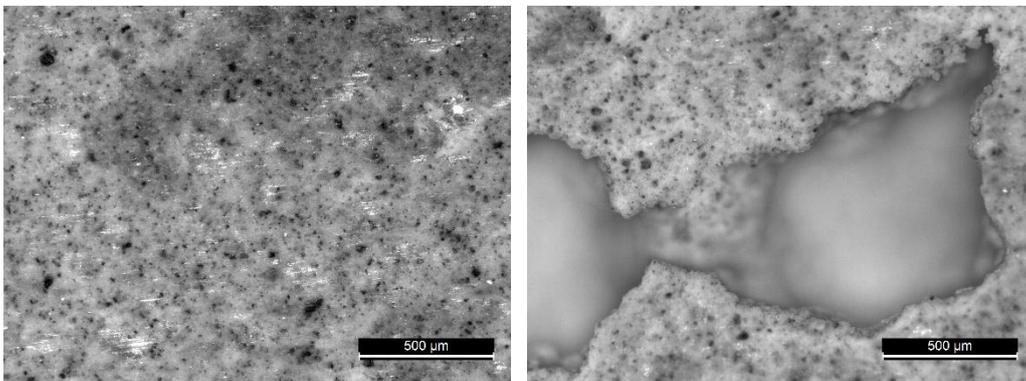


Figura 54. Immagini al microscopio ottico SrBr₂.

SrBr₂ risultava fessurato e irregolare, con zone con una maggiore distribuzione di pori di grosse dimensioni e zone con pori dalle dimensioni ridotte (Figura 54).

- Mg(NO₃)₂₂

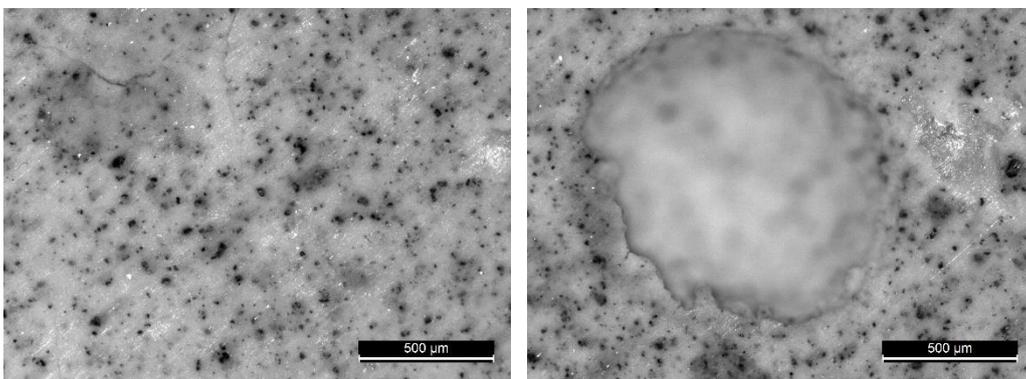


Figura 55. Immagini al microscopio ottico MgN₂.

Mg(NO₃)₂ mostrava zone con porosità di grandezza variabile, con regioni con una concentrazione maggiore di pori di grandi dimensioni (Figura 55).

- $Zn(NO_3)_2_2$

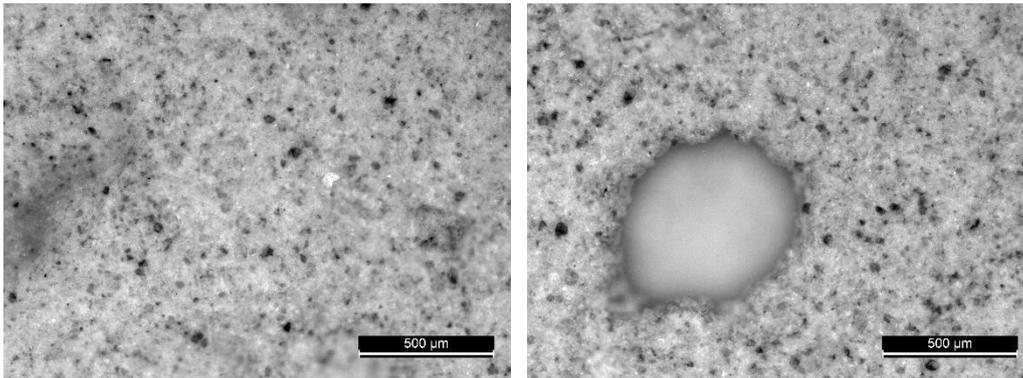


Figura 56. Immagini al microscopio ottico ZnN_2.

$Zn(NO_3)_2_2$ ha mostrato una superficie abbastanza regolare, con pori di grosse dimensioni sparsi sulla superficie (Figura 56).

L'analisi successiva ha investigato la morfologia di alcune composizioni preparate per l'analisi HD.

Alcuni esemplari di PC con e senza additivo sono stati selezionati per l'osservazione al microscopio ottico. In particolare, per il PC senza additivo, sono stati scelti i campioni PC07, PC1 e PC15 (Figura 57, 58, 59), con rapporti w/c rispettivamente di 0.7, 1 e 1.5, da utilizzare come riferimenti per il PC puro a differenti rapporti acqua/cemento.

- PC07

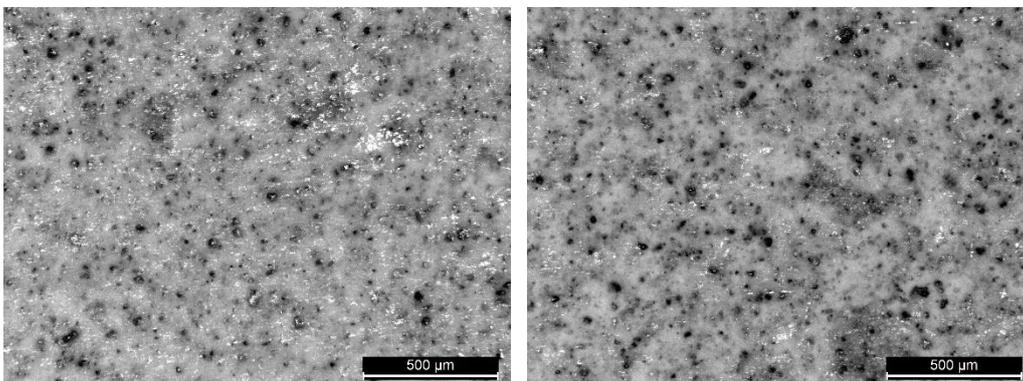


Figura 57. Immagini al microscopio ottico PC07.

- PC1

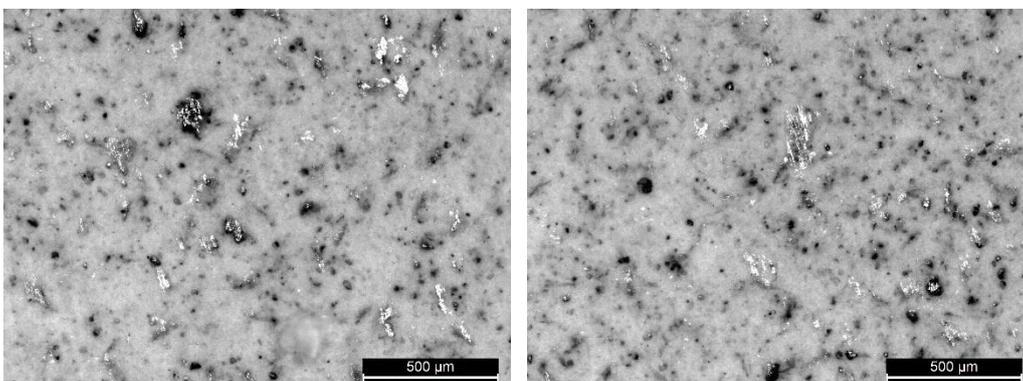


Figura 58. Immagini al microscopio ottico PC1.

- PC15

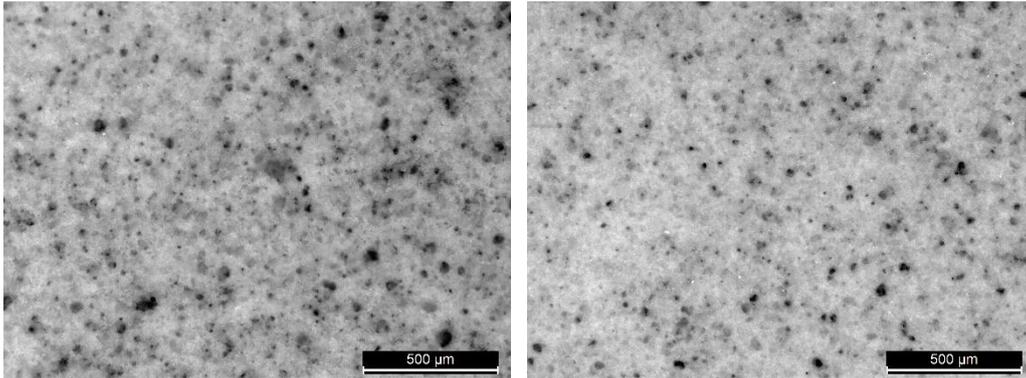


Figura 59. Immagini al microscopio ottico PC15.

Per i campioni contenenti l'additivo anti-segregante, l'osservazione ad occhio nudo aveva già evidenziato la presenza di pori di varie dimensioni e fasi irregolari, probabilmente dovute a imperfezioni introdotte durante il processo di lucidatura. Per consentire un confronto significativo con i campioni di riferimento e aumentare la gamma di superfici analizzate, è stato selezionato un set più ampio di campioni con l'additivo.

In particolare, sono stati analizzati i campioni: PC07A (w/c 0.7), PC09A (0.9), PC1A (1.0), PC11A (1.1), PC12A (1.2), PC13A (1.3), PC14A (1.4), PC15A (1.5) (Figura 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67) Tutti i campioni sono stati osservati sulla superficie che non era stata a contatto con lo stampo durante la fase di maturazione iniziale, poiché questa faccia mostrava, in ogni caso, le caratteristiche più distintive.

- PC07A

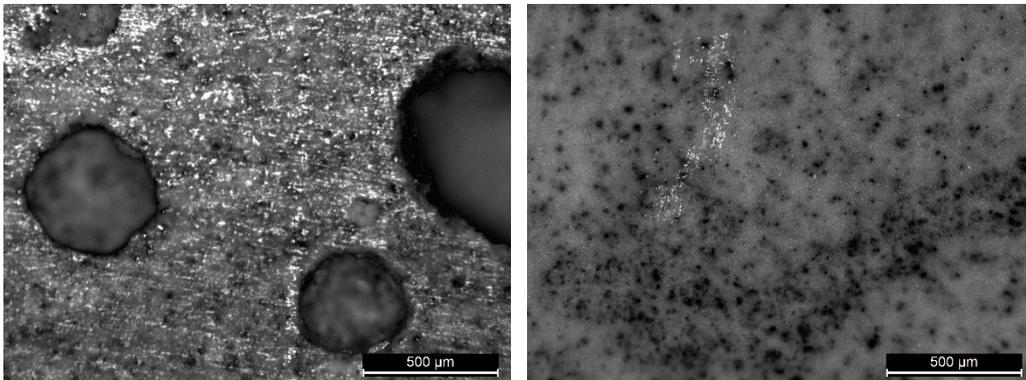


Figura 60. . Immagini al microscopio ottico PC07A.

- PC09A

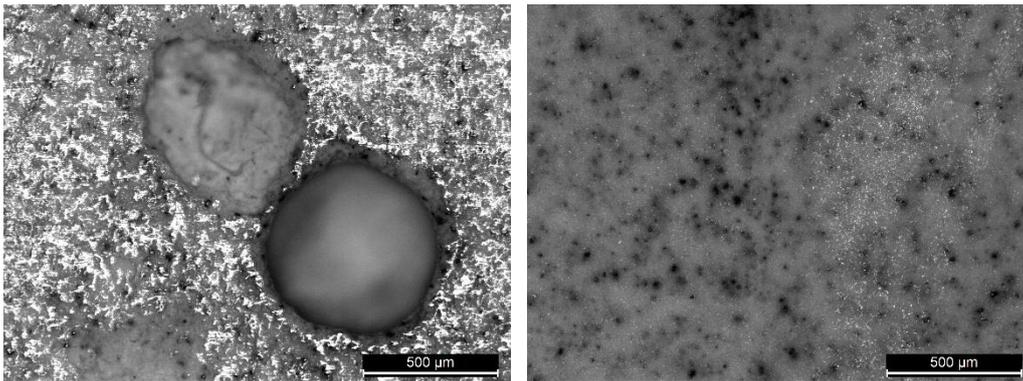


Figura 61. Immagini al microscopio ottico PC09A.

- PC1A

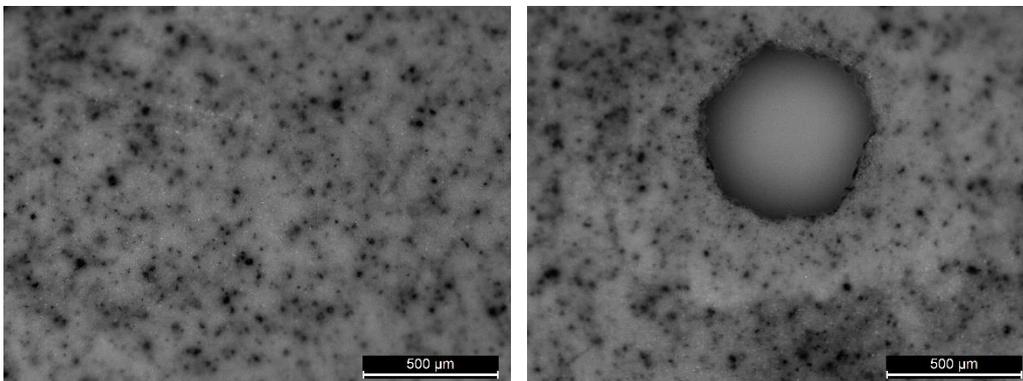


Figura 62. Immagini al microscopio ottico PC1A.

- PC11A

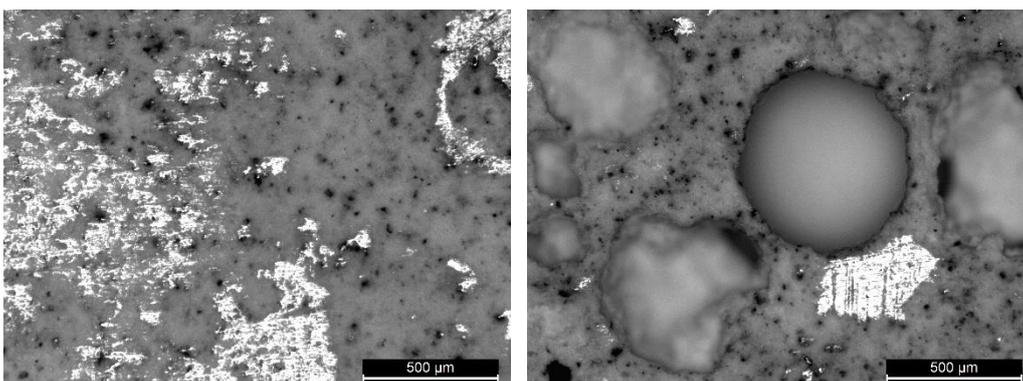


Figura 63. Immagini al microscopio ottico PC11A.

- PC12A

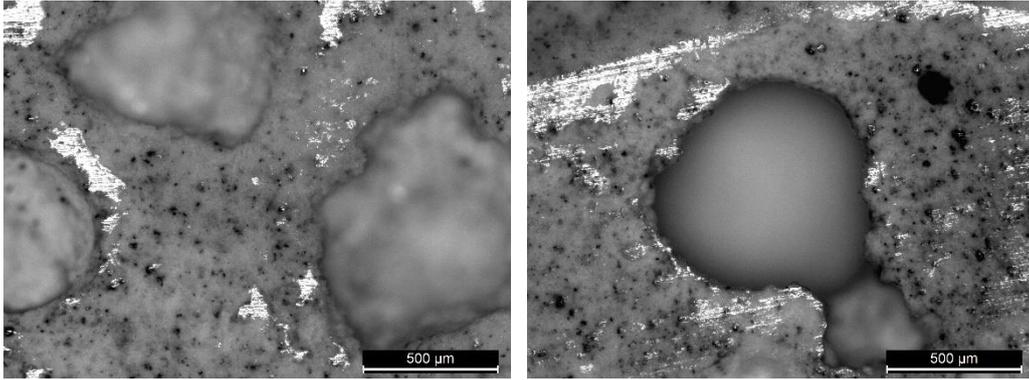


Figura 64. Immagini al microscopio ottico PC12A.

- PC13A

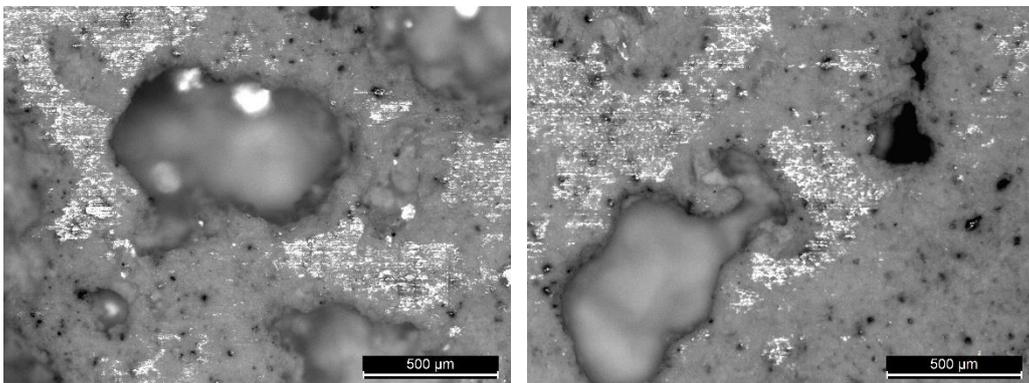


Figura 65. Immagini al microscopio ottico PC13A.

- PC14A

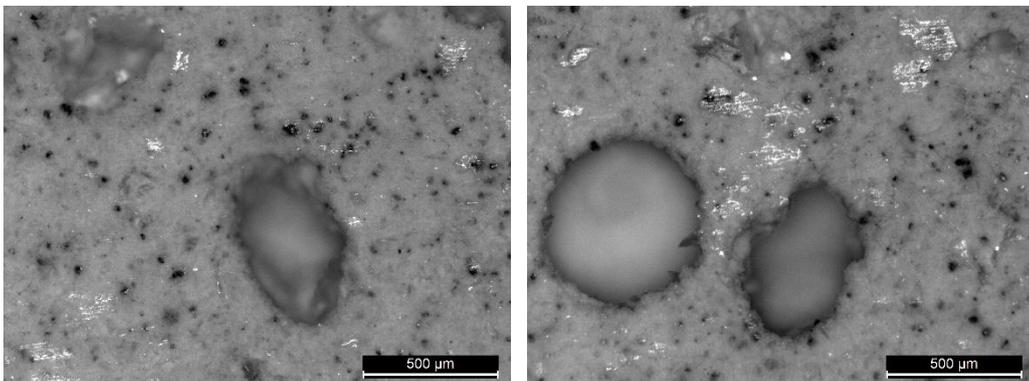


Figura 66. Immagini al microscopio ottico PC13A.

- PC15A

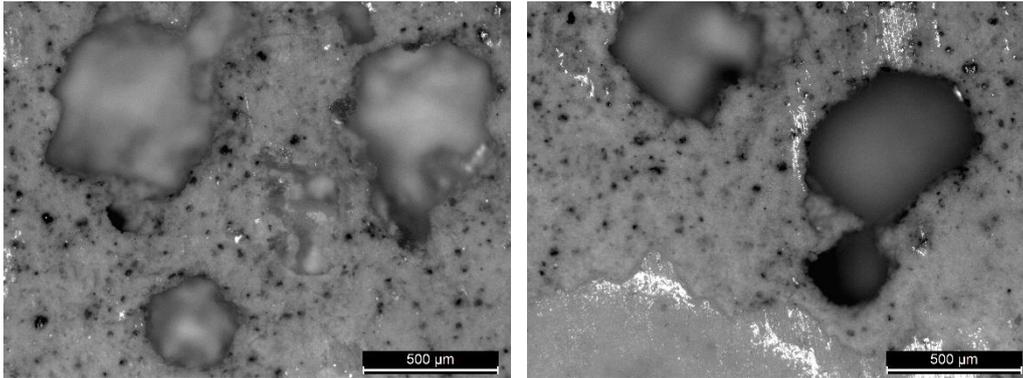


Figura 67. Immagini al microscopio ottico PC15A.

Risulta evidente l'introduzione di porosità di grandi dimensioni sparse e crescenti all'aumentare del rapporto w/c dovute alla presenza dell'agente *anti-settling*; queste stesse non sono individuabili nel PC puro.

Infine, anche la composizione PC1CaCl₂_09 è stata osservata al microscopio ottico. In particolare, il campione è stato selezionato per l'analisi a causa della divisione macroscopica in due fasi osservabile sulla faccia inferiore dei provini, quella a contatto con lo stampo durante la fase di maturazione iniziale. Prima di procedere con l'osservazione, la faccia laterale del campione è stata leggermente lucidata utilizzando una carta abrasiva a grana 1200 per consentire una corretta visualizzazione della superficie laterale.

- PC1CaCl₂_09

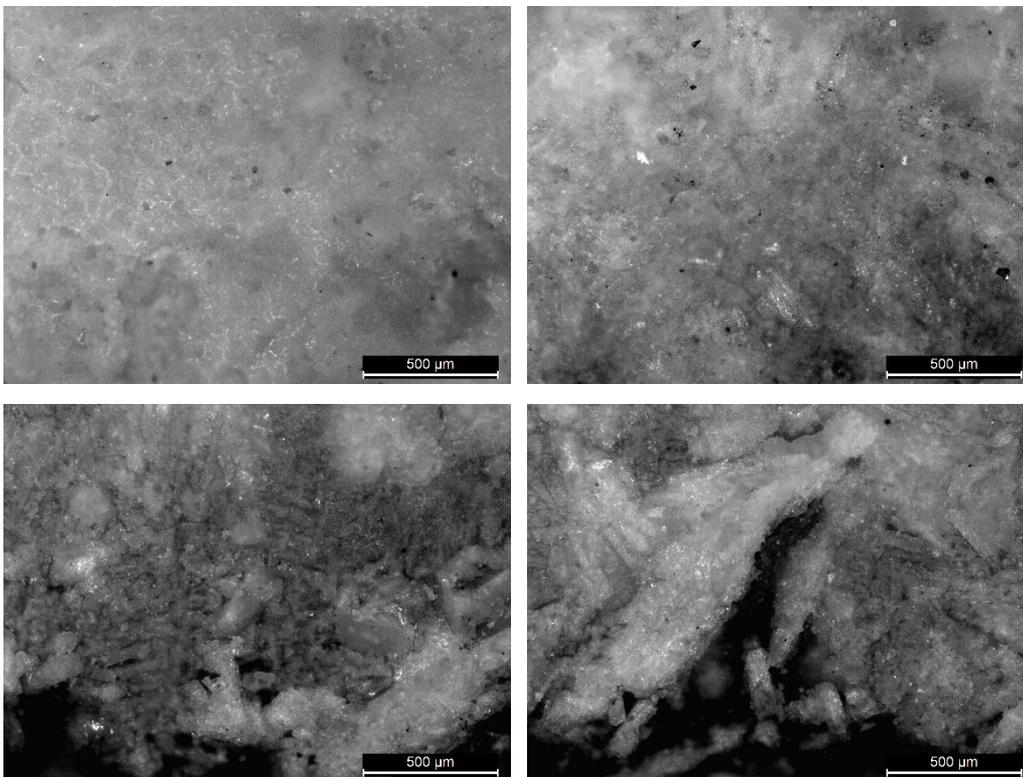


Figura 68. Immagini al microscopio ottico PC1CaCl₂_09.

Le immagini ottenute mostrano chiaramente due strutture differenti: una più densa e compatta e una più fessurata. Risulta dunque evidente la sedimentazione di fasi diverse sul fondo del materiale, che

con la maturazione della pasta si trasformano in un reticolo tridimensionale poco compatto (figura 68)

Analisi SEM

Per concludere la caratterizzazione sperimentale, i campioni LiCl₂_10 e CaCl₂_1, rispettivamente i materiali con densità energetica e costo specifico migliore, insieme al campione di PC puro (w/c pari a 1) preparato insieme al 'Set 0', sono stati osservati al SEM. Per l'analisi sono stati utilizzati dei frammenti ricavati dal processo di frantumazione vagliatura dei materiali.

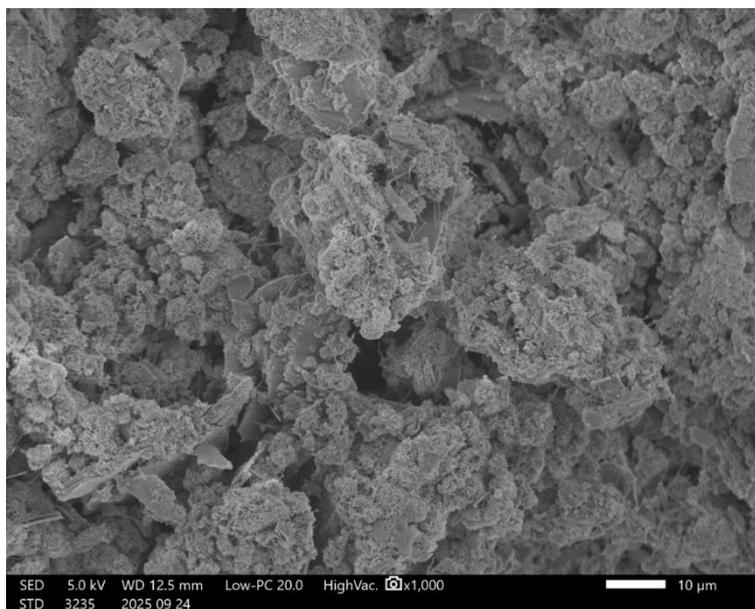
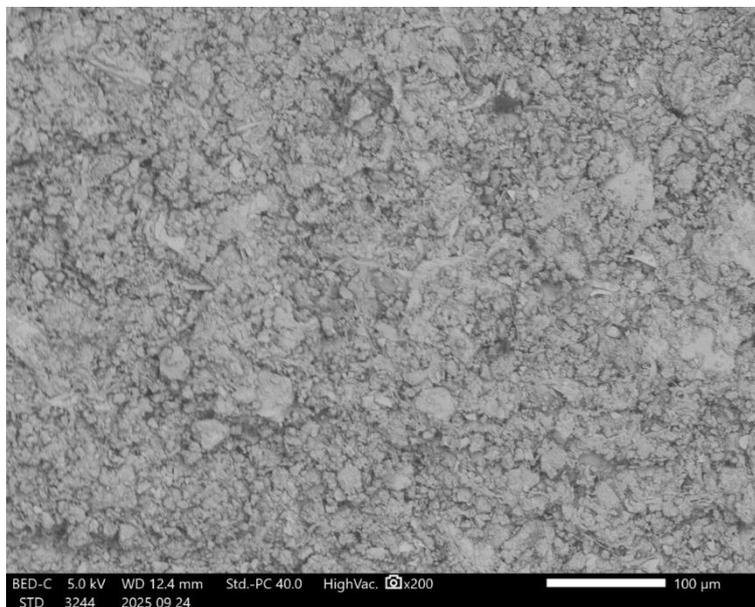
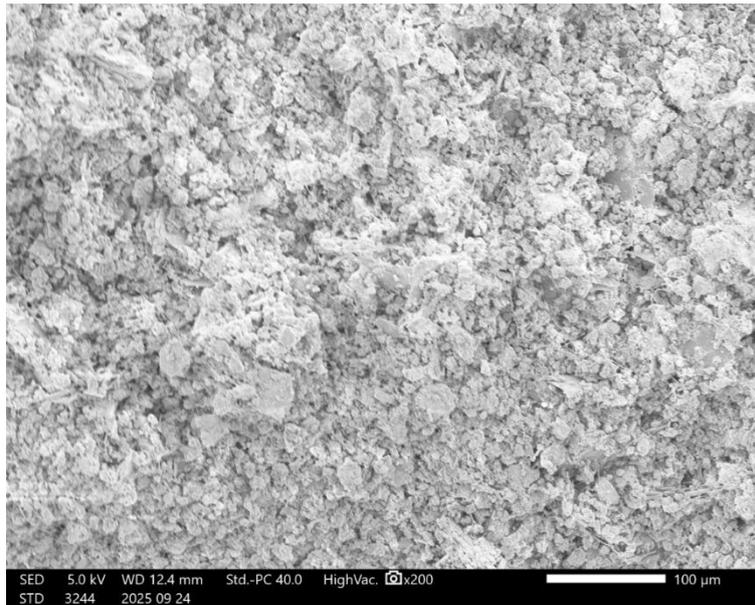
Prima dell'analisi, i campioni sono stati appoggiati su piastrine di acciaio e metallizzati con platino.

L'osservazione è stata condotta con il macchinario JEOL JCM-7000 SEM, utilizzando il software NeoScope. In particolare, è stato utilizzato un porta-campioni da 32 mm e le condizioni di osservazione sono state impostate su '*High vacuum- Conductive specimen*'. Le misure sono state eseguite utilizzando un fascio elettronico di 5kV con modalità SED (*secondary electron detector*) che registra gli elettroni secondari emessi dal materiale e BED (*back-scattered electron detector*) che registra gli elettroni retrodiffusi emessi. La modalità e l'ingrandimento utilizzati per acquisire le immagini sono indicati al fondo di ogni immagine (Figura 69).



Figura 69. Immagine apparecchiatura SEM.

Per avere un riferimento di partenza, la prima osservazione è stata eseguita sul campione di PC (Figura 70).



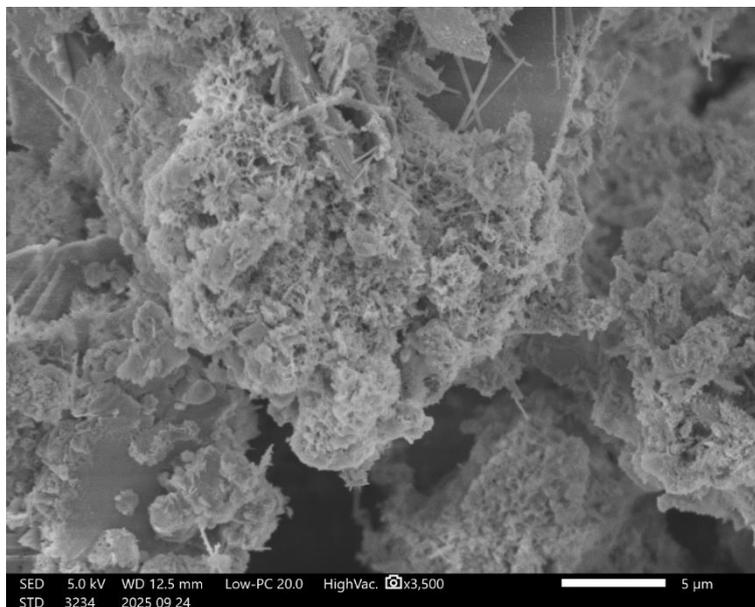
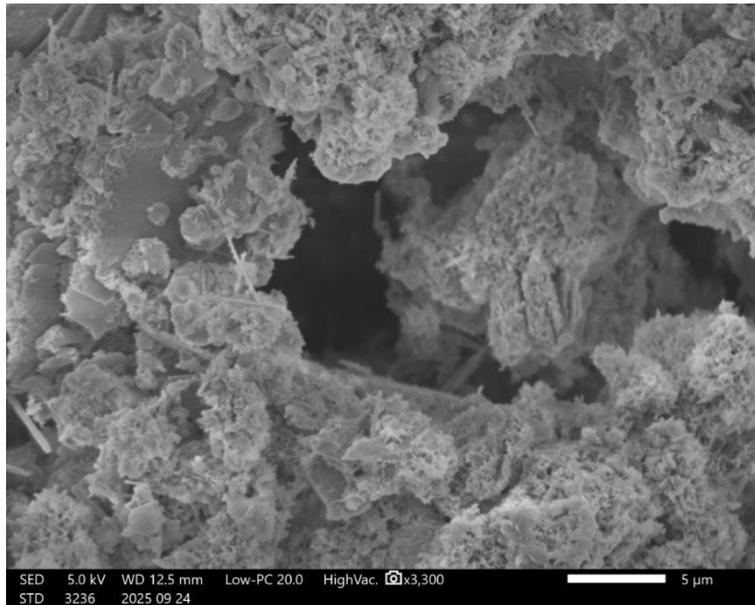
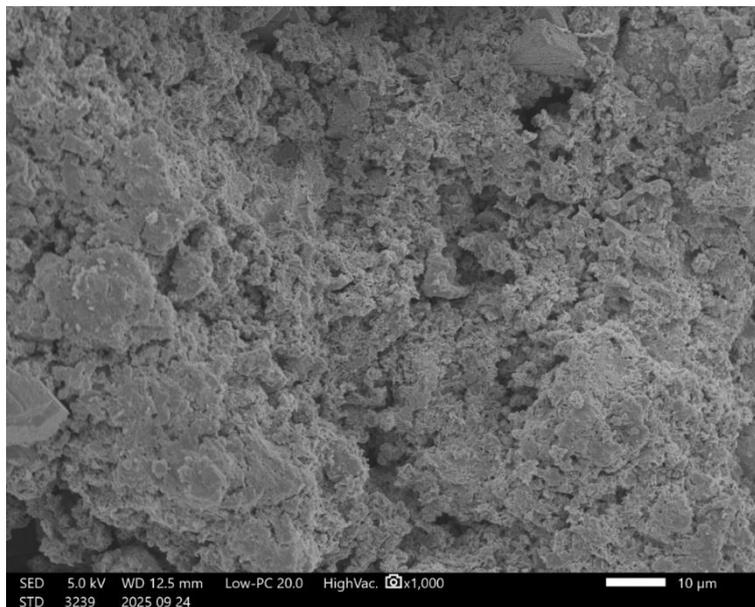
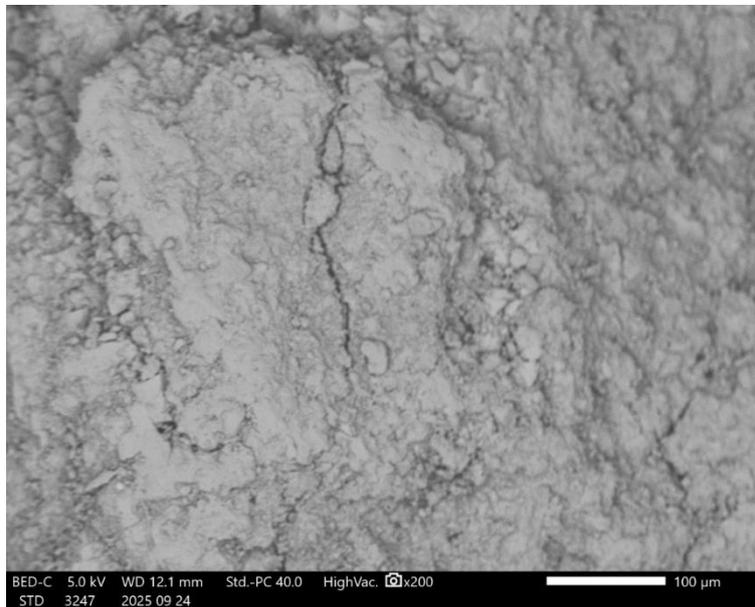
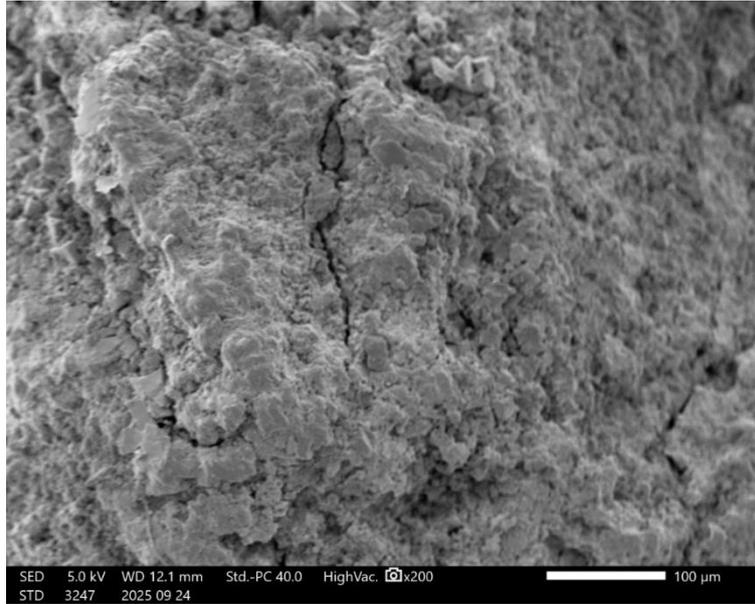
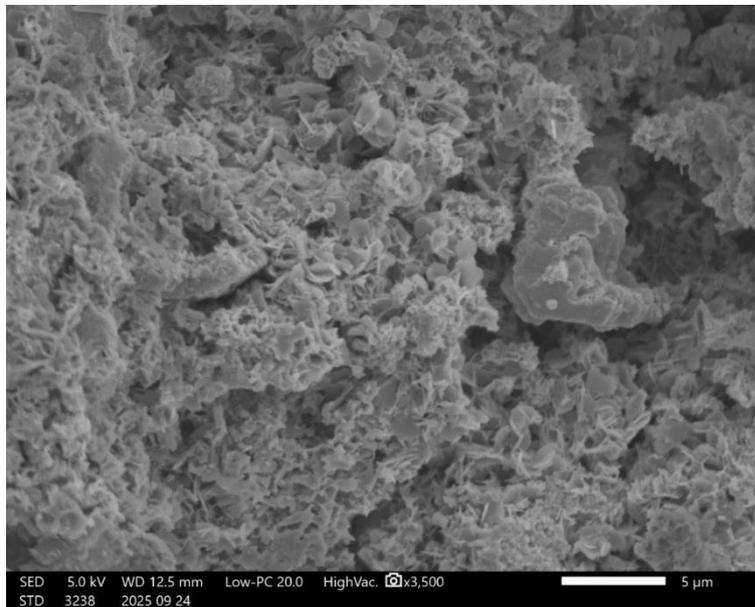
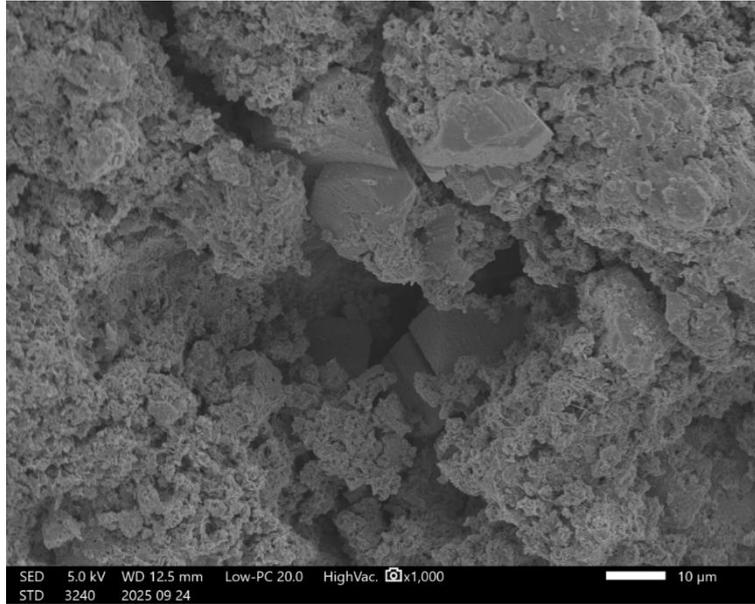


Figura 70. Immagini SEM del campione di PC a diversi ingrandimenti.

Risultano chiaramente visibili ed osservabili i costituenti della pasta cementizia, con strutture C-S-H e portlandite distinguibili ad ingrandimenti maggiori.

Successivamente è stato osservato il campione di CaCl₂_1, composto a partire da un rapporto w/c di 1 e s/smax di 0.5, senza aggiunta di additivo.





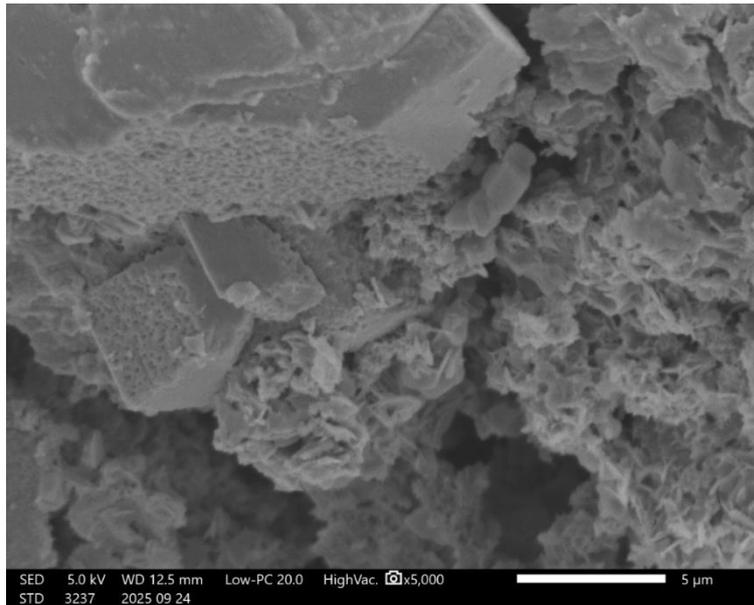
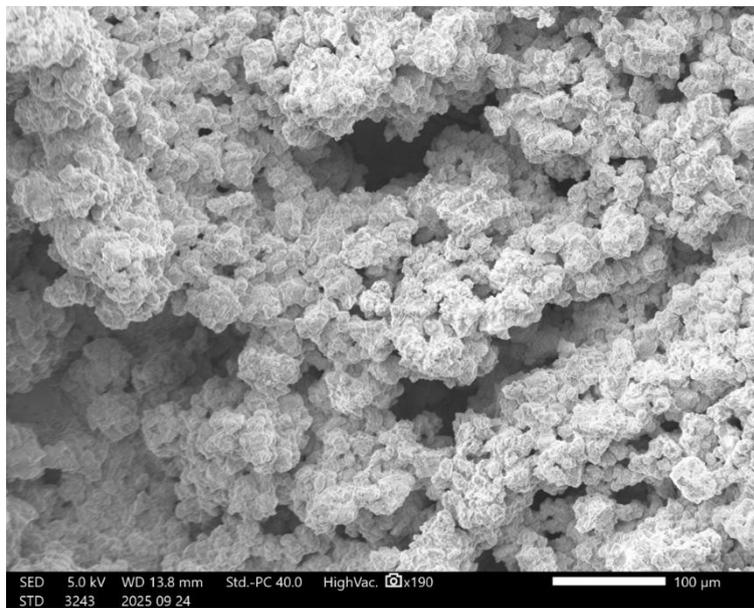
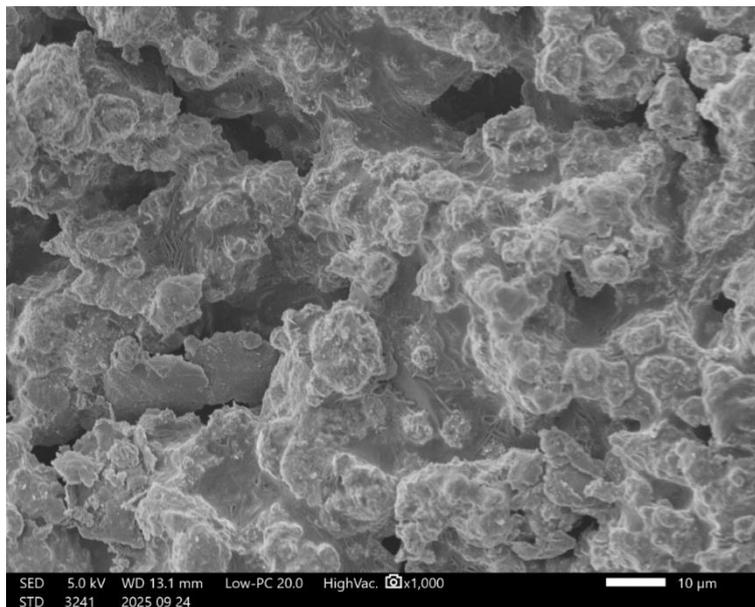
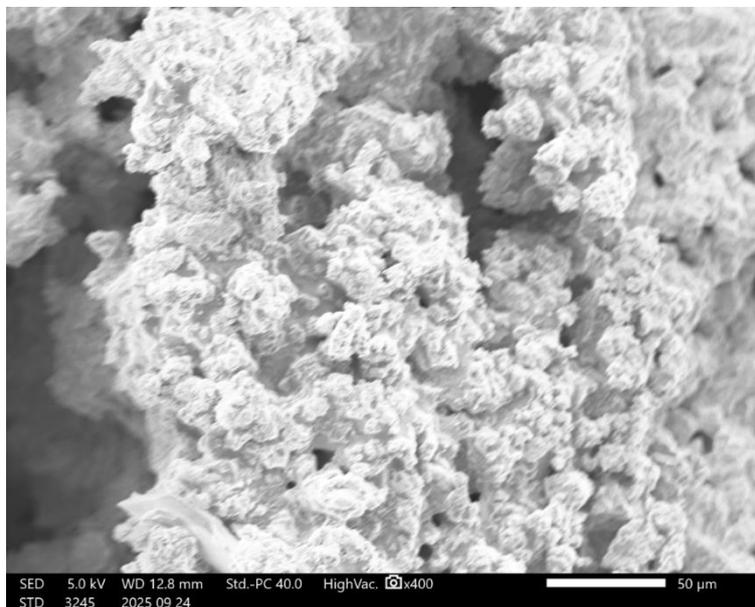
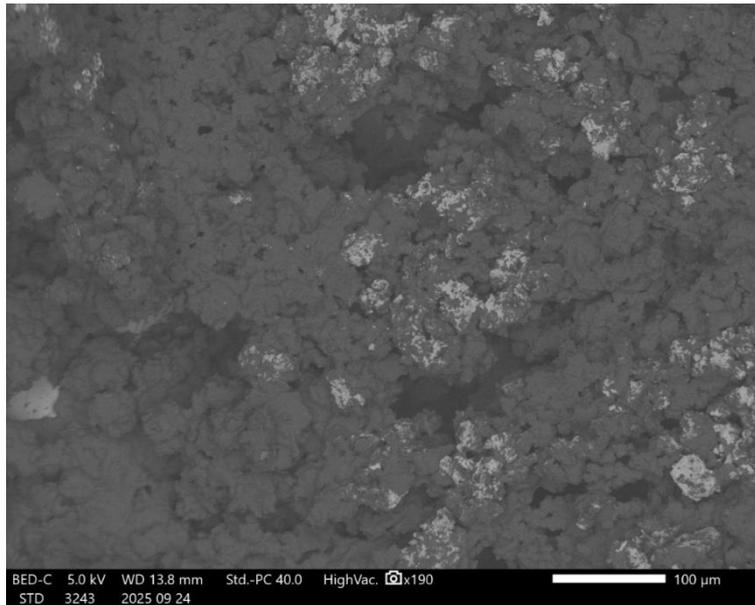


Figura 71. Immagini SEM del campione CaCl₁ a diversi ingrandimenti.

Risulta evidente un cambiamento della microstruttura del materiale rispetto al PC, con la formazione di strutture lamellari che probabilmente sono la causa della minore porosità del materiale. Questa struttura lamellare è riscontrabile in letteratura [37] (Figura 71).

Infine, è stato osservato LiCl₁₀, con w/c di 1.2, s/smax di 0.89 e agente *anti-settling* presente in quantità pari allo 0.48 di a/c%.





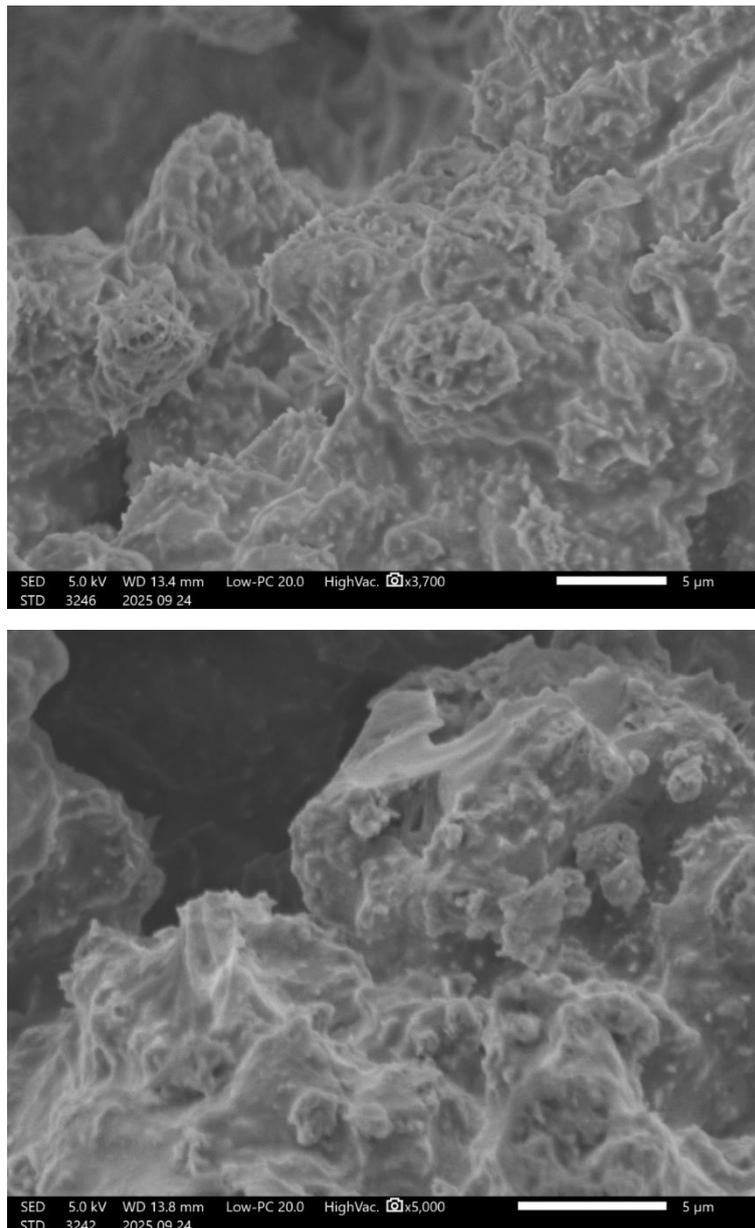


Figura 72. Immagini SEM del campione LiCl₁₀ a diversi ingrandimenti.

In questo caso la microstruttura del PC scompare quasi del tutto. Risulta osservabile la formazione di strutture simil-esagonali sulla superficie del materiale che incrementano drasticamente l' area superficiale specifica. Questa struttura può essere ricondotta alle interazioni microstrutturali tra LiCl e gli altri costituenti del materiale. Tuttavia, non è stato possibile approfondire le cause di una modifica strutturale così evidente. Microstruttura che potrebbe essere alla base delle promettenti capacità di accumulo da parte dei CSPM cementizi contenenti LiCl (Figura 72).

Questa breve analisi morfologica tramite microscopia SEM rappresenta solamente un lavoro preliminare che necessita di essere sviluppato ed approfondito per poter chiarire e comprendere le diverse microstrutture dei materiali.

8. Conclusioni

L'obiettivo di partenza di questo lavoro è stato lo sviluppo e la caratterizzazione di materiali CSPM cementizi, in un'ottica di applicazioni TCHS a media/bassa temperatura per l'accumulo stagionale di calore.

Attraverso l'utilizzo di un algoritmo di SL e la modulazione di tre parametri fondamentali (w/c , s/s_{max} , $a/c\%$) è stato possibile investigare ed ottimizzare le densità energetiche e il costo specifico di accumulo di CSPM cementizi contenenti undici differenti sali idrati come fase attiva dispersa. Per tutti i materiali sintetizzati sono state valutate densità energetica e costo specifico, individuando i materiali LiCl₁₀ e CaCl_{2_1} rispettivamente come le composizioni con la capacità di accumulo migliore (481.97 kJ/kg) e con il costo specifico di accumulo inferiore (2.43 USD/kWh). Inoltre, dall'analisi dei risultati ottenuti è stato possibile individuare LiCl, CaCl₂ e Zn(NO₃)₂ come sali promettenti in combinazione con matrici porose cementizie per lo sviluppo di tecnologie termochimiche efficaci ed economiche.

Successivamente sono state valutate le cinetiche di idratazione di CSPM con stesse composizioni per tutti i sali utilizzati. Le capacità di accumulo di acqua e il tempo di reazione sono stati valutati per tutti i materiali. Si è inoltre investigato il modello cinetico delle reazioni di idratazione, individuando i modelli PSO e Avrami come i più efficienti per descrivere in maniera precisa il comportamento all'idratazione dei CSPM cementizi sintetizzati. Sono state anche valutate le densità 'sciolte' e 'compatte' dei pellets ottenuti da alcune composizioni.

Nella seconda parte del lavoro, sono state valutate le conducibilità termiche e le proprietà meccaniche di PC e CSPM. Per il PC è stato evidenziato l'abbassamento della conducibilità termica e della densità del materiale all'aumentare del rapporto w/c , comportamento promosso dall'agente *anti-settling* introdotto, che riduceva il fenomeno del bleeding. Sono anche state valutate le conducibilità termiche e le densità di CSPM contenenti MgSO₄, CaCl₂ e Mg(NO₃)₂ con e senza additivo a diverse composizioni, ottenendo risultati affidabili e precisi, che non è stato tuttavia possibile correlare alle diverse composizioni.

Le prove meccaniche a flessione e compressione hanno evidenziato le proprietà infragilienti dell'agente *anti-settling* sul cemento. Inoltre, sono stati testati CSPM contenenti MgSO₄, CaCl₂ e MgCl₂, permettendo di valutare l'influenza di questi sali sulle proprietà meccaniche del cemento. Tutti i sali hanno avuto un comportamento differente legato alla chimica del composto; tuttavia, una presenza ridotta di sale (s/s_{max} pari a 0.1) suggerisce un effetto rinforzante.

Infine, osservazioni dei materiali al microscopio ottico e SEM sono state condotte.

L'analisi al microscopio ottico di alcuni CSPM selezionati ha permesso di evidenziare l'influenza di diversi sali sulla struttura cristallina e la morfologia del PC. Inoltre, l'osservazione di materiali PC puri a w/c variabili, con e senza additivo, ha permesso di evidenziare l'incremento della porosità del materiale contenente l'additivo *anti-settling*, porosità incrementata soprattutto per la presenza di macropori.

L'ultima analisi al SEM è stata condotta sui campioni di LiCl₁₀ e CaCl_{2_1}, i CSPM più performanti ottenuti, insieme ad un campione di PC puro. L'osservazione ha permesso di evidenziare le modifiche microstrutturali apportate dai sali al materiale cementizio. In particolare, LiCl₁₀ ha mostrato una microstruttura estremamente caratteristica, che può essere ricondotta alle elevate capacità di accumulo di questo materiale.

Questo lavoro rappresenta dunque un primo e completo screening di molti sali idrati e delle loro proprietà per applicazioni TCHS in CSPM a matrice cementizia. Componenti e composizioni promettenti sono state evidenziate; inoltre, una tecnica di sintesi semplice ed efficiente è stata integrata, e le proprietà modulate attraverso l'utilizzo di tre semplici parametri, dimostrando la possibilità di sviluppare materiali termochimici efficienti ed economici in modo semplice e scalabile, in grado di svolgere un ruolo cruciale per l'efficientamento e la transizione energetica.

Bibliografia

- [1] International Energy Agency (IEA). (2023). *World energy outlook 2023*. Paris: IEA. Disponibile in: <https://www.iea.org>
- [2] Environmental and Energy Study Institute (EESI). (2021). *Climate, environmental, and health impacts of fossil fuels [Fact sheet]*. Washington, DC: EESI. Disponibile in: <https://www.eesi.org>
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2022). *Climate change 2022: Mitigation of climate change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (P. R. Shukla, J. Skea, R. Slade, et al., Eds.)*. Cambridge, UK: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009157926>
- [4] Lazard. (2024). *Levelized cost of energy+, levelized cost of storage, and levelized cost of hydrogen (Version 17.0)*. New York: Lazard. Disponibile in: <https://www.lazard.com>
- [5] International Renewable Energy Agency (IRENA). (2023). *World energy transitions outlook 2023: 1.5°C pathway*. Abu Dhabi: IRENA. Disponibile in: <https://www.irena.org>
- [6] Koohi-Fayegh, S. and Rosen, M.A. (2020) 'A review of energy storage types, applications and recent developments', *Journal of Energy Storage*, 27, p. 101047. doi:10.1016/j.est.2019.101047.
- [7] Hussain, F. et al. (2020) 'Energy Storage Technologies', *Energy for Sustainable Development*, pp. 125–165. doi:10.1016/b978-0-12-814645-3.00006-7.
- [8] Rahman, M.M., Khan, I. and Alameh, K. (2022) 'The role of Energy Storage Technologies for sustainability in developing countries', *Renewable Energy and Sustainability*, pp. 347–376. doi:10.1016/b978-0-323-88668-0.00004-8.
- [9] Cabeza, L.F. and Palomba, V. (2022) 'Introduction to thermal energy storage and technologies definition', *Encyclopedia of Energy Storage*, pp. 329–337. doi:10.1016/b978-0-12-819723-3.00036-6.
- [10] H. Ö. Paksoy (ed.), *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*, 3–22. C 2007 Springer.
- [11] Sarbu, I. and Sebarchievici, C. (2018) 'A comprehensive review of Thermal Energy Storage', *Sustainability*, 10(1), p. 191. doi:10.3390/su10010191.
- [12] Spietz, T. et al. (2025) 'Thermochemical energy storage based on Salt Hydrates: A comprehensive review', *Energies*, 18(10), p. 2643. doi:10.3390/en18102643.
- [13] Puschnigg, S. et al. (2021) 'Techno-economic aspects of increasing primary energy efficiency in industrial branches using thermal energy storage', *Journal of Energy Storage*, 36, p. 102344. doi:10.1016/j.est.2021.102344.
- [14] Balliet, W. et al. (2023) *Technology strategy assessment: Findings from storage innovations 2030 thermal energy storage*, U.S. Department of Energy's Storage Innovations 2030 initiative (DOE/OE-0038, July 2023). doi:10.2172/1998552.

- [15] Aghemo, L. et al. (2023) 'Comparison of key performance indicators of sorbent materials for thermal energy storage with an economic focus', *Energy Storage Materials*, 55, pp. 130–153. doi:10.1016/j.ensm.2022.11.042.
- [16] Lin, J. et al. (2021) 'Applications of low-temperature thermochemical energy storage systems for salt hydrates based on Material Classification: A Review', *Solar Energy*, 214, pp. 149–178. doi:10.1016/j.solener.2020.11.055.
- [17] Gbenou, T., Fopah-Lele, A. and Wang, K. (2021) 'Recent status and prospects on thermochemical heat storage processes and applications', *Entropy*, 23(8), p. 953. doi:10.3390/e23080953.
- [18] Castro Oliveira, M., Iten, M. and Matos, H.A. (2022) 'Review of Thermochemical Technologies for Water and Energy Integration Systems: Energy Storage and recovery', *Sustainability*, 14(12), p. 7506. doi:10.3390/su14127506.
- [19] Bravo, R. et al. (2020) 'Hybrid solar power plant with thermochemical energy storage: A multi-objective operational optimisation', *Energy Conversion and Management*, 205, p. 112421. doi:10.1016/j.enconman.2019.112421.
- [20] Michel, B., Neveu, P. and Mazet, N. (2014) 'Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications', *Energy*, 72, pp. 702–716. doi:10.1016/j.energy.2014.05.097.
- [21] Hauer, A. (2013) *Thermal energy storage, IEA-ETSAP and IRENA© Technology Brief E17*. Available at: <https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2013/IRENA-ETSAP-Tech-Brief-E17-Thermal-Energy-Storage.pdf> (Accessed: 14 July 2025).
- [22] IUPAC. (2019). *Isosteric enthalpy of adsorption*. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*. International Union of Pure and Applied Chemistry
- [23] Salustro, S. et al. (2024) 'Thermal characterization and cost analysis of cement-based composite materials for thermochemical energy storage', *Journal of Energy Storage*, 93, p. 112308. doi:10.1016/j.est.2024.112308.
- [24] Aristov, Yu.I. and Vasiliev, L.L. (2006) 'New composite sorbents of water and ammonia for chemical and adsorption heat pumps', *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 79(6), pp. 1214–1229. doi:10.1007/s10891-006-0225-8.
- [25] Gordeeva, L.G. and Aristov, Yu.I. (2012) 'Composites "salt inside porous matrix" for adsorption heat transformation: A current state-of-the-art and new trends', *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 7(4), pp. 288–302. doi:10.1093/ijlct/cts050.
- [26] Palacios, A. et al. (2022) 'Water sorption-based thermochemical storage materials: A review from material candidates to manufacturing routes', *Frontiers in Thermal Engineering*, 2. doi:10.3389/ftther.2022.1003863.
- [27] Yang, H. et al. (2023) 'Salt hydrate adsorption material-based thermochemical energy storage for Space Heating Application: A Review', *Energies*, 16(6), p. 2875. doi:10.3390/en16062875.
- [28] Lavagna, L. et al. (2020) 'Cementitious composite materials for thermal energy storage applications: A preliminary characterization and theoretical analysis', *Scientific Reports*, 10(1). doi:10.1038/s41598-020-69502-0.
- [29] UNI EN 197-1:2011. *Cemento – Parte 1: Composizione, specificazioni e criteri di conformità per cementi comuni*. Milano: Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI), 2011.

- [30] Lavagna, L. and Nisticò, R. (2022) 'An insight into the chemistry of cement—a review', *Applied Sciences*, 13(1), p. 203. doi:10.3390/app13010203.
- [31] John, E. and Lothenbach, B. (2023) 'Cement hydration mechanisms through time – a review', *Journal of Materials Science*, 58(24), pp. 9805–9833. doi:10.1007/s10853-023-08651-9.
- [32] Ferdiansyah, T. et al. (2025) 'The influence of the water–cement ratio on concrete resistivity: A temperature and saturation dependent analysis using an experimental and predictive approach', *CivilEng*, 6(3), p. 38. doi:10.3390/civileng6030038.
- [33] Lin, J. et al. (2024) 'Impact of water–cement ratio on concrete mechanical performance: Insights into energy evolution and ultrasonic wave velocity', *Materials*, 17(15), p. 3651. doi:10.3390/ma17153651.
- [34] Tracz, T. and Zdeb, T. (2019) 'Effect of hydration and carbonation progress on the porosity and permeability of cement pastes', *Materials*, 12(1), p. 192. doi:10.3390/ma12010192.
- [35] AL-Malkee, F.W. and Ahmed, M.D. (2021) 'Laboratory study on the effect of water-cement ratio on strength characteristics of jet grouting columns', *Journal of Engineering*, 27(12), pp. 33–49. doi:10.31026/j.eng.2021.12.04.
- [36] Cadix, A. and James, S. (2022) 'Cementing additives', *Fluid Chemistry, Drilling and Completion*, pp. 187–254. doi:10.1016/b978-0-12-822721-3.00008-3.
- [37] Wang, Y. et al. (2022) 'Accelerators for normal concrete: A critical review on hydration, microstructure and properties of cement-based materials', *Cement and Concrete Composites*, 134, p. 104762. doi:10.1016/j.cemconcomp.2022.104762.
- [38] Lee, T., Lee, J. and Choi, H. (2020) 'Effects of accelerators and retarders in early strength development of concrete based on low-temperature-cured ordinary Portland and calcium sulfoaluminate cement blends', *Materials*, 13(7), p. 1505. doi:10.3390/ma13071505.
- [39] Picker, A. et al. (2023) 'Influence of polymers on the nucleation of calcium silicate hydrates', *Cement and Concrete Research*, 174, p. 107329. doi:10.1016/j.cemconres.2023.107329.
- [40] UNI EN 934-1:2008. *Additivi per calcestruzzo, malta e malta per iniezione – Parte 1: Requisiti comuni*. Milano: Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI), 2008.
- [41] UNI EN 934-2:2012. *Additivi per calcestruzzo, malta e malta per iniezione – Parte 2: Additivi per calcestruzzo – Definizioni, requisiti, conformità, marcatura ed etichettatura*. Milano: UNI, 2012.
- [42] UNI EN 206:2021. *Calcestruzzo – Specificazione, prestazione, produzione e conformità*. Milano: UNI, 2021.
- [43] UNI 8520-2:2022. *Aggregati per calcestruzzo – Istruzioni complementari per l'applicazione della UNI EN 12620 – Requisiti*. Milano: UNI, 2022.
- [44] Rahjoo, M. et al. (2025) 'Reviewing numerical studies on sensible thermal energy storage in cementitious composites: Report of the RILEM TC 299-tes', *Materials and Structures*, 58(1). doi:10.1617/s11527-024-02548-y.

- [45] Castro, J.R. et al. (2025) 'Innovative refractory concrete for high temperature thermal energy storage', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 285, p. 113506. doi:10.1016/j.solmat.2025.113506.
- [46] Ramón-Álvarez, I. et al. (2023) 'Experimental and computational optimization of eco-friendly mortar blocks for high temperature thermal energy storage of concentrated solar power plants', *Journal of Energy Storage*, 71, p. 108076. doi:10.1016/j.est.2023.108076.
- [47] Salhab, H. et al. (2025) 'Experimental characterization of sustainable cementitious composites: Thermal energy storage with recycled wood aggregates and bio-based phase change materials', *International Journal of Thermophysics*, 46(6). doi:10.1007/s10765-025-03548-y.
- [48] Zanjani, M.M.K. et al. (2024) 'A novel structural and energy cementitious material for nearly-zero energy buildings', *Procedia Structural Integrity*, 64, pp. 1134–1141. doi:10.1016/j.prostr.2024.09.159.
- [49] Beaupere, N. et al. (2024) 'Experimental study of a thermochemical energy storage system operating at low temperature with Ettringite-based materials', *Solar Energy*, 282, p. 112927. doi:10.1016/j.solener.2024.112927.
- [50] Clark, R.-J. and Farid, M. (2021) 'Experimental investigation into the performance of novel SRCL2-based composite material for thermochemical energy storage', *Journal of Energy Storage*, 36, p. 102390. doi:10.1016/j.est.2021.102390.
- [51] Plester, J. (2024) *Weatherwatch: How 'sun queen' mária telkes pioneered solar power*, *The Guardian*. (Accessed: 01 September 2025).
- [52] Telkes, M. (1980) 'Thermal energy storage in salt hydrates', *Solar Energy Materials*, 2(4), pp. 381–393. doi:10.1016/0165-1633(80)90033-7.
- [53] Dixit, P. et al. (2022) 'Salt Hydrate Phase Change Materials: Current State of Art and the road ahead', *Journal of Energy Storage*, 51, p. 104360. doi:10.1016/j.est.2022.104360.
- [54] Li, W. et al. (2022) 'Salt hydrate-based gas-solid thermochemical energy storage: Current progress, challenges, and Perspectives', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 154, p. 111846. doi:10.1016/j.rser.2021.111846.
- [55] N'Tsoukpoe, K.E. et al. (2014) 'A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage', *Applied Energy*, 124, pp. 1–16. doi:10.1016/j.apenergy.2014.02.053.
- [56] Donkers, P.A.J. et al. (2017) 'A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications', *Applied Energy*, 199, pp. 45–68. doi:10.1016/j.apenergy.2017.04.080.
- [57] Richter, M. et al. (2018) 'A systematic screening of salt hydrates as materials for a thermochemical heat transformer', *Thermochimica Acta*, 659, pp. 136–150. doi:10.1016/j.tca.2017.06.011.
- [58] Clark, R.-J. et al. (2022) 'Experimental screening of salt hydrates for thermochemical energy storage for building heating application', *Journal of Energy Storage*, 51, p. 104415. doi:10.1016/j.est.2022.104415.

[59] Kinzer, B. et al. (2025) 'Impact of scaling and design on salt hydrate Thermochemical Energy Storage Performance', *Applied Thermal Engineering*, 272, p. 126160. doi:10.1016/j.applthermaleng.2025.126160.

[60] Mastronardo, E. et al. (2022) 'Organic salt hydrate as a novel paradigm for Thermal Energy Storage', *Energies*, 15(12), p. 4339. doi:10.3390/en15124339.

[61] Li, W., Zeng, M. and Wang, Q. (2020) 'Development and performance investigation of MGSO₄/SRCL₂ composite salt hydrate for mid-low temperature thermochemical heat storage', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 210, p. 110509. doi:10.1016/j.solmat.2020.110509.

[62] Mazur, N. et al. (2024) 'Boosting thermochemical performance of SrBr₂·6H₂O with a secondary salt hydrate', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 268, p. 112748. doi:10.1016/j.solmat.2024.112748.

[63] Zbair, M. et al. (2023) 'Bi-salts composites to enhance the hydration kinetics and heat storage capacity', *Journal of Energy Storage*, 73, p. 108862. doi:10.1016/j.est.2023.108862.

[64] Marias, F. et al. (2011) 'Thermochemical storage: First results of pilot storage system with Moist Air', *Proceedings of the ISES Solar World Congress 2011*, pp. 1–12. doi:10.18086/swc.2011.29.17.

[65] Haynes, W.M. (2014) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th edition. Hoboken: CRC Press.

[66] Yan, T. and Zhang, H. (2022) 'A critical review of salt hydrates as thermochemical sorption heat storage materials: Thermophysical properties and reaction kinetics', *Solar Energy*, 242, pp. 157–183. doi:10.1016/j.solener.2022.07.002.

[67] Ye, Z. et al. (2022) 'Reaction/sorption kinetics of salt hydrates for thermal energy storage', *Journal of Energy Storage*, 56, p. 106122. doi:10.1016/j.est.2022.106122.

[68] Carl Roth GmbH + Co. KG. (2021). *Scheda di sicurezza: Allume di potassio dodecaidrato [Potassium aluminium sulfate dodecahydrate]*. Karlsruhe, Germania

[69] PubChem Database. "Aluminum sulfate octadecahydrate." CID 24850. National Center for Biotechnology Information (NCBI).

[70] Jiang, T.; Zhang, Y.; Zhao, Y.; Sun, W.; Huang, J.; Yang, Y. "Preparation and thermal properties of potassium alum dodecahydrate/expanded graphite composite phase change material." *Energy Storage Science and Technology* 11(2), 2022. doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0518

[71] Li, L. et al. (2023) 'Performance investigation of liCl·h₂O-γ-al₂O₃ composite materials for low-grade heat storage', *RSC Advances*, 13(36), pp. 24944–24954. doi:10.1039/d3ra03835a.

[72] Kanungo S. B., Mishra S. K., "Thermal dehydration characteristics of hydrated salts: A critical review", *Journal of Indian Chemical Society*, Vol. 83 (2006), pp. 1006-1017. doi: 10.5281/zenodo.5830879.

[73] Mondello, A. et al. (2024) 'Advancing thermochemical storage: Synthesis and characterization of cement-based composite materials', *Journal of Physics: Conference Series*, 2766(1), p. 012218. doi:10.1088/1742-6596/2766/1/012218.

[74] Clark, R.-J. and Farid, M. (2021) 'Hydration reaction kinetics of SrCl₂ and SrCl₂-cement composite material for thermochemical energy storage', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 231, p. 111311. doi:10.1016/j.solmat.2021.111311.

[75] Caggiano, A. (2023) 'Energy in construction and building materials', *Materials*, 16(2), p. 504. doi:10.3390/ma16020504.

[76] TEHA Group. (2025). *L'Italia dei data center: Energia, efficienza, sostenibilità per la transizione digitale. Position paper.* Milano: A2A S.p.A. e TEHA Group.

[77] TEHA Group e A2A. *L'Italia dei data center: Energia, efficienza, sostenibilità per la transizione digitale – Comunicato stampa.* 5 settembre 2025, Cernobbio.

[78] BUZZI UNICEM. *Type I cements are obtained by grinding clinker and gypsum, and are available in strength classes of 42.5 R, 52.5 N and 52.5 R.* [s.l.]: Buzzi Unicem, 2025.

[79] Buzzi Unicem. (2025). *Type I 52,5 R – caratteristiche tecniche e impieghi.* Recuperato da Buzzi Unicem Italia: <https://www.buzziunicem.it/-/tipo-i-52-5-1>

[80] Master Builders Solutions. (2023). *Scheda tecnica – MasterMatrix UW 444.* Master Builders Solutions Italia S.p.A. Disponibile in: <https://master-builders-solutions.com/it-it/prodotti/mastermatrix/mastermatrix-uw-444>

[81] Master Builders Solutions. (2023). *Declaration of Performance (DoP) – MasterMatrix UW 444.* Master Builders Solutions Italia S.p.A.

[82] Mittal, H., Al Ailli, A. and Alhassan, S.M. (2020) 'Adsorption isotherm and kinetics of water vapors on novel superporous Hydrogel Composites', *Microporous and Mesoporous Materials*, 299, p. 110106. doi:10.1016/j.micromeso.2020.110106.

[83] Gaeini, M., Shaik, S.A. and Rindt, C.C.M. (2019) 'Characterization of potassium carbonate salt hydrate for Thermochemical Energy Storage in buildings', *Energy and Buildings*, 196, pp. 178–193. doi:10.1016/j.enbuild.2019.05.029.

[84] Fisher, R., Ding, Y. and Sciacovelli, A. (2021) 'Hydration kinetics of K₂CO₃, MgCl₂ and vermiculite-based composites in view of low-temperature thermochemical energy storage', *Journal of Energy Storage*, 38, p. 102561. doi:10.1016/j.est.2021.102561.

[85] Wei, W. et al. (2024) 'Experimental and simulation study of two-stage water adsorption in salt porous composites for advanced thermochemical heat storage', *Chemical Engineering Journal*, 482, p. 149096. doi:10.1016/j.cej.2024.149096.

[86] Ho, Y.S. and McKay, G. (1999) 'Pseudo-second order model for Sorption Processes', *Process Biochemistry*, 34(5), pp. 451–465. doi:10.1016/s0032-9592(98)00112-5.

[87] Khawam, A. and Flanagan, D.R. (2006) 'Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals', *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(35), pp. 17315–17328. doi:10.1021/jp062746a.

[88] ASTM International. (2018). *ASTM D7481-18: Standard test methods for determining loose and tapped bulk densities of powders using a graduated cylinder.* West Conshohocken, PA: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D7481-18>

- [89] Martin, A. et al. (2023) 'Particle size optimization of thermochemical salt hydrates for high energy density thermal storage', *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, 7(2). doi:10.1002/eem2.12544.
- [90] Caggiano, A. et al. (2023) 'Atomistic simulations, meso-scale analyses and experimental validation of thermal properties in ordinary Portland cement and geopolymer pastes', *Computers & Structures*, 285, p. 107068. doi:10.1016/j.compstruc.2023.107068.
- [91] Jiang, Z.-L. et al. (2022) 'Pore structure characterization of cement paste by different experimental methods and its influence on permeability evaluation', *Cement and Concrete Research*, 159, p. 106892. doi:10.1016/j.cemconres.2022.106892.
- [92] Fopah Lele, A. et al. (2015) 'Thermal conductivity measurement of thermochemical storage materials', *Applied Thermal Engineering*, 89, pp. 916–926. doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.06.077.
- [93] Tanashev, Y.Yu., Krainov, A.V. and Aristov, Y.I. (2013) 'Thermal conductivity of composite sorbents "salt in porous matrix" for heat storage and transformation', *Applied Thermal Engineering*, 61(2), pp. 401–407. doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.08.022.
- [94] UNI EN 196-1:2016. *Metodi di prova delle malte per opere murarie – Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche*. Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI), Milano, 2016.
- [95] Zhang, C., Zhao, X., & Wang, F. (2024). Mechanism and performance control methods of sulfate attack on cement-based materials: A review. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 18(2), 345–367.
- [96] Bonen, D., & Stutzman, P. (1992). Magnesium sulfate attack on Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 22(1), 169–180.
- [97] Sutter, L., Van Dam, T., Peterson, K., & Johnston, D. (2008). *The deleterious chemical effects of concentrated deicing solutions on Portland cement concrete. Final Report, South Dakota Department of Transportation*.
- [98] Liu, Z., Liu, C., & Sun, W. (2013). The effect of MgSO₄ on thaumasite formation. *Cement and Concrete Research*, 53, 1–8.
- [99] Yang, J., Zhang, H., & Shi, C. (2020). Insight on the nanoscale chemical degradation mechanism of MgCl₂ on cement paste. *Cement and Concrete Research*, 135, 106–116.
- [100] Cheeseman, C. R., & Page, C. L. (1999). Effects of calcium chloride on the hydration and leaching of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 29(1), 27–33.

RINGRAZIAMENTI:

Giunto alla fine di questa stesura rimango quasi senza parole, e la parte che dovrebbe essere la più semplice risulta la più complicata.

Sarò estremamente breve e conciso.

Ringrazio la mia famiglia, vicina e lontana, il mio cane e i miei amici. Ringrazio Iolanda, Lo, Pe e il doc che ci sono sempre.

Ringrazio in particolare Alessio, senza il quale tutto questo sarebbe stato impossibile, e il prof. Lavagna.

A tutti voi va un 'grazie' dal profondo del mio cuore.